

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Miro TOMAŽIČ

**PREMAZI ZA ZUNANJO UPORABO NA LESU, MODIFICIRANEM Z
DERIVATOM IMIDAZOLA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

**EKSTERIOR COATINGS ON WOOD MODIFIED WITH A
DERIVATIVE OF IMIDAZOL**

DOCTORAL DISSERTATION

Ljubljana, 2006

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, Katedre za patologijo in zaščito lesa in Katedre za mehanske obdelovalne tehnologije, Oddelek za lesarstvo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani
- Laboratoriju za gozdno ekologijo, Gozdarski inštitut Slovenije, Ljubljana
- Laboratorijih LERMAB, Universite Henri Poincare, Faculte des Sciences, Nancy, Francija

Senat Univerze v Ljubljani je na svoji seji dne 8. julija 2004, 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:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Doktorand:

Miro TOMAŽIČ

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dd
DK	UDK 630*829.1:630*813
KG	Modificiran les, DMDHEU, površinski premazi, eksterier, naravno staranje,
AV	TOMAŽIČ, Miro, univ. dipl. inž. lesarstva
SA	PETRIČ Marko (mentor)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2006
IN	PREMAZI ZA ZUNANJO UPORABO NA LESU, MODIFICIRANEM Z DERIVATOM IMIDAZOLA
TD	Doktorska disertacija
OP	XV, 152 str.; 35 pregl.; 88 sl.; 167 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	V zadnjem času se pojavlja čedalje več različnih vrst modificiranega lesa, za katere je v primerjavi z nemodificiranim lesom značilna večja trajnost pri uporabi na prostem. Ena izmed možnosti modifikacije lesa je tudi modifikacija z 1,3-bis(hidroksimetil)-4,5-dihidroksi-2-imidazolidinon-om oziroma z dimetiloldihidroksietilenureo (DMDHEU). V nalogi smo raziskali interakcije devetih različnih lesnih premazov v tekočem stanju z DMDHEU modificiranim lesom rdečega bora (<i>Pinus sylvestris</i> L.) ter lastnosti sistemov modificiran les – utrjen premaz. Ugotovili smo, da ima modificiran les izboljšano dimenzijsko stabilnost ter da je les odporen pred obarvanjem z glivami modrivkami. Premazi modificiran les boljše omakajo ter vanj globlje penetrirajo. Tudi pri naravnem in umetnem pospešenem staranju so se sistemi premaz – modificiran les izkazali boljše kot sistemi premaz – nemodificiran les. Opazili smo manj razpok, manjše luščenje filmov, manjše spremembe barve in sijaja, višjo oprijemnost premazov na modificiranem kot na nemodificiranem les ter povečano odpornost pred modrenjem. Dobljeni rezultati kažejo, da se trajnost premazov podaljša na modificiranem lesu, ki pa ni posledica samo dimenzijske stabilnosti modificiranega lesa in s tem manjših napetosti v filmih premaza med uporabo, temveč še zaradi bistveno boljšega omakanja in penetracije premazov v modificiran les. Prav tako smo ugotovili, da alkidni premazi na osnovi organskih topil izkazujejo ugodnejše lastnosti kot vodni akrilni premazi, še posebej, če so premazi pigmentirani. Tako smo ugotovili, da je DMDHEU modificiran premazan les primeren za uporabo v eksterieru, pri čemer se izkaže mnogo boljše kot naraven, nemodificiran les. Površinsko premazani izdelki iz modificiranega lesa so med izpostavitvijo na prostem trajnejši od izdelkov iz nemodificiranega lesa, zato se bodo intervali obnavljanja lahko podaljšali oz. bo njihovo vzdrževanje manj zahtevno.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dd
DC UDC 630*829.1:630*813
CX Modified wood, DMDHEU, surface coatings, exterior, natural weathering
AU TOMAŽIČ, Miro
AA PETRIČ, Marko (supervisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2006
TI EXTERIOR COATINGS ON WOOD MODIFIED WITH A DERIVATIVE OF IMIDAZOL
DT Doctoral Dissertation
NO XV, 152 p.; 35 tab.; 88 fig.; 167 rf.
LA sl
AL sl/en
AB In the past decades several types of modified wood appeared on the market. Modified wood has enhanced durability and dimensional stability and it is primarily intended for use in exterior. One possibility for modification of wood is modification with a water-soluble resin 1,3-bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinone, normally known as dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU). In this thesis we investigated interactions between different coatings in a liquid state with DMDHEU modified and unmodified Scotch pine wood (*Pinus sylvestris* L.) and properties of the systems modified wood – dried coatings. Nine different waterborne acrylic and solventborne alkyd coatings were used. We found out that the DMDHEU modified wood has improved dimensional stability and that it is resistant against blue stain fungi. Wetting of the modified wood with the testing coatings was significantly improved in comparison with wetting of unmodified wood. Penetration of the coatings into modified wood was deeper. Increased performance of coatings on modified wood after natural and artificial accelerated weathering was exhibited as well. There was less cracking, flaking, changes of colour and glosses were lower, and adhesion of coatings was better so as resistance of coatings against blue stain fungi. Our results showed that the reason for improved performance of the coatings on modified wood does not originate only in higher dimensional stability of the substrate, as commonly suggested in the literature, but also in enhanced interactions (wetting and penetration) between the liquid coatings and the modified wood. We found out also that there are differences between the coating characteristics. Alkyd coatings exhibited better properties and performance than the acrylic ones. The main conclusion of our research is that the DMDHEU modified wood is suitable for use in exterior and coatings on it show better performance. Products made of coated DMDHEU modified wood are in more durable than that of unmodified wood and their maintenance will be less demanding.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key Words Documentation (KWD).....	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic.....	IX
Kazalo slik	XI
Okrajšave in simboli	XV
1 UVOD.....	1
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 MODIFIKACIJA LESA Z DMDHEU	3
2.1.1 Osnovni princip kemične modifikacije lesa	3
2.1.2 Derivat imidazola - DMDHEU	3
2.1.3 Parametri modifikacije lesa z DMDHEU.....	5
2.1.3.1 Katalizator	5
2.1.3.2 Temperatura modifikacije	6
2.1.3.3 Čas modifikacije	6
2.1.3.4 Drevesna vrsta	6
2.1.3.5 Proces modifikacije.....	6
2.2 VPLIV UV SVETLOBE NA NEMODIFICIRAN LES IN NA LES MODIFICIRAN Z DMDHEU	7
2.3 LASTNOSTI PREMAZOV ZA LES	9
2.3.1 Lastnosti sistema "les – premaz v tekočem stanju"	9
2.3.1.1 Penetracija premazov v les	9
2.3.1.2 Omočenje površine lesa	13
2.3.2 Lastnosti sistemov "les – utrjen premaz"	15
2.3.2.1 Oprijemnost.....	16
2.3.2.2 Permeabilnost sistema »substrat-premaz«	17
2.3.2.3 Zaščita lesa in premaza pred poškodbami zaradi UV sevanja	18
2.3.2.4 Vpliv gliv modrivk na sistem "les – premaz".....	21
2.4 KRATEK PREGLED TEORETSKIH OSNOV UPORABLJENIH METOD ZA ANALIZO PREMAZANEGA LESA	22
2.4.1 Spektrofotometrična metoda za vrednotenje barve lesa v CIE-L*a*b sistemu	24
2.4.2 Nihajna spektroskopija (FTIR)	26
3 MATERIAL IN METODE	28
3.1 MATERIAL	28
3.1.1 Priprava lesnih vzorcev	28
3.1.1.1 Modifikacija lesnih vzorcev	28
3.1.2 Uporabljeni premazi za zunanjo uporabo	28
3.1.2.1 Sestava premazov	29
3.1.2.1.1 ICP - Internal Comparison Product alkyd stain	29
3.1.2.1.2 Poltransparenten rjav pigmentiran alkidni premaz	29
3.1.2.1.3 Poltransparenten rjav pigmentiran akrilni premaz	29

3.1.2.1.4	Prekrivni pigmentiran bel alkidni premaz	30
3.1.2.1.5	Prekrivni pigmentiran bel akrilni premaz	30
3.1.2.1.6	Transparenten nepigmentiran alkidni premaz brez fotostabilizatorjev ..	30
3.1.2.1.7	Transparenten nepigmentiran akrilni premaz brez fotostabilizatorjev ...	31
3.1.2.1.8	Transparenten nepigmentiran alkidni premaz s fotostabilizatorji	31
3.1.2.1.9	Transparenten nepigmentiran akrilni premaz s fotostabilizatorji	31
3.2	METODE	32
3.2.1	Proučevanje lastnosti premazov v tekočem stanju	32
3.2.1.1	Določanje viskoznosti	32
3.2.1.2	Določanje suhe snovi	32
3.2.1.3	Gostota	33
3.2.1.4	Površinska napetost	33
3.2.2	Proučevanje nekaterih lastnosti DMDHEU modificiranega lesa rdečega bora	33
3.2.2.1	Izpiranje iz DMDHEU modificiranega lesa	33
3.2.2.2	Določanje ravnovesne vlažnosti in dimenzijske stabilnosti	34
3.2.2.3	Ugotavljanje modula elastičnosti	36
3.2.3	Proučevanje lastnosti sistema (DMDHEU modificiran les rdečega bora – premaz v tekočem stanju)	37
3.2.3.1	Določanje kontaktnega kota	37
3.2.3.2	Določanje penetracije	38
3.2.4	Preiskave lastnosti sistema (z DMDHEU modificiran les rdečega bora – utrjen površinski premaz)	39
3.2.4.1	Določanje oprijemnosti	39
3.2.4.2	Določanje prepustnosti za vodno paro	40
3.2.4.3	Določanje prepustnosti za tekočo vodo	41
3.2.4.4	Določanje odpornosti sistema proti glivam modrivkam	41
3.2.4.4.1	Ugotavljanje odpornosti sistema proti glivam modrivkam po standardu SIST EN 152	42
3.2.4.4.2	Obrnjena metoda za ugotavljanje odpornosti proti glivam modrivkam ..	43
3.2.4.5	Določanje odpornosti sistema proti UV sevanju	44
3.2.4.6	Merjenje barve	45
3.2.4.7	Merjenje sijaja	45
3.2.5	Ugotavljanje odpornosti sistema (z DMDHEU modificiran les rdečega bora – površinski premaz) proti naravnemu in umetno pospešenemu staranju	45
3.2.5.1	Naravno staranje	45
3.2.5.2	Vremenski pogoji v Ljubljani in Ratečah	48
3.2.5.3	Umetno pospešeno staranje	52
3.3	STATISTIČNA ANALIZA PODATKOV	52
4	REZULTATI	54
4.1	LASTNOSTI PREMAZOV V TEKOČEM STANJU	54
4.1.1	Viskoznost	54
4.1.2	Delež suhe snovi	54
4.1.3	Gostota	55
4.1.4	Površinska napetost premazov	55
4.2	LASTNOSTI UTRJENIH PREMAZOV	56
4.2.1	Nihajni spektri	56
4.3	LASTNOSTI DMDHEU MODIFICIRANEGA LESA RDEČEGA BORA	60

4.3.1	Izpiranje reagenta DMDHEU iz modificiranega lesa.....	60
4.3.2	Ravnovesna vlažnost in dimenzijska stabilnost	61
4.3.2.1	Ravnovesna vlažnost DMDHEU modificiranega lesa.....	61
4.3.2.2	Dimenzijska stabilnost	63
4.3.3	Modul elastičnosti DMDHEU modificiranega lesa.....	65
4.4	LASTNOSTI SISTEMA DMDHEU MODIFICIRAN LES – POVRŠINSKI PREMAZ V TEKOČEM STANJU	67
4.4.1	Kontaktne kot.....	67
4.4.2	Penetracija	69
4.5	LASTNOSTI SISTEMA Z DMDHEU MODIFICIRAN LES – UTRJEN POVRŠINSKI PREMAZ	78
4.5.1	Mokri nanos in debelina suhega filma	78
4.5.2	Oprijemnost	79
4.5.3	Določanje prepustnosti za vodno paro	80
4.5.4	Določanje prepustnosti za tekočo vodo	82
4.5.5	Odpornost sistema proti glivam modrivkam	84
4.5.6	Vpliv UV sevanja na sistem DMDHEU modificiran rdeči bor – utrjen površinski premaz	89
4.6	VPLIV NARAVNEGA STARANJA NA SISTEM DMDHEU MODIFICIRAN LES – UTRJEN POVRŠINSKI PREMAZ	101
4.6.1	Naravno staranje	101
4.6.1.1	Sprememba barve po naravnem staranju	101
4.6.1.2	Sprememba sijaja.....	105
4.6.1.3	Oprijemnost.....	107
4.6.1.4	Ocene kvalitete površin sistemov po naravnem staranju	110
4.6.2	Vplivi umetno pospešenega staranja (UPS)	114
4.6.2.1	Barva	114
4.6.2.2	Sijaj	116
4.6.2.3	Oprijemnost	117
4.6.2.4	Ocene kvalitete površin po UPS.....	118
5	RAZPRAVA IN SKLEPI.....	122
5.1	LASTNOSTI PREMAZOV V TEKOČEM STANJU.....	122
5.2	LASTNOSTI DMDHEU MODIFICIRANEGA LESA	123
5.3	LASTNOSTI DMDHEU MODIFICIRAN LES – PREMAZ V TEKOČEM STANJU	125
5.3.1	Kontaktne kot.....	125
5.3.2	Penetracija	127
5.4	LASTNOSTI SISTEMOV DMDHEU MODIFICIRAN LES – UTRJEN PREMAZ.....	127
5.4.1	Prepustnost za vodno paro in tekočo vodo.....	127
5.4.2	Oprijemnost	129
5.4.3	Odpornost proti glivam modrivkam	129
5.4.4	Odpornost sistema proti UV sevanju	130
5.4.5	Odpornost sistemov proti naravnemu in umetno pospešenemu staranju	132
5.4.5.1	Sprememba barve	132
5.4.5.2	Sprememba sijaja.....	133
5.4.5.3	Pojav napak zaradi staranja	133
5.5	SKLEPI	136

6	POVZETEK	138
7	SUMMARY	140
8	VIRI	142
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Nekateri fizikalni in kemijski lastnosti DMDHEU (Zydex, 2002).....	4
Preglednica 2: Pregled najbolj pomembnih vplivov vremena na premazan les	15
Preglednica 3: Trakovi v nihajnih (FTIR) spektrih lesa.....	27
Preglednica 4: Določanje vlažnosti in krčenja lesa pri različnih klimatskih pogojih	34
Preglednica 5: Ocenjevanje oprijemnosti	40
Preglednica 6: Sistemi, ki smo jih testirali po posamezni metodi (X označuje, kako smo sistem testirali: po SIST EN 152 ali obrnjeni metodi in staran ali nestaran).....	43
Preglednica 7: Klimatski podatki za Rateče in Ljubljano med 14.04.04 in 13.04.05	51
Preglednica 8: Ciklus naprave za umetno pospešeno staranje (UPS) na Biotehniški fakulteti v Ljubljani.....	52
Preglednica 9: Povprečne vrednosti viskoznosti premazov	54
Preglednica 10: Povprečne vrednosti deleža suhe snovi premazov	55
Preglednica 11: Povprečne vrednosti gostote premazov	55
Preglednica 12: Povprečne vrednosti površinske napetosti premazov.....	56
Preglednica 13: Statistično značilne razlike (oznaka X, ki kaže homogenost med skupinami, ne sme biti v isti koloni) elastičnih modulov, določene po Duncanu (pri 95,0 % intervalu zaupanja).....	66
Preglednica 14: Statistično značilne razlike (oznaka X, ki kaže homogenost med skupinami, ne sme biti v isti koloni) kontaktnih kotov, določene po Duncanu (pri 95,0 % intervalu zaupanja).....	68
Preglednica 15: Globina penetracije premazov v substrata.....	70
Preglednica 16: Korelacijski koeficienti med penetracijo, gostoto, kontaktnim kotom, površinsko napetostjo, suho snovjo in viskoznostjo premazov na obeh substratih	77
Preglednica 17: Povprečni mokri nanos in število plasti nanosov premazov na posamezen substrat.....	78
Preglednica 18: Debelina filma posameznega sistema.....	79
Preglednica 19: Absorpcija in desorpcija vodne pare pri sistemih na nemodificiranem lesu ..	81
Preglednica 20: Absorpcija in desorpcija vodne pare sistemih na DMDHEU modificiranem lesu.....	82
Preglednica 21: Absorpcija vode v 72 urah.....	83
Preglednica 22: Stopnje pomodrelosti vzorcev po 6 tedenski izpostavitvi glivam modrivkam po obrnjeni metodi pred umetno pospešenim staranjem	84
Preglednica 23: Stopnje pomodrelosti 6 tedenske izpostavitve umetno pospešeno staranih vzorcev glivam modrivkam po obrnjeni metodi in po standardu EN 152.....	86
Preglednica 24: Sprememba barve sistemov po 225 urah sevanja z UV svetlobo	101
Preglednica 25: Sprememba barve sistemov po izpostavitvi naravnemu staranju v Ljubljani	103
Preglednica 26: Sprememba barve sistemov po izpostavitvi naravnemu staranju v Ratečah	105
Preglednica 27: Sijaj pred naravnim staranjem v Ljubljani in po njem ter sprememba sijaja zaradi staranja.....	106
Preglednica 28: Sijaj pred naravnim staranjem v Ratečah in po njem ter sprememba sijaja zaradi staranja.....	107
Preglednica 29: Sestava ocene luščenja (ISO 4628/5, 1982)	47
Preglednica 30: Sestava ocene razpok (ISO 4628/4, 1982).....	48

Preglednica 31: Ocene kvalitete površin sistemov po naravnem staranju v Ljubljani	111
Preglednica 32: Ocene kvalitete površin sistemov po naravnem staranju v Ratečah	113
Preglednica 33: Sprememba barve sistemov po umetno pospešenem staranju.	115
Preglednica 34: Sijaj pred UPS in po njem	116
Preglednica 35: Ocene kvalitete površin sistemov po UPS.....	120

KAZALO SLIK

str.

Slika 1: Dimetiloldihidroksietilenurea (DMDHEU) (Voncina in sod., 2002).....	4
Slika 2: Imidazol (BioSite, 2006)	4
Slika 3: Ravnotežne reakcije N-metilolnih skupin s hidroksilnimi skupinami celuloze in med seboj, sproščanje formaldehida in reakcije z -NH skupinami (Petersen, 1985; Voncina in sod., 2002).	5
Slika 4: Prikaz fotodegradacije fenolne skupine lignina (#Grelir in sod., 2000).....	8
Slika 5: Shematska predstavitev penetracije premaza na radialnem prerezu v lesu iglavcev (De Meijer in sod., 1998)	10
Slika 6: Dvig tekočine v kapilari (#Berovič, 2005)	12
Slika 7: Kontaktni kot 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)	13
Slika 8: Shematski prikaz fotooksidacije polimera (P = polimer) (Valet, 1997).....	19
Slika 9: Shematska prikaz fotooksidacije polimera ter možni načini za preprečitev le-te (Ch = kromofor, P = polimer) (Valet, 1997, str. 18).....	20
Slika 10: Planckova enačba kaže energijo fotona v odvisnosti od valovne dolžine	23
Slika 11: Možni dogodki pri prehodu svetlobe skozi polprepustno snov (Gunde, 2001, str. 22) (objavljeno s prijaznim dovoljenjem dr. Marte Klanjek Gunde, Kemijski inštitut, Ljubljana).....	23
Slika 12: CIEL*a*b* barvni prostor (#Altana Chemie, 2006)	25
Slika 13: Priprava vzporednih vzorcev	36
Slika 14: Krivulja zamiranja dušenega nihanja (Muršič, 1991)	37
Slika 15: Parametri kapljice za izračun kontaktnega kota (Bogner, 1990; Liptáková in Kúdela, 2002).....	38
Slika 16: Priprava za izvajanje potapljanja vzorcev v premaz	39
Slika 17: Spekter žarnice ULTRA-VITALUX 300W (Osram, 2002) (objavljeno s prijaznim dovoljenjem podjetja PM-AB Osram, Dunaj, Avstrija).....	45
Slika 18: Pripravljen vzorec za izpostavitve naravnemu staranju	46
Slika 19: Izpostavitve vzorcev v Ratečah po standardu ISO/DIS 2810 (1997).	47
Slika 20: Povprečna dnevna relativna zračna vlažnost v Ratečah (rel_vlagaR) in v Ljubljani (rel_vlagaL)	49
Slika 21: Povprečna dnevna temperatura v Ratečah (tem_povR) in v Ljubljani (tem_povL) ..	49
Slika 22: Povprečna dnevna ravnovesna lesna vlažnost, ki jo pogojujeta klime v Ratečah (emcR) in v Ljubljani (emcL)	50
Slika 23: Sončno sevanje na posamezen dan v Ratečah in Ljubljani	51
Slika 24: Nihajni spektri premazov 3 (spekter a), 5 (spekter b), 7 (spekter c) in 9 (spekter d) ..	57
Slika 25: Nihajni spekter akrilne smole (Baker in sod., 1989)	57
Slika 26: Nihajni spektri premazov 1 (spekter a), 6 (spekter b) in 8 (spekter c)	58
Slika 27: Nihajni spekter premaza 2 (spekter a) in 4 (spekter b).....	59
Slika 28: Nihajni spekter alkidne smole (Harrick, 2006)	59
Slika 29: Ravnovesna vlažnost z DMDHEU modificiranega lesa (D) in lesa rdečega bora (C) pri različnih relativnih zračnih vlažnostih (33 %, 44 %, 65 %, 88 %) in izotermnih pogojih ter maksimalna vlažnost substrata (Cvak, Dvak).....	61

Slika 30: Nihajni spekter DMDHEU (spekter a), spekter z DMDHEU modificiranega lesa (spekter b) in nemodificiranega lesa (spekter c)	62
Slika 31: Absorpcija vodne pare DMDHEU modificiranega lesa (D) in lesa rdečega bora (C) od absolutno suhega stanja do vzpostavitve konstantne mase v klimi s temperaturo 23 °C in relativni zračni vlažnosti 88 %	63
Slika 32: Protikrčitvena učinkovitost z DMDHEU modificiranega lesa v radialni smeri od različnih relativnih zračnih vlažnosti do absolutno suhega stanja	64
Slika 33: Protikrčitvena učinkovitost z DMDHEU modificiranega lesa v tangencialni smeri od različnih relativnih zračnih vlažnosti do absolutno suhega stanja	65
Slika 34: Elastični modul za DMDHEU modificiran les (D) ter za les rdečega bora (C)	66
Slika 35: Kontaktni koti posameznih premazov (1, 3, 4, 7, 9) in vode (0) na z DMDHEU modificiranim lesu (D) in nemodificiranim lesu rdečega bora (C) izmerjeni po eni sekundi od nanosa	67
Slika 36: Relativna vrednost premera kapljice (premer) in višine kapljice vode (višina) na DMDHEU modificiranim lesu (D) in lesu rdečega bora (C) v odvisnosti od časa	69
Slika 37: Globina penetracije premaza 1 v nemodificiran les	70
Slika 38: Globina penetracije premaza 1 v DMDHEU modificiran les	70
Slika 39: Globina penetracije premaza 2 v nemodificiran les	71
Slika 40: Globina penetracije premaza 2 v DMDHEU modificiran les	71
Slika 41: Globina penetracije premaza 3 v nemodificiran les	72
Slika 42: Globina penetracije premaza 3 v DMDHEU modificiran les	72
Slika 43: Globina penetracije premaza 4 v nemodificiran les	72
Slika 44: Globina penetracije premaza 4 v DMDHEU modificiran les	72
Slika 45: Globina penetracije premaza 5 v nemodificiran les	73
Slika 46: Globina penetracije premaza 5 v DMDHEU modificiran les	73
Slika 47: Globina penetracije premaza 6 v nemodificiran les	74
Slika 48: Globina penetracije premaza 6 v DMDHEU modificiran les	74
Slika 49: Globina penetracije premaza 7 v nemodificiran les	74
Slika 50: Globina penetracije premaza 7 v DMDHEU modificiran les	74
Slika 51: Globina penetracije premaza 8 v nemodificiran les	75
Slika 52: Globina penetracije premaza 8 v DMDHEU modificiran les	75
Slika 53: Globina penetracije premaza 9 v nemodificiran les	76
Slika 54: Globina penetracije premaza 9 v DMDHEU modificiran les	76
Slika 55: Oprijemnost premazov (1-9) na z DMDHEU modificiranim (D) in nemodificiranim (C) lesu	80
Slika 56: Razlika v pomodrelosti površine lesa rdečega bora in z DMDHEU modificiranega rdečega bora po standardu SIST EN 152-2 (1996)	85
Slika 57: Prodor hif gliv modrivk (smer puščice) v starane vzorce rdečega bora in DMDHEU modificiranega lesa – metoda po SIST EN 152 (1996)	87
Slika 58: Prodor hif gliv modrivk (smer puščice) v nestarane in starane vzorce rdečega bora ter v starane vzorce DMDHEU modificiranega lesa (obrnjena metoda)	88
Slika 59: Rast hif po površini premaza in prodor preko mehurja v substrat	89
Slika 60: Vdor hif skozi mehurček premaza v les rdečega bora	89
Slika 61: Razvoj hif gliv modrivk pod filmom premaza	89
Slika 62: Rast hif pod površino filma premaza in povzročanje mehurjev le- tega	89
Slika 63: Nihajni spekter DMDHEU modificiranega lesa pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter a) in po njej (spekter b) ter spekter DMDHEU (spekter c)	90

Slika 64: Nihajni spektri DMDHEU modificiranega lesa pred izpostavitvijo (spekter b) in po (spekter d) ter spekter lesa rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter a) in po njej (spekter c) v območju 1815 cm ⁻¹ do 1100 cm ⁻¹	91
Slika 65: Nihajni spekter premaza 1 (spekter a) ter spekter sistema premaz 1 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 1 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e) ..	92
Slika 66: Nihajni spekter premaza 2 (spekter a) ter spekter sistema premaz 2 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 2 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e) ..	93
Slika 67: Nihajni spekter premaza 3 (spekter a) ter spekter sistema premaz 3 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 3 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e) ..	94
Slika 68: Nihajni spekter premaza 4 (spekter a) ter spekter sistema premaz 4 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 4 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e) ..	95
Slika 69: Nihajni spekter premaza 5 (spekter a) ter spekter sistema premaz 5 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 5 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e) ..	96
Slika 70: Nihajni spekter premaza 6 (spekter a) ter spekter sistema premaz 6 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 6 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e) ..	97
Slika 71: Nihajni spekter premaza 7 (spekter a) ter spekter sistema premaz 7 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 7 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e) ..	98
Slika 72: Nihajni spekter premaza 8 (spekter a) ter spekter sistema premaz 8 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 8 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e) ..	99
Slika 73: Nihajni spekter premaza 9 (spekter a) ter spekter sistema premaz 9 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 9 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e) ..	100
Slika 74: Barva in sprememba barve nemodificiranega lesa (C) in DMDHEU modificiranega lesa (D) pred naravnim staranjem v Ljubljani in po njem	102
Slika 75: Barva in sprememba barve nemodificiranega lesa (C) in DMDHEU modificiranega lesa (D) pred naravnim staranjem v Ratečah in po njem	104
Slika 76: Oprijemnost premazov (1-9) na DMDHEU modificiranem (D) in nemodificiranem (C) lesu po naravnem staranju v Ljubljani	108
Slika 77: Oprijemnost premazov (1-9) na DMDHEU modificiranem (D) in nemodificiranem (C) lesu po naravnem staranju v Ratečah	109
Slika 78: Sistem »nemodificiran les – premaz 7« pred (1) naravnim staranjem v Ljubljani in po njem (2)	110
Slika 79: DMDHEU modificiran les po naravnem staranju v Ljubljani (razpoke 4(S4))	112
Slika 80: Nemodificiran les po naravnem staranju v Ljubljani (razpoke 5(S4))	112
Slika 81: Sistem »nemodificiran les – premaz 5« po naravnem staranju v Ljubljani (plesni, ocena 2)	114
Slika 82: Povprečna oprijemnost premazov po umetno pospešenem staranju	117
Slika 83: Sistem »nemodificiran les – premaz 7« po UPS (luščenje 5(S5)b)	118
Slika 84: DMDHEU modificiran les po UPS (razpoke 3(S3))	119

Slika 85: Nemodificiran les po UPS (razpoke 3(S3))	119
Slika 86: Sistem »nemodificiran les – premaz 3« po UPS (mehurjenje 1(S3) ter smola)	121
Slika 87: Dendrogram (evklidska razdalja)	122
Slika 88: Nihajni spekter DMDHEU modificiranega lesa pred obsevanjem z UV svetlobo (spekter b) in po njej (spekter a) in spekter DMDHEU (spekter c)	124
Slika 89: Kondenzacija prostih N-metilolnih skupin s hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov	125

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

DMDHEU	1,3-bis(hidroksimetil)-4,5-dihidroksi-2-imidazolidinon ali dimetilol-dihidroksietilenurea
MgCl₂×6H₂O	Magnezijev klorid
ZnSO₄×7H₂O	Cinkov sulfat
NaNO₂	Natrijev nitrit
K₂CO₃×2H₂O	Kalijev karbonat
UPS	Umetno pospešeno staranje
ASE %	Protikrčitvena učinkovitost
ICP	Premaz, ki mu je sestava točno določena v standardu SIST EN 927 – 3 (2001)
#	Oznaka dodana pri slikah pomeni, da smo prosili za dovoljenje za objavo, vendar negativnega odgovora nismo prejeli

1 UVOD

Les je med uporabo ves čas izpostavljen degradacijskim procesom, ki so okoljske, kemijske ali biotične narave. Stopnja degradacije je odvisna od okolja, v katerem se (lesni) izdelek nahaja. Čeprav les staranje zelo dobro prenaša, ga kar nekaj abiotičnih faktorjev narave pomembno ogroža. Ti dejavniki so vlažnost, temperatura, sončna svetloba (UV žarki) in onesnažen zrak.

Les je higroskopen material, kar pomeni, da glede na klimatske razmere, v katerih se nahaja, sprejema ali oddaja vodo. To povzroča njegove dimenzijske spremembe. Zaradi vlažnostnega gradienta in anizotropne narave lesa, prihaja pri procesih sušenja in navlaževanja do napetosti, ki ob prekoračitvi trdnosti lesa povzročajo nastanek razpok in distorzij.

Za zaščito lesa, ki je izpostavljen zunanjim vplivom oziroma abiotičnim dejavnikom razkroja, največkrat uporabljamo površinske premaze, ki imajo zaščitno in dekorativno funkcijo. Ena izmed najpomembnejših lastnosti premaza za zunanjo uporabo je zaščita lesa pred navlaževanjem, ki vodi k dimenzijski nestabilnosti lesa, napetostim v lesu, napetostim na stiku med premazom in lesom ter napetostim v samem filmu. Navlaževanje lahko povzroči pikanje in luščenje premaza, ki zaradi tega izgubi svojo zaščitno funkcijo.

Trajnost površinskega sistema (les – premaz) bi lahko povečali, če bi substrat (les) dimenzijsko stabilizirali oziroma zmanjšali njegovo krčenje in nabrekanje. Dimenzijsko stabilnost lesa lahko povečamo s toplotno ali kemično modifikacijo lesa. Proces kemične modifikacije lesa pomeni tvorjenje kovalentnih vezi med funkcionalnimi (predvsem hidroksilnimi) skupinami lesa in kemijskimi reagenti. Rezultata sta izboljšanje dimenzijske stabilnosti in trajnosti lesa. Na tem področju je bilo narejenih veliko raziskav z različnimi kemikalijami. Precej kemikalij za modifikacijo lesa je dobro poznanih z drugih področij (npr. v tekstilni industriji). Ena izmed snovi je vodotopna smola 1,3-bis(hidroksimetil)-4,5-dihidroksi-2-imidazolidinon, bolj znana kot dimetilol-dihidroksietilenurea (DMDHEU). V tekstilni industriji se uporablja že več kot trideset let za zamreženje celuloze v bombažu.

Z DMDHEU modificiran les je dokaj nov material. Do sedaj so raziskovali večinoma njegove sorpcijske in dimenzijske lastnosti. Veliko raziskav pa trenutno poteka o odpornosti tega materiala proti biotičnim dejavnikom. Po podatkih iz literature (Yusuf in sod., 1995) je z DMDHEU modificiran les delno odporen proti razgradnji zaradi delovanja UV svetlobe. Kljub temu bo modificiran les še vedno potrebno zaščititi, vendar bomo zaradi izboljšane substrata imeli veliko več možnosti za uporabo najrazličnejših površinskih premazov, predvsem v dekorativne namene.

V okviru doktorske naloge bomo preverili že objavljene podatke iz literature o dimenzijski stabilnosti, sorpcijskih lastnostih, prosti površinski energiji in odpornosti proti glivam modrikam. Obstoječe podatke bomo dodatno osvetlili in dodali nova spoznanja o lesu, modificiranem z DMDHEU.

Preverili bomo tudi, kako se na modificiranem lesu obnašajo površinski premazi v primerjavi s premazi na nemodificiranih podlagah. Prav tako se postavlja vprašanje, ali so obstoječi komercialni premazi (lazure, lak-lazure, laki) primerni za modificiran les, ali pa bi bila potrebna njihova prilagoditev. Po nam znanih podatkih iz literature ni znano, kako spremenjena površinska energija substrata vpliva na penetracijo premazov ter posledično na njihovo oprijemnost. Tudi ni znano, kako poteka fotodegradacija in kakšna je barvna stabilnost z DMDHEU modificiranega lesa, še posebej pa sistemov modificiran les - premazi.

O lastnosti sistema modificiran les - površinski premaz je na splošno zelo malo objav (Xie in sod., 2005). Prve raziskave so pokazale, da so taki sistemi proti naravnemu staranju bolj obstojni kot klasični sistemi na nemodificiranem lesu. Vzrok za boljšo odpornost je najverjetneje spremenjen substrat. Predvideva se, da je ključnega pomena izboljšana dimenzijska stabilnost le-tega, vendar to ni dokazano.

2 PREGLED OBJAV

2.1 MODIFIKACIJA LESA Z DMDHEU

V zadnjih desetletjih so v Evropi za izdelavo oken, vrat, fasadnih elementov, ograj in podobnih izdelkov pogosto uporabljali tropski les, ki ima zelo dobre trajnostne lastnosti in kvaliteto (malo grč, brez razpok...). Masovno krčenje tropskih gozdov pa je privedlo do iskanja novih rešitev in ponovne uporabe domačih drevesnih vrst (smreka, bor, macesen). Glavna omejitev pri uporabi teh vrst lesa je njihova nizka naravna trajnost ter dimenzijska nestabilnost. Z modifikacijo domačih vrst lesa je mogoče njihove lastnosti izboljšati tako, da so primerljive tropskemu lesu.

2.1.1 Osnovni princip kemične modifikacije lesa

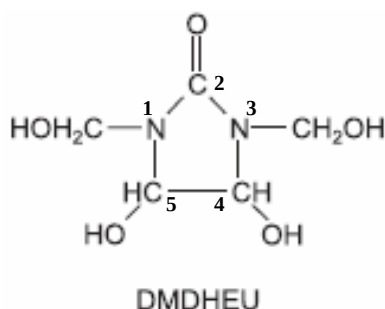
Najpomembnejši naravni polimeri v lesu so celuloza, hemiceluloze in lignin. S spremembo kemične sestave lesnih polimerov je možno vplivati na lastnosti lesa kot so trajnost, dimenzijska stabilnost, trdota ter odpornost proti UV degradaciji (Militz in sod., 1997). Najbolj reaktivna mesta teh polimerov so hidroksilne skupine.

Kemična modifikacija lesa večinoma temelji na reakcijah med hidroksilnimi skupinami holoceluloze in lignina z ustreznimi kemikalijami. Odvisno od tipa vezi, ki nastane med hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov in reagentom ter od vrste reagenta, lahko modifikacijo lesa razvrstimo različne tipe: etrenje, acetiliranje, estrenje, sililiranje ter kombinacije le teh (Militz in sod., 1997; Chang in Chang, 2001).

2.1.2 Derivat imidazola - DMDHEU

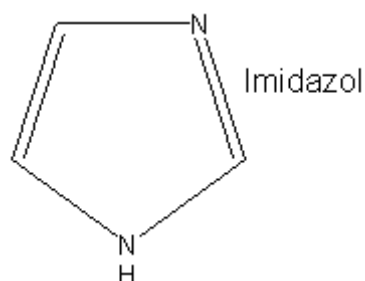
Ena izmed kemikalij, ki se uporablja za modifikacijo lesa, je tudi vodotopna smola 1,3-bis(hidroksimetil)-4,5-dihidroksi-2-imidazolidinon, bolj znan kot dimetiloldihidroksi-etilenurea (DMDHEU) (slika 1). Molekula DMDHEU je derivat imidazola (slika 2).

DMDHEU se v vodi raztaplja v različnih koncentracijah, kar omogoča doseganje različnih viskoznosti pripravljene raztopine. Molekula tudi dobro penetrira v celične stene lesa (Krause in sod., 2003). Nekatere fizikalne in kemijske lastnosti DMDHEU so prikazane v preglednici 1.



Slika 1: Dimetiloldihidroksietilenurea (DMDHEU) (Voncina in sod., 2002).

Figure 1: Dimethyloldihydroxyethyleneurea (Voncina et al., 2002)



Slika 2: Imidazol (BioSite, 2006)

Figure 2: Imidazol (Biosite, 2006)

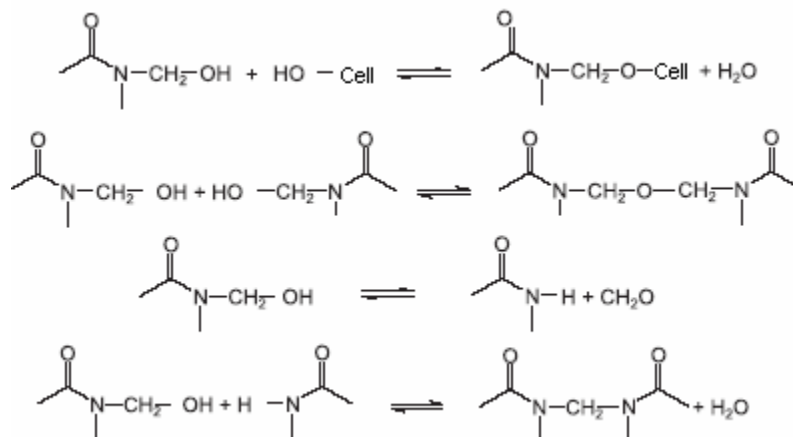
Preglednica 1: Nekatere fizikalne in kemijske lastnosti DMDHEU (Zydex, 2002)

Table 1: Some physical and chemical properties of DMDHEU (Zydex, 2002)

Agregatno stanje pri sobni temperaturi	Tekočina
Izgled in barva	Transparentna, rumenkasta
Vonj	Oster
Vrelišče	> 70 °C
Eksplozivnost	Ni eksplozivna
Topnost v vodi	Topna v vseh razmerjih
Gostota	1,2 – 1,3 g/mL
Vrednost pH (pri 50 g/L, 30 °C)	5

N-metilolni skupini na mestih 1 in 3 lahko reagirata s hidroksilnimi skupinami lesa, pri čemer nastanejo etrske vezi (Krause in sod., 2003) (slika 3). Reakcija DMDHEU s celulozo je predstavljena v prvi vrstici slike 3. Do zamreženja pride med celulozo in N-metilolnimi skupinami ter tudi s hidroksilnimi skupinami na mestih 4 in 5. Že rahlo segrevanje oziroma dvig temperature (na 70 °C do 80 °C) lahko povzroči zamreženje DMDHEU same s seboj in v nekaj urah postane snov netopna v vodi (Ashaari in sod., 1990).

Med uporabo celuloze, tretirane z DMDHEU, lahko pride do sproščanja formaldehida, ki nastane zaradi staranja nezreagiranih molekul DMDHEU (slika 3). Prost formaldehid se lahko tudi zamreži s celulozo. Rezultat je nastanek metilen-etrskih vezi. Nezreagirane molekule DMDHEU se lahko sčasoma (staranje) tudi same zamrežijo (Soljačić in Katović 1992).



Slika 3: Ravnotežne reakcije N-metilolnih skupin s hidroksilnimi skupinami celuloze in med seboj, sproščanje formaldehida in reakcije z -NH skupinami (Petersen, 1985; Voncina in sod., 2002).

Figure 3: Equilibrium reactions of N-methylol compounds with hydroxyl groups of cellulose and with themselves, formaldehyde release and the reaction with -NH groups (Petersen 1985; Voncina et al. 2002).

2.1.3 Parametri modifikacije lesa z DMDHEU

Parametri modifikacije imajo na njen potek zelo velik vpliv. Ti parametri so: katalizator, temperatura, čas modifikacije ter vrsta lesa. Pomemben parameter modifikacije lesa je tudi navzem reagenta, ki pa ga avtorji ne navajajo.

2.1.3.1 Katalizator

Kot poročajo (Militz, 1993; Van der Zee in sod., 1998) so katalizatorji, ki jih uporabljajo za uspešno modifikacijo lesa z DMDHEU, aluminijev klorid, citronska kislina in tartarska kislina. Tretiranje poteka z 10 – 95 % vodno raztopino DMDHEU in pri temperaturah med 80 in 175 °C. Žveplov dioksid je zelo dober katalizator za modifikacijo z DMDHEU poročajo Yasuda in Minato (1994) ter Yusuf in sod. (1994). Krause in sod. (2003) so ugotovili, da je najbolj učinkovit katalizator magnezijev klorid, saj so z njim dosegli najboljšo protikrčitveno učinkovitost (ASE %). Magnezijev klorid je hidrofilen, kar pomeni, da tretiran les izkazuje višjo ravnovesno vlažnost, če je katalizator dodan v večjih koncentracijah. Xie in sod. (2005) pa še dodajajo, da magnezijev klorid med postopkom modifikacije lesa z DMDHEU zmanjša trdnost modificiranega lesa. Z različnimi meritvami so tudi pokazali, da je citronska kislina manj učinkovita kot magnezijev klorid.

2.1.3.2 Temperatura modifikacije

DMDHEU reagira s hidroksilnimi skupinami lesa hitreje pri povišani temperaturi. Najbolj pogosto uporabljen interval temperature je med 80 in 175 °C (Militz, 1993; Van der Zee in sod., 1998). Po literaturnih podatkih je temperatura modifikacije lesa najpogostejše med 100 in 125 °C (Yasuda in Minato, 1994; Van der Zee in sod., 1998; Krause in sod., 2003), čeprav so Ashaari in sod. (1990) hidroksilne skupine lesa zamrežili z DMDHEU pri 55 °C.

2.1.3.3 Čas modifikacije

Modifikacija lesa z DMDHEU večinoma poteka med 16 in 24 urami (Militz, 1993; Van der Zee in sod., 1998; Krause in sod., 2003), pa vendar so Ashaari in sod. (1990) uporabili krajši čas in sicer samo 4 ure.

2.1.3.4 Drevesna vrsta

Po literaturnih podatkih so bile uspešno modificirane z DMDHEU naslednje drevesne vrste:

- rdeči bor (*Pinus sylvestris* L.) (Videlov, 1989; Van der Zee in sod., 1998; Krause in sod., 2003),
- ameriški ambrovec (*Liquidambar styraciflua* L.) (Ashaari in sod., 1990),
- bor (*Pinus spp.*) (Ashaari in sod., 1990),
- bukev (*Fagus sylvatica* L.) (Militz, 1993),
- sitka (*Picea sitchensis* Carr.) (Yasuda in Minato, 1994; Yasuda in sod., 1994, 1995),
- japonska kriptomerija (*Cryptomeria japonica* D. Don) (Yusuf in sod., 1994, Yalinkilic in sod., 1999),
- japonska bukev (*Fagus crenata* Blume) (Yusuf in sod., 1994),
- bor (*Pinus radiata* D. Don) (Yusuf in sod., 1995).

2.1.3.5 Proces modifikacije

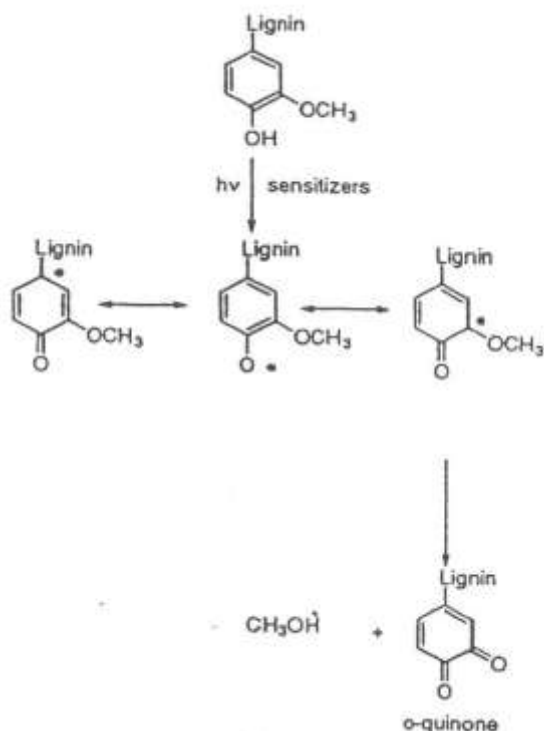
Za modifikacijo lesa z DMDHEU so najpogostejše uporabili enak postopek kot se uporablja v tekstilni industriji (Pandey, 1982 cit. po Krause in sod., 2003; Yalinkilic, 1999). Preden dolijejo raztopino DMDHEU v komoro, vzorce najprej 30 minut vakumirajo. Nato vzorce pustijo en teden v raztopini, da se navzamejo raztopine in potonejo na dno. Temu sledi enotedensko sušenje, nakar jih segrejejo v komori (20 min pri 120 °C) ter posušijo v vakuumu in dodajo žveplov dioksid in pustijo vzorce pri isti temperaturi še za 12 ur.

Ko in sod. (1983), citirajo Krause in sod. (2003), so predlagali, da naj bi po vakuumsko tlačni impregnaciji reakcija v vzorcih potekla brez predhodnega sušenja. Tako so vzorce zaprli v plastične škatle, jih napolnili z vodno raztopino DMDHEU in pustili, da so plavali po površini. Pri teh pogojih so vse skupaj segrevali 24 ur pri 90 °C. Po impregnaciji so jih

sušili en dan pri 103 °C. Tretji del procesa naj bi vključil še uporabo pare. Vendar so Krause in sod. (2003) pokazali, da ta del procesa pri modifikaciji lesa z DMDHEU ni potreben. Največkrat uporabljen proces modifikacije lesa z DMDHEU pa je postopek, ki ga uporabljajo Yasuda in Minato (1994) in Yalinkilic in sod. (1999). Najprej vzorce za določen čas vakumirajo ter jih nato zalijejo z raztopino DMDHEU, dokler ne potonejo na dno. V naslednjem koraku vzorce sušijo en teden pri normalnih pogojih. Po sušenju prenesejo vzorce v komoro in jih segrejejo na 120 °C ter vakumirajo in nato dodajo še žveplov dioksid. Reakcijo pustijo teči 24 ur pri prej omenjeni temperaturi. Modifikacijo, ki so jo opisali Van der Zee in sod. (1998) in Krause in sod. (2003), so za vakuumsko impregnacijo uporabili 30 % vodno raztopino DMDHEU, ki kot katalizator vsebuje magnezijev klorid. Po impregnaciji vzorce posušijo pri normalnih pogojih ter jih izpostavijo povišani temperaturi (120 °C).

2.2 VPLIV UV SVETLOBE NA NEMODIFICIRAN LES IN NA LES MODIFICIRAN Z DMDHEU

Razgradnjo lesa lahko povzročijo abiotični in biotični dejavniki. Biotični so dejavniki žive narave, med katere prištevamo bakterije, glive in insekte. Najpomembnejši biotični vzrok za razvrednotenje lesa v našem podnebnem pasu so glive. Med abiotične dejavnike (dejavniki nežive narave) pa prištevamo ogenj, vremenske vplive (UV žarki, visoke ter nizke temperature, vlaga in veter), mehanske sile, kemikalije itd. Po obsegu nastale škode je največji abiotični destruktor lesa ogenj, saj se v požarih uničijo zelo velike količine lesa. Med izpostavitvijo vremenskim vplivom se površina lesa počasi stara, še posebej, če je izpostavljena direktni sončni svetlobi (Derbyshire in Miller, 1981). Daljša izpostavitve vodi k temnenju površine lesa, ki je posledica kemijske degradacije lesnih polimerov in jo povzročajo UV žarki. Fotodegradacijo lesa povzroča svetloba z valovno dolžino pod 600 nm. Vidna svetloba, ki jo opazimo s človeškim očesom (valovna dolžina 400 nm – 750 nm), prodre v les do globine 200 µm (Feist in Hon, 1984; MacLeod in sod., 1995), UV-svetloba (valovna dolžina med 100 nm in 400 nm,) pa lahko prodre v les do globine 75 µm (Feist, 1988; Hon, 1991). Vse glavne sestavine lesa so na UV svetlobo občutljive, še najbolj pa lignin, saj absorbira 80 do 95 % UV žarkov (Hon, 1991). Hon in Chang (1984) poročata, da diskoloracija lesa, ki je izpostavljen sončni svetlobi, nastane zaradi modifikacije kromofornih skupin, ki jih vsebuje lignin, ko absorbirajo UV svetlobo valovne dolžine 300 nm do 400 nm. Ugotovila sta tudi, da nastanejo po obsevanju z UV svetlobo nizko molekularni produkti. Absorpcija UV svetlobe v ligninu povzroči nastanek prostih radikalov, le ti pa sprožijo depolimerizacijo lignina in holoceluloze. Prisotnost kisika še olajša tvorjenje prostih radikalov kot so hidroksilni, ogljikovi in peroksidni radikali. Radikali se hitro pretvorijo v ogljikove radikale na C3 in C5 atomih benzenskega obroča. Na koncu procesa nastanejo kinoni, za katere je značilna temna rjava barva (slika 4).



Slika 4: Prikaz fotodegradacije fenolne skupine lignina ([#]Greljer in sod., 2000)

Figure 4: Representation of phenolic lignin group fotodegradation (Greljer et al., 2002)

Načini zaščite lesa pred škodljivim delovanjem sončne svetlobe so kar precej znani. Površino lesa lahko pred fotodegradacijo zaščitimo s premazi ali pa s kemično modifikacijo. Razlika med zaščito s premazi in kemično modifikacijo je v tem, da je modifikacija enkratni dogodek, medtem ko je zaščito s premazi potrebno obnavljati. Estrenje, acetiliranje in podobno, so primerni postopki za zaščito površin lesa proti fotodiskoloraciji (Rowell in sod., 1993). Vendar je malo znanega, kako se v praksi, oziroma pri daljšem času izpostavitve, takšna zaščita obnese. Les, tretiran z DMDHEU v primerjavi s kontrolo, kaže izboljšane odpornosti pred naravnim in umetno pospešenim staranjem (Yusuf in sod., 1995). Tako je analiza staranega lesa z elektronskim mikroskopom pri netretiranem lesu pokazala nastanek daljših razpok, medtem ko so bile pri DMDHEU modificiranem lesu opazne le manjše poškodbe.

2.3 LASTNOSTI PREMAZOV ZA LES

2.3.1 Lastnosti sistema "les – premaz v tekočem stanju"

2.3.1.1 Penetracija premazov v les

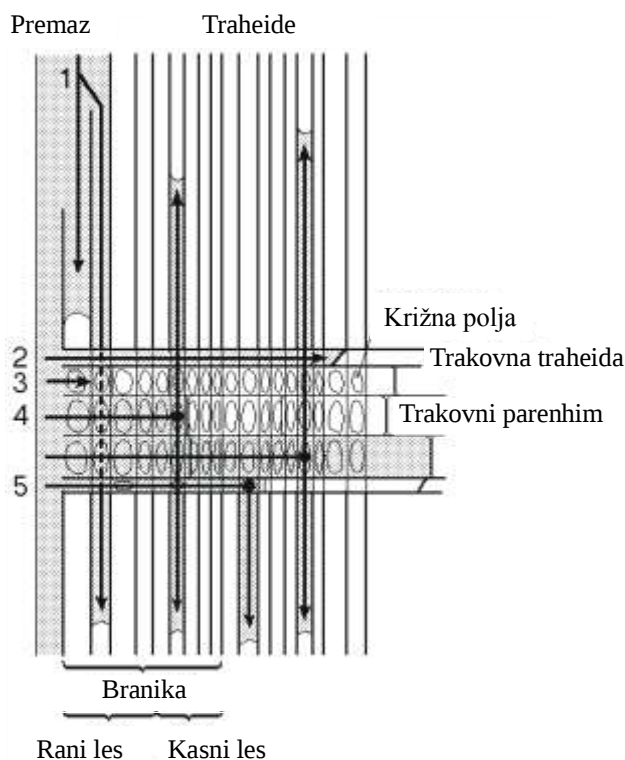
Sposobnost penetracije premaza v les je zelo pomembna, saj ima bistven vpliv na staranje površinskega sistema. Dobra penetracija premaza in njegova hidrofobnost zvišujeta odpornost sistema proti vlagi. Zapolnitev traheid, trakov in celičnih sten lesa s premazom lahko izboljšajo dimenzijsko stabilnost lesa (Smulski in Cote, 1984; Svensson in sod., 1987; Rødsrud in Sutcliffe, 1994). V zadnjem obdobju je bilo narejenega veliko pri proučevanju penetracije premazov na osnovi organskih topil.

Raziskave penetracije premaznih sredstev so bile osredotočene na morfološki ali anatomski aspekt lesnega substrata (De Meijer in sod., 1998), vpliv vezivnega sredstva (Rødsrud in Sutcliffe, 1994) ali na vpliv velikosti delcev in molekul veziva (Nussbaum, 1994; Nussbaum in sod., 1998).

Ena izmed najbolj enostavnih in uporabnih metod za ugotavljanje penetracije je svetlobna mikroskopija. De Meijer in sod. (2001) so proučevali penetracijo premazov v aksialni in radialni smeri (De Meijer in sod., 1998) ter predstavili model penetracije premaza v les iglavcev v radialni smeri (slika 5). Premaz penetrira v odprtine traheid (oznaka 1 na sliki 5), v trakovno traheido (2) in trakovni parenhim (3 in 4) ter preko križnih polj v aksialne traheide (5). Penetracija premaza je odvisna od transporta skozi posamezne celice, od razlik v deležu ranega in kasnega lesa, stanja pikenj, števila trakov in dolžine aksialnih traheid. Ugotovili so tudi, da ima vlažnost velik vpliv na penetracijo premaza, saj sušenje lesa vpliva na aspiracijo pikenj.

Rødsrud in Sutcliffe (1994) sta opazovala globino penetracije z elektronskim mikroskopom, medtem ko sta Côté in Robison že leta 1968 uporabljala fluorescenčno in svetlobno mikroskopiranje, pri čemer sta za obarvanja preparatov uporabila osmijev oksid. 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 trenutne situacije (Côté in Robison, 1968; Nussbaum, 1994).

Svensson in sod. (1987) in Nussbaum in sod. (1994) so uporabili avtoradiografijo z izotopom ^{14}C , ki so ga vključili v premaz. Avtoradiografija je občutljiva tehnika, vendar je njena pomanjkljivost povezana z radioaktivnostjo premaza ter tudi z visoko ceno.



Slika 5: Shematska predstavitev penetracije premaza na radialnem prerezu v lesu iglavcev (De Meijer in sod., 1998)

Figure 5: Schematic presentation of the different ways of possible coating penetration in softwoods from the radial cross-section (De Meijer et al., 1998).

Globina penetracije premaznega sredstva v les iglavcev je v glavnem določena z zmožnostjo toka premaza v lumne traheid ali trakovnih celic. Najbolj pomembni faktorji premaza, ki vplivajo na globino penetracije, so naslednji: viskoznost, površinska napetost tekočega premaza, sušenje premaza ter premer kapilar v lesu (De Meijer in sod., 2001).

Pri penetraciji premazov v les preko prečnih prerezov lahko predpostavimo, da penetracija poteka večji del v prevodne elemente oziroma v aksialne traheide. Iz tega pa lahko predpostavimo podobnost penetracije v les s kapilarno penetracijo (Spolek in Plumb, 1981; Smulski in Cote, 1984).

Tok tekočin skozi cilindrično obliko lahko opišemo s Hagen-Poiseuilleovim zakonom (enačba (1)):

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi \times P \times r^4}{8 \times \eta \times L} \quad \dots (1)$$

V	=	volumen	[mm ³]
t	=	čas	[s]
P	=	tlak	[N/mm ²]
r	=	polmer kapilare	[mm]
L	=	dolžina kapilare	[mm]
η	=	viskoznost	[mPa s]

Če zanemarimo gravitacijo in protitlak, ki je posledica stisnjenega zraka v kapilari, je tlak, ki poganja tok tekočine, enak kapilarnemu tlaku (enačba (2)) (Banks, 1981):

$$P_c = \frac{2 \gamma_L \cos \theta}{r} \quad \dots (2)$$

P_c	=	kapilarni tlak	[N/mm ²]
γ_L	=	površinska napetost	[mN/mm]
θ	=	kontaktni kot	[°]

Ker je $V/t = A u$ (A je površina kapilare (πr^2), u je hitrost penetrajoče tekočine (dL/dt), lahko enačbi (1) in (2) preoblikujemo v enačbo (3):

$$L dL = \left(\frac{\gamma_L \cos \theta}{\eta} \right) \left(\frac{r}{4} \right) dt \quad \dots (3)$$

Oznake v enačbi (3) imajo enak pomen kot v enačbah (1) in (2). Integracija enačbe (3) do L (globina penetracije) in t (čas) da enačbo, ki je znana kot Washburnova enačba (enačba (4)).

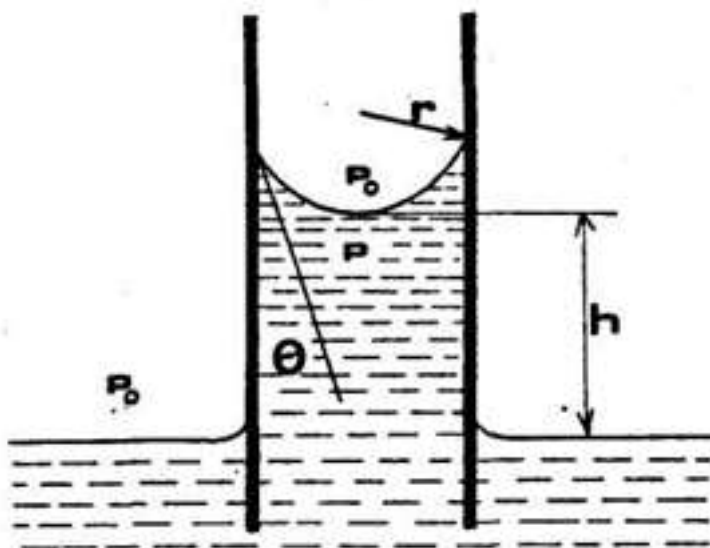
$$L = \sqrt{\frac{\gamma_L \cos \theta r t}{2\eta}} \quad \dots (4)$$

Enačba (4) nam pove, da je globina penetracije proporcionalna kvadratnemu korenu produkta površinske napetosti tekočine, kosinusa kontaktnega kota med tekočino in površino substrata in polmera kapilare ter obratno sorazmerna viskoznosti tekočine.

Dvig tekočine v kapilari lahko obravnavamo tudi na drug način. Pri dotiku s trdno snovjo, oklepa površina tekočine s površino trdne snovi nek končni kot. Če je ta omočitveni kot θ manjši od 90°, pravimo, da tekočina omoči stene posode. Površina tekočine je v tem primeru ob stenah posode ukrivljena navzgor; v zelo ozkih posodah - kapilarah nastane konkavni meniskus (slika 6). Ker je tlak tik pod konkavnim meniskusom P manjši od tlaka P_o na ravni površini tekočine, v katero je kapilara pomočena, se tekočina v kapilari dvigne. Tekočina se v kapilari polmera r dvigne do višine, kjer je sila zaradi površinske napetosti tekočine enaka sili teže. V kapilari lahko izrazimo silo, ki vleče tekočino navzgor z enačbo (5),

$$F = 2\pi r \gamma_L \cos \theta \quad \dots (5)$$

kjer je F sila v N, ostale oznake pa imajo enak pomen kot v prej omenjenih enačbah.



Slika 6: Dvig tekočine v kapilari (#Berovič, 2005)

Figure 6: The rate of capillary rise (Berovič, 2005).

Nasprotno delujoča sila v kapilari je sila teže in jo izračunamo z naslednjo enačbo (enačba (6)):

$$F = \pi r^2 h (\rho_L - \rho_0) g + w \quad \dots (6)$$

ρ_L	=	gostota tekočine	[kg/m ³]
ρ_0	=	gostota plina nad tekočino	[kg/m ³]
g	=	gravitacijski pospešek	[m/s ²]
r	=	polmer kapilare	[mm]
$h=L$	=	višina tekočine v kapilari, merjena do spodnjega meniska	[mm]
w	=	sila teže tekočine nad najnižjo točko meniska tekočine	[N]

Pri zelo majhnih polmerih kapilare, ima menisk tekočine obliko krogle in lahko zapišemo (enačba (7)),

$$F = \pi r^2 \left(h + \frac{r}{3} \right) (\rho_L - \rho_0) g \quad \dots (7)$$

kjer imajo oznake enak pomen kot v enačbi (6).

Gostoto plina ($\rho \gg \rho_0$) in w ($h \gg r$) lahko zanemarimo ter zamenjamo h z L in izenačimo enačbi (5) in (7) ter dobimo naslednjo enačbo (enačba (8)).

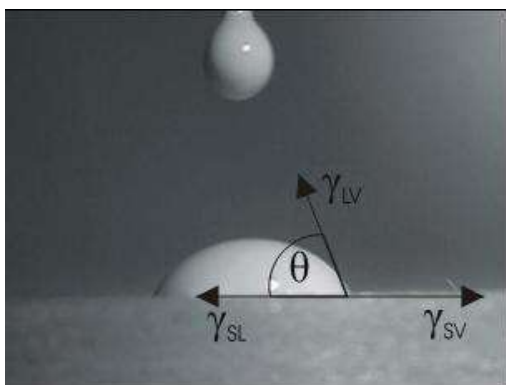
$$L = \frac{2 \cos \theta \gamma_L}{r \rho_L g} \quad \dots (8)$$

Enačba (8) nam pove, da je globina penetracije obratno sorazmerna s polmerom kapilare, zemeljskim pospeškom in gostoto tekočine ter premo sorazmerna z njeno površinsko napetostjo. De Meijer in sod. (2001) ugotavljajo, da zaradi različnih premazov in veziv prihaja do velikih razlik v globini penetracije. Predlagajo tudi, da bi bilo potrebno za postavitev generalnega fizikalnega modela za kapilarno penetracijo premazov v les potrebno narediti še dodatne raziskave.

2.3.1.2 Omočenje površine lesa

Razlika med trdnimi snovmi in tekočinami je v tem, da se molekule tekočine prosto gibljejo in je zato površinska energija po celotni površini konstantna. Hrapava trdna površina pa ima področja z različnimi vrednostmi proste površinske energije (npr. robovi kristalov imajo višjo površinsko energijo od ravnih površin). Medtem ko se tekočina pri povečanju površine deformira elastično, se trdna snov deformira plastično, ker se molekule ne morejo gibati k površini. Posledica povečane razdalje med molekulami oziroma sprememba gostote je spremenjena energija površine (Planinšek, 1999).

Kapljico vode, ki jo kanemo na čisto stekleno ploskev, se razleze v tanek sloj. Pravimo, da voda omoka čisto stekleno ploskev. Omočenje in razširjanje tekočine ali premaza po površini lesa sta močno odvisna od energije površine lesa. Pri omočenju površine lesa s tekočino ali premazom, nastane med tekočino in površino lesa kontaktni kot (slika 7).



Slika 7: Kontaktni kot 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)

Figure 7: Contact angle of droplet (γ_{SL} – free surface energy between substrate and liquid, γ_{SV} – free surface energy between substrate and vapour, γ_{LV} – free surface energy between liquid and vapour)

Značilnost kontaktnega kota izhaja iz Youngovega koncepta o energijskem ravnotežju na meji med substratom, tekočino in plinom, ki ga pa lahko opišemo z enačbo (9) (Liptáková in Kúdela, 1994),

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \dots (9)$$

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.

Zmožnost omočenja substrata s tekočino lahko vidimo iz kontaktnega kota. Do omočenja substrata pride takrat, ko je kontaktni kot med $0^\circ < \theta < 90^\circ$. Če je kontaktni kot $> 90^\circ$ velja, da tekočina substrata ne omaka. Mejna primera sta $\theta = 0^\circ$, ko tekočina popolnoma omaka substrat in $\theta = 180^\circ$, ko kapljevina substrata sploh ne omaka. Med tekočino in substrat se vrine zrak, tekočina se substrata ne dotika.

Situacijo na meji med substratom in tekočino lahko izrazimo tudi kot reverzibilno adhezijsko delo W_a , ki je podano z enačbo (10).

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad \dots (10)$$

S kombinacijo enačb (9) in (10) dobimo naslednjo relacijo (enačba (11)),

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad \dots (11)$$

ki je znana kot Young-Dupre enačba (Liptáková in Kúdela, 1994). Na podlagi te enačbe lahko izračunamo delo adhezije tekočine na substratu.

Kontaktni kot v enačbah (9) in (11) je ravnotežni kontaktni kot, ki je v literaturi različno obravnavan (Nguyen in Johns, 1978; Scheikl in Dunky, 1996; Zhang in sod., 1997), saj se v času omočenja več ali manj spreminja ter je daleč od ravnotežnega stanja. Za mejo med lesom in tekočino je značilna penetracija tekočine v les, kar je povezano s permanentno časovno spremembo kontaktnega kota (Liptáková in Kúdela, 1994; Scheikl in Dunky, 1996). Kontaktni kot je prav tako odvisen od morfoloških lastnosti lesa. Na kontaktni kot tekočin na lesu vpliva mehanska obdelava površine lesa, ki vpliva na tlačjenje vlaken, deformacijo celičnih sten ter na hrapavost (Liptáková in sod., 1995). Prav tako ima na kot omočitve vpliv razlika med ranim in kasnim lesom ter razliko v poroznosti ranega in kasnega lesa (Herczeg, 1965; Scheikl in Dunky, 1998). Tekočina se boljše razliva glede na orientacijo celičnih sten (Shen in sod., 1986). Tudi kemijska sestava lesa vpliva na njegovo prosto površinsko energijo lesa, ki se odraža na kontaktnem kotu.

Les spada med materiale, ki imajo nizko prosto površinsko energijo. Ta energija je sestavljena iz disperzijske (nepolarne) in polarne komponente (Nguyen in Johns, 1978; Shen in sod., 1998). Prosto površinsko energijo lesa lahko izračunamo iz kontaktnih kotov serije preskusnih tekočin, ki imajo znane površinske napetosti (Mantanis in Young, 1997). Najbolj pogoste 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 (Gardner, 1996, cit. po Wu, 1971).

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 premaza na lesu. Izračunana površinska energija lesa variira med 40 in 50 mJ m⁻². Do razlike pride že zaradi uporabljene metode za izračun površinske energije, vendar veliko variabilnost površinske energije lahko razložimo s kompleksno in heterogeno naravo lesa.

2.3.2 Lastnosti sistemov "les – utrjen premaz"

Lastnosti premazov na lesu med zunanjo izpostavitvijo so kontrolirane z različnimi dejavniki kot so npr.: UV sevanje, temperaturne spremembe, mehanske poškodbe, prisotnost vlage in mikroorganizmov. Ti faktorji povzročajo različne poškodbe: fotodegradacijo, izgubo površinske integritete (razpoke, luščenje, mehurjenje, erozija, kredenje...) ter diskoloracijo. Procesi staranja lesa in lesnih premazov, ki so izpostavljeni zunanjim pogojem, so bili intenzivno proučevani. Sell in Zimmermann (1995), citirajo Cremers in sod. (2002), navajata, da so vremenski vplivi na premazan les odvisni od fotokemijskih, fizikalnih in bioloških mehanizmov (preglednica 2).

Preglednica 2: Pregled najbolj pomembnih vplivov vremena na premazan les

Table 2: Overview of the most important interactions between the weather and coated wood

Mehanizem	Odgovorni klimatski pogoji	Vpliv na premazanem lesu
Fotokemijska degradacija lesa še posebej lignina	UV svetloba in del vidne svetlobe	Poškodbe premaza in diskoloracije, razpoke na površini lesa, če je premaz transparenten
Fizikalni mehanizmi, delne spremembe v ravnovesni vlažnosti lesa	Toplota zaradi sončnega sevanja, relativna zračna vlažnost, delno padavine	Dimenzijske spremembe, notranje napetosti, razpoke lesa in premaza
Erozijski procesi	Dež, veter, zrak z nečistočami	Erozija filma in posledično tudi lesa
Biološki procesi	Plesni, modrivke, odvisne od prisotnosti tekoče vode (dež) in visoke relativne zračne vlažnosti	Diskoloracije

V zadnjih dveh desetletjih je bilo objavljenih nekaj študij o sistemu »les – premaz«, ki je bil izpostavljen naravnemu staranju. Namen študij je bila primerjava staranja različnih sistemov (različni lesovi in premazi) na različnih lokacijah, z zelo različnimi klimatski pogoji. Verjetno so najbolj različne klimatske pogoje zajeli Beesley in sod. (1983), ki so v Avstraliji proučevali razkroj premazanega lesa, izpostavljenega naravnemu staranju. V

raziskavi so uporabili osemindvajset različnih lokacij. V primeru luščenja in razpok premaza so med staranjem površinski premaz obnavljali, da so lahko izključili stanje premaza na vpliv razkroja lesa. Študija ni pokazala vpliva ekstremnih klimatskih pogojev na trajnost premaznega sistema. Roux in sod. (1988) so naredili primerjalni test, kjer so primerjali štiri različne premaze in pet nepremazanih lesnih vrst. Vzorce so izpostavili na štirih različnih lokacijah, med katerimi so bile klimatske razlike. Prišli so do zaključka, da so bile razlike med vzorci dokaj majhne, zelo različna glede na posamezno lokacijo je bila le ravnovesna vlažnost lesa. Zaključili so, da je ravnovesna vlažnost glavni parameter, ki vpliva na staranje premaznega sistema. Kropf in sod. (1994) so primerjali lastnosti različnih premaznih sistemov med izpostavitvijo v Ameriki in Zahodni Evropi. Ugotovili so, da med lastnostmi premaznih sistemov glede na lokacijo ni bilo razlik, kar se sklada z ugotovitvami Roux in sod. (1998). V okviru dela CEN standardizacije je bilo narejenih več primerjalnih testov. V teh testih so bile zajete različne lokacije, ki so predstavljale drugačne klimatske regije. Čeprav so bile razlike med klimami zelo velike (padavine, sončna svetloba...), so bili rezultati več ali manj enaki. V preteklosti so tudi poskušali poiskati povezavo med vremenskimi pogoji in okužbo z glivami. Scheffer (1971) je prvi predlagal, da bi lahko nevarnost okužbe z gobami opisali s klimatskim indeksom (CI), ki bi vseboval temperaturo in število dni z določeno količino padavin. Beesley in sod. (1983) so našli le šibko korelacijo med različnimi premaznimi sistemi in Schefferjevim CI. Cremers in sod. (2002) so poskušali razviti klimatski indeks, ki bi odražal razlike med klimatskimi pogoji v Evropi in bi upošteval še naravno staranje premaznih sistemov. Indeks bi naj bil univerzalen za vse premazne sisteme in bi omogočal prenos rezultatov z ene lokacije na drugo. Po študiji staranja premazov so ugotovili, da bi klimatski indeks moral vsebovati sevanje, padavine in število dni z nad 0,1 mm padavin (enačba (12)) (Sell, 1997; cit. po Cremers in sod., 2002).

$$CI = \frac{I_{global}}{20} + \frac{n_r \times R_{sum}}{500} \quad \dots (12)$$

CI	=	klimatski indeks
I_{global}	=	sončno sevanje na površino, ki je pod kotom 45° obrnjeno na jug (kWh/m ²)
n_r	=	število dni, ki imajo več kot 0,1 mm padavin
R_{sum}	=	vsota padavin (cm)

Števili 20 in 500 sta vstavljeni kot imenovalca, da utežita relativno pomembnost sevanja in padavin in povzročita, da se klimatski indeks v Evropi giblje okrog 100. Matematične korelacije so med klimatskim indeksom in rezultati naravnega staranja premaznih sistemov na različnih lokacijah bile zelo šibke. Ugotovili so tudi, da je staranje premaznih sistemov na posamezni lokaciji odvisno od samega premaznega sistema. Ko so pa primerjali rezultate s premaznim sistemom ICP (International Comparision Product), so prišli do boljših korelacij med razlikami premaznih sistemov na posameznih lokacijah in premaznega sistema staranja ICP (Cremers in sod., 2002).

2.3.2.1 Oprijemnost

Oprijemnost ali adhezija premazov na lesu ima na življenjsko dobo sistema »les – premaz« velik pomen. Na meji med premazom in substratom (lesom) mora premaz obdržati

adhezijo tudi pri visoki vlažnosti ali ob prisotnosti tekoče vode. To je tako imenovana mokra adhezija, ki je splošno gledano nižja od adhezije, izmerjene pri standardnih pogojih v območju med 50 in 65 % relativne zračne vlažnosti (De Meijer in Militz, 2000a). Les ima hrapavo površino (Richter in sod., 1995) ter porozno strukturo (Côté, 1983) s tipično 55 do 75 % poroznostjo, odvisno od specifične gostote in vlažnosti lesa. Za dobro oprijemnost sta prva pogoja dobra omočljivost podlage in dobra kapilarna penetracija, ki povečata velikost površine med substratom in adhezijskim materialom in posledično porazdelita napetost med merjenjem adhezije (Collet, 1972). Nekaj raziskovalcev je pokazalo, da penetracija variira v odvisnosti od tipa premaza (Rødsrud in Sutcliffe, 1994; Nussbaum in sod., 1998; Rijckaert in sod., 2001) ter se razlikuje med ranim in kasnim lesom. De Meijer in Militz (2000a) ugotavljata, da je tudi adhezija odvisna od ranega ali kasnega lesa. Izmerjene vrednosti so pokazale, da je adhezija premaza večja na ranem lesu kot na kasnem (De Meijer in Militz, 1998, 2000a). Prišli so tudi do ugotovitve, da je adhezija premaza večja na kasnem lesu le takrat, ko je bil izpostavljen naravnemu staranju, preden so nanj nanесли premaz. To so obrazložili s tem, da se rani les med staranjem hitreje degradira kot kasni les, kar vodi k šibkejšim povezavam med lesom in premazom (Thay in Evans, 1998). Richter in sod. (1995) poročajo o povečani adheziji premaza pri povečanju hrapavosti površine. Iz rezultata sklepajo, da igra pri adheziji mehansko sidranje pomembno vlogo. Adhezija premaza je odvisna tudi od nastanka napetosti v samem premazu, ki lahko zmanjša izmerjeno vrednost adhezije (Piens, 2004; De Meijer in Nienhuis, 2004). Napetosti v filmu lahko nastanejo zaradi treh dejavnikov: temperaturnih sprememb (razlika med temperaturnim razteznostnim koeficientom lesa in filma), vlažnostnih sprememb (razlika v krčenju in nabrekanju med lesom in filmom) in notranjih napetosti v filmu, ki nastanejo zaradi sušenja in utrjevanja filma (De Meijer, 2002). Za merjenje oprijemnosti premazov na lesu obstaja več metod. Še najbolj uporabljeni sta standardni metodi in sicer metoda z odtrgovanjem pečatov (EN 24624, 1997) ter križni rez (EN 2409, 1994). Vendar pa ti dve metodi, čeprav v že dolgoletni uporabi, ne dajeta ustreznih rezultatov pri merjenju oprijemnosti lesnih premazov, ki so bili izpostavljeni zunanjim vplivom (Hora in Hennecke, 2004). Do enake ugotovitve sta prišla tudi De Meijer in Militz (2000a). Razvila sta metodo za kvantitativno merjenje adhezije med premazom in lesom. Pri tej metodi uporabljata lepilni trak, katerega nalepita na površino ter ob njem zarežeta poškodbo V-oblike, v katero za določen čas natočita vodo. Po tem času odstranita lepilni trak s površine in spremljata silo, ki je potrebna za odstranitev lepilnega traku. Institut für Fenstertechnik (1999) je prav tako razvil metodo določanja mokre oprijemnosti, ki jo uporabljajo za testiranje oprijemnosti premazov stavbnega pohištva.

2.3.2.2 Permeabilnost sistema »substrat-premaz«

Transport vode skozi premaz v substrat lahko obrazložimo s tremi različnimi mehanizmi: transport tekoče vode skozi premaz v substrat, transport vodne pare skozi premaz v substrat in transport vodne pare iz lesa skozi premaz (Ekstedt, 2001). Če je v nekem obdobju absorpcija večja od desorpcije, se bo začela voda v lesu akumulirati. V večjih količinah lahko akumulirana voda povzroči mehurjenje ali pokanje filma ter omogoči tudi okužbo z glivami modrivkami ali pa celo s pravimi razkrojevalkami lesa. Zato je najpomembnejša funkcija premaza prav v tem, da vzdržuje vlažnost celotnega sistema na

varnem nivoju (Ekstedt, 2001). Kar nekaj študij je pokazalo, da se je ravnovesna vlažnost lesa znižala ter njegova dimenzijska stabilnost ob prisotnosti premaza povečala (Bottcher, 1975; Sell, 1985; Roux in sod., 1988). Opazovane spremembe so obrazložili z dejstvom, da premaz zmanjša transport vlage, zaradi spremembe zunanjih dejavnikov (sprememba relativne zračne vlažnosti, temperature ali padavin).

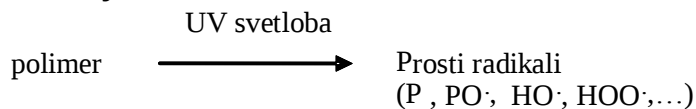
De Meijer in sod. (1998) so ugotovili, da je bilo nabrekanje premazanih vzorcev vedno manjše od nabrekanja nepremazanih. Zmanjšanje delovanja je bilo v direktni povezavi s permeabilnostjo premaza. Sprememba temperature prav tako vpliva na spremembo permeabilnosti. Povečanje temperature površine premazanega lesa povzroči vzpostavitev temperaturnega gradienta, ki pa povzroči povečanje difuzije vodne pare (De Meijer in Militz, 2000). De Meijer (2000) ugotavlja, da na permeabilnost vplivajo pogoji izpostavitve ter barva premaza, prav tako je permeabilnost zelo odvisna od formulacije premaza. Ekstedt (2003) je testiral štirinajst različnih premazov oziroma osemindeset različnih sistemov (kombinacij) po metodi SIST EN 927-5 (2001). Ugotovil je, da izkazujejo različni sistemi različne absorpcijske vrednosti. Najvišje vrednosti je izkazoval sistem, ki je imel enoslojni nanos alkidne emulzije. Dokazal je tudi, da dodatki v premazih prav tako vplivajo na permeabilnost sistema. Na primer dodatek površinsko aktivnih snovi premaza neugodno vpliva na lastnosti filma, saj poveča absorpcijo vode (Ekstedt, 2003).

Po standardu SIST ENV 972-2 (2001) se smatra, da premaz ustreza za uporabo na stabilnih izdelkih (okna, vrata), če permeabilnost sistema ne presega 175 g/m^2 . Na manj stabilnih sistemih ima lahko premaz permeabilnost do 250 g/m^2 , na nestabilnih sistemih pa zgornja meja ni določena. Po omenjenem standardu so testirali premaze različni avtorji in dobili različne rezultate. Ahola in sod. (1999) so uporabili enajst različnih sistemov. Vrednosti absorpcije vode so variirale od $127,7$ do $294,1 \text{ g/m}^2$. Trije sistemi so ustrezali pogojem za stabilne sisteme, dva sistema za manj stabilne sisteme ostali pa so ustrezali nestabilnim sistemom. De Meijer (2000) je uporabil šest različnih premaznih sistemov. Vsi preskušeni premazi so ustrezali pogojem za stabilne sisteme. Do podobnih rezultatov je prišel tudi Ekstedt (2001). Ugotovil je, da je osem sistemov ustrezalo pogojem za stabilne sisteme, trije sistemi so ustrezali manj stabilnim sistemom in le eden je spadal v skupino nestabilnih sistemov. Generalno pa se avtorji strinjajo (Ahola in sod., 1999; De Meijer, 2000; Ekstedt, 2001), da kažejo alkidni premazi na osnovi organskih topil nižjo permeabilnost kot vodni akrilni premazi, ter da je permeabilnost odvisna tudi od debeline filma.

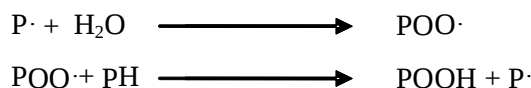
2.3.2.3 Zaščita lesa in premaza pred poškodbami zaradi UV sevanja

Fotooksidacijski degradacijski proces lesa, ki vključuje cepljenje polimernih verig, njihovo razvejanje in oksidacijske reakcije, lahko razdelimo na več stopenj (slika 8). Inicijacija polimera vodi do prostih radikalov, ki lahko reagirajo s prisotnim kisikom (fotooksidacija). V istem trenutku lahko pride do čistega termičnega procesa (oksidacija). Hitrost fotooksidacije je odvisna od vrste polimera in filma (priprava, sestava, nečistost, dodatki) (Valet, 1997).

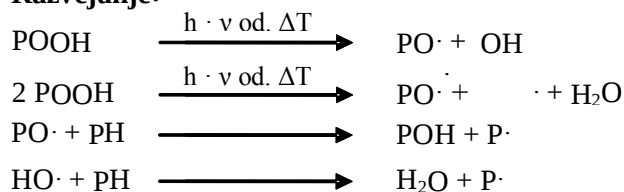
Iniciacija:



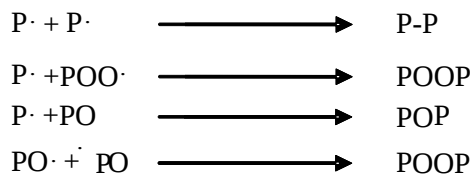
Propagacija:



Razvejanje:



Terminacija:

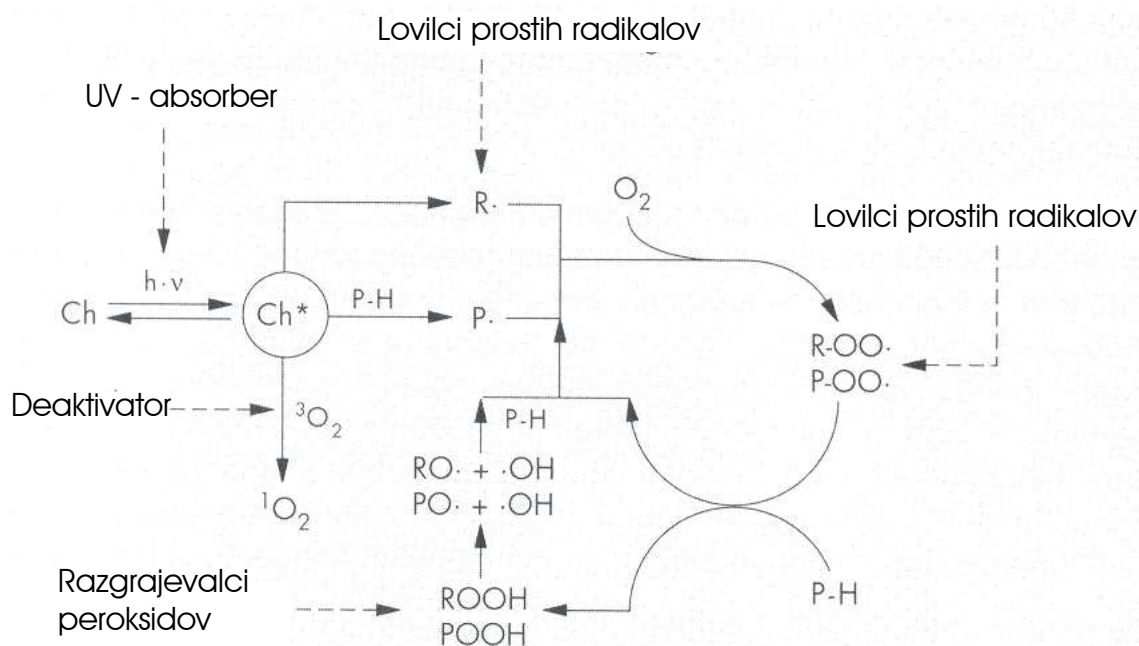


Slika 8: Shematski prikaz fotooksidacije polimera (P = polimer) (Valet, 1997)

Figure 8: Schematic representation of photo-oxidation of polymers (P = polymer) (Valet, 1997)

Poznavanje fotofizikalnih in fotokemijskih procesov fotooksidacijske degradacije lesnih polimerov, je temelj za zaščito lesa pred sončno svetlobo. Fotooksidacija lahko poteka le v primeru, če polimer absorbira svetlobo. Pogoji za to je, da polimer vsebuje skupino, ki je sposobna absorbirati elektromagnetno valovanje. Skupine, ki lahko absorbirajo svetlobo, se imenujejo kromofori. Absorbirana svetloba na kromoforu (Ch) (slika 9) spremeni le tega v vzbujeno stanje (Ch*). Vzbujen kromofor ima možnost štiri tipe reakcij:

- da se vrne v osnovno stanje preko fluorescence ali da odda toploto,
- razgradnja v radikale, ki jim sledijo kontinuirane reakcije s substratom (polimerom) in/ali s kisikom,
- formacija radikalov, zaradi odstranitve vodika iz substrata (polimera),
- prenos energije (Valet, 1997; Pospíšil in Nešpurek, 2000).



Slika 9: Shematska prikaz fotooksidacije polimera ter možni načini za preprečitev le-te (Ch = kromofor, P = polimer) (Valet, 1997, str. 18)

Figure 9: Schematic representation of photo-oxidative polymer degradation and ways of preventing this (Ch = chromophore, P = polymer) (Valet, 1997, p. 18)

Kontinuirana reakcija pod a) ne povzroči degradacije polimera, medtem ko reakcije od b) do d) povzročajo poškodbe (staranje) polimera. Opcije a) do d) so pokazale, na katerih mestih in kako lahko polimer zaščitimo pred škodljivo UV svetlobo:

- A) filtriranje UV svetlobe, še preden nastane vzbujen kromofor (Ch^*), z UV absorberjem
- B) po formaciji Ch^* , odstranjevanje vzbujenega stanja s primernim akceptorjem (deaktivator)
- C) če radikali nastanejo, jih je potrebno prestreči še preden bi sprožili verižne reakcije depolimerizacije (lovilci prostih radikalov),
- D) v primeru nastanka peroksidov, je potrebno le te razgraditi s primernimi razgrajevalci peroksidov (Valet, 1997; Pospíšil in Nešpurek, 2000).

Dodatki v premazih za zunanjo uporabo, ki učinkovito zmanjšujejo poškodbe filmov in podlage zaradi UV žarkov so pigmenti, UV absorberji, lovilci prostih radikalov, deaktivatorji ter razgrajevalci peroksidov.

Pigmenti so trdni praškasti delci, sintetičnih ali naravnih spojin, ki so netopni v sestavinah premazov. Premazom dajejo barvo in kritnost. Njihova sposobnost je, da prekrijejo barvo podlage, kar je odvisno od velikosti in geometrije pigmentnih delcev, od absorpcijske sposobnosti snovi za svetlobo, od lomnega količnika svetlobe na pigmentnih delcih in na vezivu v premazu ter od porazdelitve pigmenta v vezivu. (Pospíšil in Nešpurek, 2000). Z drobljenjem v manjše delce prekrivnost narašča, dokler ne doseže največje vrednosti, ko je

velikost večine delcev v smeri vpadne svetlobe približno enaka njeni valovni dolžini. Pri nadaljnjem drobljenju na dimenzijo, enako ali manjšo od polovice valovne dolžine svetlobe, pa postajajo delci pigmenta prosojni in pokrivnost se zmanjša. Tako fino drobljeni pigmenti se uporabljajo za izdelavo transparentnih premazov (Kotnik, 1990; Alić, 1997). Feist (1988) navaja, da 8,4 % koncentracija pigmentov v premazu zmanjša erozijo lesa do 65 %, medtem ko se erozija filma zmanjša že, če je v premazu koncentracija pigmentov 2,1 do 4,2 %. Pri nestabilnih sistemih oziroma pri nestabilnem vezivu, ki je pigmentiran npr. s titanovim dioksidom, morajo pigmenti absorbirati ali odbijati UV svetlobo oziroma preprečiti njen dostop do veziva in do podlage (Hatcher in sod., 2001). Zaščito lesa pred rumenenjem in temnenjem lahko dosežemo tudi z uporabo UV – absorberjev. Glavni namen UV absorberjev je zaščita lesa in premaza pred diskoloracijo ter zaščita filma pred mehurjenjem, luščenjem, izgubo sijaja ter pred pokanjem (Pascal in sod., 2003; George in sod., 2005). V primerjavi s pigmenti in polnili, ki prekrijejo teksturo lesa, UV absorberji ne zmanjšajo transparentnosti premaza, ampak omogočijo da tekstura lesa ostane vidna (Rogez, 2002). Večina UV absorberjev deluje po podobnih mehanizmi: fizikalni absorpcijski proces ščiti spodnje plasti premaza ter substrat pred sončno svetlobo in jo absorbira. Pri tem poteče izomerizacija zaščitnih molekul. Ko pa se molekula UV absorberja vrne v prvotno strukturo, odda energijo v obliki toplote. Absorpcija UV svetlobe je odvisna od koncentracije UV – absorberjev in razdalje potovanja svetlobe med njimi. Vendar zadostna debelina filma in koncentracija UV absorberjev nista dovolj za učinkovito zaščito pred UV svetlobo (Faoro, 2001). Najboljšo zaščito lesa pred fotodegradacijo dosežemo s kombinacijo pigmentov, UV absorberjev ter z lovilci prostih radikalov, ki so v premazu. Lovilci prostih radikalov – npr. HALS (*The hindered amine light stabilizers*), v nasprotju z UV absorberji, premaz in les zaščitijo kemijsko in ne fizikalno.

Lovilci prostih radikalov reagirajo z radikali, ki nastanejo pri fotolizi in fotooksidaciji polimerov in jih stabilizirajo. Učinkovitost lovilcev prostih radikalov je odvisna od njihove porazdelitve v premazu. Čas trajanja premazov na kovinskih podlagah lahko podaljšajo tudi na 20 let (Cameron, 2002; Capanescu in Corneliu, 2002).

2.3.2.4 Vpliv gliv modrivk na sistem "les – premaz"

Diskoloracije skladiščenega lesa ter lesa, ki je v uporabi lahko povzročijo plesni. Plesni so glive, ki lesa ne razgrajujejo in ne spremenijo mehanskih lastnosti lesa. Vendar je pojav plesni na površini lesa in s tem zvezane diskoloracije velikega ekonomskega pomena zaradi izgube kvalitetnega lesa. Še večjega ekonomskega pomena pa je razbarvanje lesa z glivami modrivkami. Les, ki je izpostavljen zunanjim vplivom ter periodično podvržen navlaževanju ter sušenju, je izpostavljen okužbi z glivami modrivkami. Optimalni pogoji za rast modrivk so pri temperaturi 22 do 27 °C ter pri vlažnost lesa med 50 in 60 %. Rast modrivk se ustavi pod 5 in nad 40 °C, čeprav lahko preživijo tudi nižje temperature. Vlažnost lesa, pri kateri modrivke ne uspevajo, je pod 23 in nad 160 %. Kisik potrebujejo v majhnih količinah, vendar je za razvoj nujno potreben. Največkrat izolirana gliva modrivka s površine lesa je *Aureobasidium pullulans*, ki je prisotna na celuloznih substratih. Ostale gobe, ki povzročajo modrenje so *Cladosporium herbarum*, *Alternaria tenuis* in *Stemphylium verrucosum*. Micelij gliv modrivk normalno penetrira do 1 mm pod površino, v beljavi lahko tudi globlje. Miceliji gliv modrivk penetrirajo tudi preko parenhima. Beljava

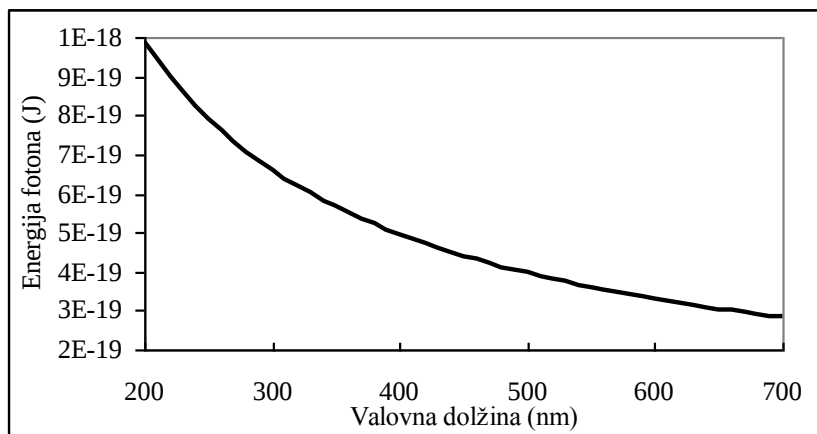
iglavcev je različno dovzetna na okužbo z glivami modrivkami. Van Acker in sod. (1997) ugotavljajo, da je dovzetnost beljave iglavcev na okužbo v veliki meri odvisna od sorpcijskih karakteristik beljave. Površinski premazi so zelo učinkoviti za kratkotrajno zaščito lesa pred glivami modrivkami, vendar ko se na filmu pojavijo napake (razpoke), micelij ter spore prodrejo skozi le-te v les, nato povzročijo obarvanja (Zabel in Morrell, 1992). Wegen in Hellwig (2000) ugotavljata, da modrivke rade penetrirajo skozi star razpokan film ter da okužen les pod takim filmom izkazuje višjo vlažnost. Le-ta lahko vodi k večjemu krčenju in nabrekanju in k nastanku še večjih razpok v filmu in lesu. Sharp in Dickinson (1992) sta raziskovala sposobnost penetracije *Aureobasidium pullulans* skozi različne premaze v les ter ugotovila, da ima gliva različno afiniteto do različnih premazov. Predlagata, da naj les ali premaz vsebujeta ustrezne fungicide, še posebej proti glivi *Aureobasidium pullulans*. Van Acker in sod. (1992) so testirali poltransparentne premaze in prišli do ugotovitve, da le-ti odpornost proti modrenju izgubijo sukcesivno. Tudi Bjurman in Herder (1992) sta testirala odpornost komercialnih in modelnega premaza s fungicidi ali brez njih proti modrivkam in plesnim. Fungicidi, ki sta jih uporabila, so povečali odpornost proti *Aureobasidium pullulans*, vendar le za poldrugi mesec. Po šest mesečnem delovanju gliv modrivk na vzorce, pa je zaviralni učinek fungicidov izginil. Van Acker in sod (1998) so ugotovili, da na razvoj modrivk v lesu v veliki meri vpliva tudi temeljni premaz. Vendar dodatek fungicidnega sredstva v temelj ne zagotavlja preventivne zaščite pred pomodritvijo. Do podobnega zaključka je prišel tudi Bardage (1998), ki navaja, da je les pod premazi, ki so vsebovali fungicide, celo bolj pomodrel kot les pod enakimi premazi, ki niso vsebovali fungicidnega sredstva. Ta pojav si avtorji razlagajo na dva možna načina. Gliva *Aureobasidium pullulans* lahko povzroči razpad fungicida ali pa fungicid povzroči spremembe v kemijskih in fizikalnih lastnosti premaza, kar omogoča glivi lažji dostop do substrata (Bjurman in Herder, 1992; Bardage, 1998). Crang in Pechak (1979) poročata, da lahko gliva *Aureobasidium pullulans* daljši čas raste tudi na površini filma. Avtorja nakazujeta na možnost, da dobiva gliva hrano kar iz premaza ali pa preko premaza iz substrata. Bjurman (1992) je to trditev potrdil, saj pravi, da se s staranjem permeabilnost sistema spremeni, kar lahko vpliva na povečan transport hranljivih snovi iz substrata skozi premaz.

2.4 KRATEK PREGLED TEORETSKIH OSNOV UPORABLJENIH METOD ZA ANALIZO PREMAZANEGA LESA

Svetloba je elektromagnetno valovanje, ki ga oddajajo telesa – svetila. V ožjem pomenu je to le tisti del spektra, ki ga zazna človeško oko, torej zajema le valovne dolžine med 400 nm in 700 nm (vidna svetloba). Svetloba potuje kot valovanje, lahko pa jo obravnavamo kot curek delcev, ki se imenujejo fotoni. Energija določenih fotonov vidne svetlobe namreč zadošča za prehode elektronov med energijskimi nivoji v nekaterih atomih in molekulah. Energija svetlobe je določena z njeno frekvenco (ν) oziroma z njeno valovno dolžino (λ), kjer je h Planckova konstanta ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), c_0 pa je hitrost svetlobe v praznem prostoru ($c_0 = 2,99792 \times 10^8$ m/s) (enačba (13)).

$$E = h\nu = h \frac{c_0}{\lambda} \quad \dots (13)$$

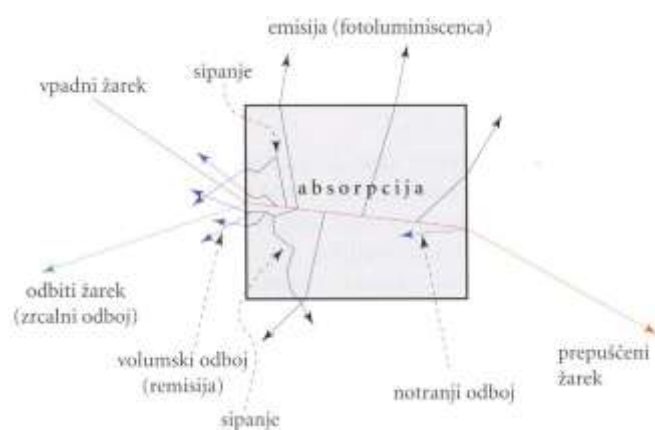
S slike 10 ter enačbe (13) lahko vidimo, da ima svetloba s krajšo valovno dolžino večjo energijo, svetloba z daljšo valovno dolžino pa manjšo. Energija vidne svetlobe zadošča za nedestruktivne interakcije z elektroni v snoveh, ultravijolična svetloba pa ima tolikšno energijo, da lahko povzroči ionizacijo atomov in razpad molekul.



Slika 10: Planckova enačba kaže energijo fotona v odvisnosti od valovne dolžine

Figure 10: Planck's equation showing photon energy vs. wavelength

Svetloba potuje skozi prazen prostor popolnoma neovirano. Če pa na svoji poti naleti na kakršnokoli snov, so možni zelo različni dogodki kot so odboj, lom, absorpcija, fotoluminiscenca in sipanje. Dogodki pri prehodu svetlobe skozi polprepustno snov so prikazani na sliki 11.



Slika 11: Možni dogodki pri prehodu svetlobe skozi polprepustno snov (Gunde, 2001, str. 22) (objavljeno s prijaznim dovoljenjem dr. Marte Klanjek Gunde, Kemijski inštitut, Ljubljana)

Figure 11: Light passage through semi transparent substance (Gunde, 2001, p. 22)

Ko pade žarek na mejo snovi z drugačno optično gostoto, se na njej delno odbije (reflektira), delno pa lomi. Na poti skozi snov se svetloba absorbira, v heterogeni snovi pa se žarki tudi sipajo. Za prispevek k celotni odbojnosti vzorca se uporablja več imen, kot so difuzna odbojnost, volumska odbojnost in remisija. Vsi navedeni optični pojavi so odvisni

od spektralne sestave vpadle svetlobe ter od fizikalnih in kemijskih lastnosti objekta. Absolutno črno telo absorbira vso vpadlo svetlobo, absolutno belo telo vso vpadlo svetlobo odbija. Absorbiran del svetlobe se pretvarja v toploto, reflektiran oziroma transmitiran del svetlobe povzroča zaznavo barve objekta. Porazdelitev gostote svetlobnega toka po valovnih dolžinah predstavlja nekakšen prstni odtis snovi in njene oblike (Gunde, 2001). Energija (E), ki pride v obliki svetlobe do telesa, se lahko na telesu reflektira (Φ_ρ), absorbira (Φ_α) ter transmitira (Φ_τ) (enačba (14)).

$$E = \Phi_\rho + \Phi_\alpha + \Phi_\tau \quad \dots (14)$$

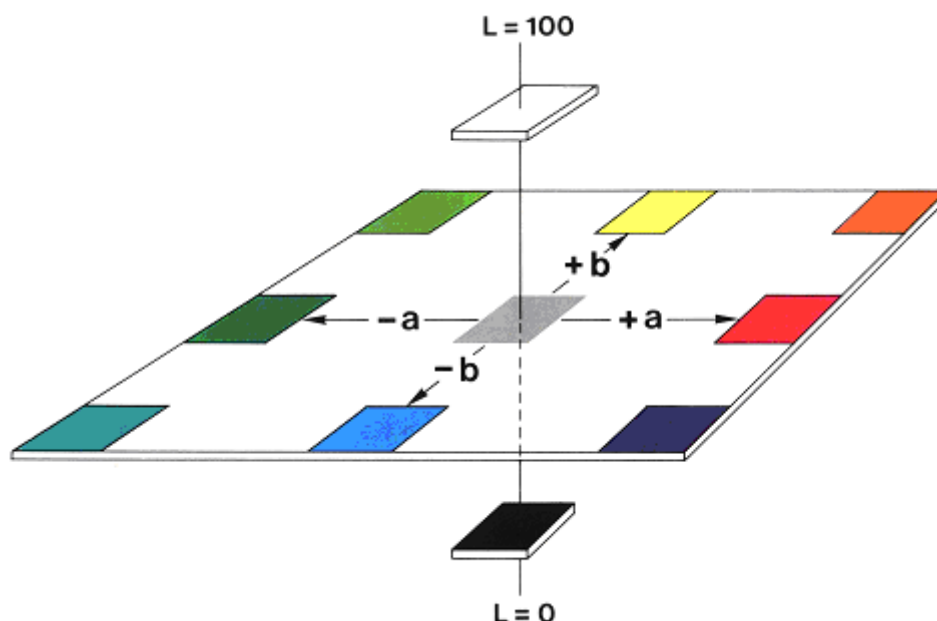
Refleksija je povratek žarka z/iz osvetljene snovi, ne da bi se spremenila valovna dolžina, medtem ko je transmisija prehod svetlobe/sevanje skozi snov (medij), ne da bi se spremenila valovna dolžina. Absorpcija je transformacija (pretvorba) svetlobe/energije sevanja v drugo obliko energije, zaradi vzajemnih učinkov (interakcij) s snovjo, ki energijo vpija. Pri sistemu »premaz – substrat« se energija v obliki transmisije (Φ_τ) transformira v drugo obliko energije in sicer se lahko reflektira ali pa absorbira. Tako lahko pojav (14) zapišemo v obliko enačbe (15).

$$E = \Phi_\rho + \Phi_\alpha \quad \dots (15)$$

Iz enačbe (15) lahko sklepamo, zmanjšanje refleksije pomeni povečanje absorpcije. Sistem »premaz – substrat« barvno temni ter absorbira čedalje več energije, kar pa povzroči povečanje temperature sistema. Ambrosi in Offredi (1996) navajata, da je lahko razlika med temperaturo črne (100 % absorpcija) in bele (100 % refleksija) površine, ki je izpostavljena sončnemu sevanju tudi do 32 °C. Bulian in sod. (2004) navajajo, da izguba transparentnosti in sprememba barve sistemov lahko nakazuje na razkroj filma.

2.4.1 Spektrofotometrična metoda za vrednotenje barve lesa v CIE-L*a*b sistemu

CIE L*a*b* je trodimenzionalni barvni prostor (slika 12), vpeljan po priporočilu Komiteja za barvo CIE leta 1931. Dopolnitve sistema so izšle 1964 in 1976 leta. S tem je CIE želela poenotiti vrednotenje barvnih razlik.



Slika 12: CIEL*a*b* barvni prostor ([#]Altana Chemie, 2006)

Figure 12: CIEL*a*b* color space (Altana Chemie, 2006)

Vrednost L^* opredeljuje svetlost: idealna črna barva ima vrednost $L^* = 0$, idealni difuzni reflektor pa ima vrednost $L^* = 100$. Vrednost a^* opredeljuje položaj na rdeče-zeleni osi, vrednost b^* pa na rumeno modri osi.

Razliko v barvi med dvema vzorcema izračunamo s pomočjo enačb (16) - (19) (indeks 1 označuje stanje na začetku opazovanja, indeks 2 pa parameter po koncu opazovanja).

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^* \quad \dots (16)$$

$$\Delta a^* = a_2^* - a_1^* \quad \dots (17)$$

$$\Delta b^* = b_2^* - b_1^* \quad \dots (18)$$

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

Pojem barvne razlike (ΔE^*) je sestavljen iz treh komponent ΔL^* , Δa^* in Δb^* . Za prvo komponento ΔL^* velja: kadar je $\Delta L^* > 0$, je vzorec svetlejši, kadar pa je $\Delta L^* < 0$, je vzorec temnejši od standarda (svetlost – temnost v primerjavi s standardom). Druga komponenta Δa^* pomeni razliko na rdeče zeleni osi. Kadar je vzorec bolj rdeč kot standard, je $\Delta a^* > 0$. Kadar je odmik $\Delta a^* < 0$, je pa bolj zelen. Tretja komponenta Δb^* pomeni razliko na rumeno modri osi. $\Delta b^* > 0$ pomeni, da je vzorec bolj rumen, $\Delta b^* < 0$ pa, da je vzorec bolj moder od standarda. Nizek ΔE^* ustreza majhni razliki v spremembi barve. Po IKEA specifikaciji IOS-MAT-00435 (Ahlstrand, 1999) je dovoljena toleranca $\Delta E^* = 0,5$, za

katero se smatra, da je še ne opazimo z očesom. Pomanjkljivost CIEL*a*b* sistema je v tem, da se izračunane barvne razlike ne ujemajo popolnoma z vidno zaznavo. Odstopanje vizualne ocene od izračunane barvne razlike je odvisno od barve vzorcev, npr. barvno razliko dveh močno rumenih vzorcev z $\Delta E^* = 5$ zaznamo enako kot razliko dveh sivih vzorcev z $\Delta E^* = 2$. Odstopanja so izrazitejša v področju temnih barv.

2.4.2 Nihajna spektroskopija (FTIR)

Ena od največjih prednosti uporabe metode nihajne (infrardeče vibracijske) spektroskopije v tehniki HATR za raziskave lesa je dejstvo, da lahko les proučujemo brez drage predhodne priprave. Površine, katerih spektre želimo posneti, je potrebno dobro pritisniti na površino (ZnSe) kristala. IR žarek oziroma svetloba z valovnim številom med 4000 in 650 cm^{-1} pa obseva površino. Odvisno od lastnih nihanj kemijskih vezi, se del vpadle infrardeče svetlobe določenih valovnih dolžin na opazovanem objektu absorbira, preostala svetloba pa se odbije. Le-to zazna detektor in jo z matematičnimi algoritmi pretvori v nihajni spekter proučevane snovi. Na ta način dobimo informacijo o prisotnosti različnih funkcionalnih skupin (preglednica 3).

Za razumevanje kemijskih sprememb, ki ga povzroča naravno staranje lesa, je bilo izvedenih več študij z nihajno spektroskopijo. Hon in Feist (1986) ter Sudiyani in sod. (1999) poročajo, da so najbolj dovzetne za fotokemijske reakcije lesa pri naravnem staranju karbonilne in karboksilne skupine ter dvojne ogljikove vezi v aromatskem obroču.

Preglednica 3: Trakovi v nihajnih (FTIR) spektrih lesa

Table 3: Infrared (FTIR) peak identities for wood spectra

Valovno [cm ⁻¹]	število	Prisoja	Vir
680		Upogibno nihanje COH skupine pri celulozi	3
775		Nihanja v galaktanu pri hemicelulozi	4
809		Nihanja v mananu pri hemicelulozi	2
810		Upogibno nihanje v 1,3,4 substituiranih benzenovih obročih lignina	2
870		Upogibno nihanje v 1,3,4 substituiranih benzenovih obročih lignina	2
895		Nihanja skupin na C1 atomih v celulozi in hemicelulozi	2, 3, 5
1050		C-O valenčno nihanje pri celulozi in hemicelulozi	2, 3, 5
1110		Trak O-H skupin pri celulozi in hemicelulozi	2, 5
1160		C-O-C asimetrično nihanje pri celulozi in hemicelulozi	2, 5
1230		Nihanje v siringilnih enotah lignina ali nihanje C=O skupin ksilana	5, 6
1263		C-O valenčno nihanje pri ligninu in hemicelulozi	4
1275		Nihanje v gvajacilnih enotah lignina	6
1315		Kolebno nihanje CH ₂ skupin pri celulozi	2
1325		Kolebno nihanje CH ₂ skupin pri celulozi	3, 5
1330		OH deformacijsko nihanje pri celulozi in hemicelulozi	2
1370		CH ₂ upogibno nihanje pri celulozi in hemicelulozi	2, 3, 5
1425		CH ₂ strižno nihanje pri celulozi, C=C nihanje pri aromatskih skupinah lignina	2, 3, 4, 5
1453		Valenčno nihanje aromatskega obroča in CH ₂ nihanja pri celulozi	2
1460		CH ₃ deformacijsko nihanje pri ligninu in CH ₂ upogibno nihanje pri ksilanu	2, 3, 5
1505		Valenčno nihanje aromatskega obroča pri ligninu	1, 2, 3, 5, 7
1600		Valenčno nihanje aromatskega obroča pri ligninu	1, 2, 3, 5
1643		H-O-H deformacijsko nihanje v absorbirani vodi	2
1660		Nihanje keto-karbonilne skupine konjugirane z benzenovim obročem	1
1730		C=O valenčno nihanje pri ksilanu	3, 5, 8
2900		C-H valenčno nihanje	2, 3, 5
3300		Valenčno nihanje O-H skupin	2, 3, 5

* Viri: 1- (Harrington in sod., 1964), 2- (Michell, 1989), 3- (Bolker in Somerville, 1963), 4- (Liang in sod., 1960), 5- (Michell in sod., 1965), 6- (Sarkanen in sod., 1967), 7- (Colom in sod., 2003), 8- (Xie in sod., 2005).

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIAL

3.1.1 Priprava lesnih vzorcev

Iz beljave rdečega bora (*Pinus sylvestris* L.) smo izdelali vzorce dimenzij 420 mm × 120 mm × 25 mm. Pri pripravi vzorcev smo upoštevali naslednje parametre: vzorci so bili brez grč, imeli so čim bolj vzporedne branike, bili so polradialno usmerjeni, inklinacija branik je bila med 0° in 45°. Les ni bil okužen z lesnimi glivami in ni bil pomodrel. Za različne teste smo iz vzorcev pripravili preskušance različnih velikosti.

3.1.1.1 Modifikacija lesnih vzorcev

Modifikacijo vzorcev dimenzij 420 mm × 120 mm × 25 mm so izvedli na "Institute of Wood Biology & Wood Technology, Büsgenweg 4, D-37077 Göttingen". Nekateri parametri modifikacije nam niso znani, v osnovi pa je modifikacija potekala po naslednjem postopku: najprej so vzorce kondicionirali pri normalni klimi ($T = (23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in $\varphi = (50 \pm 5) \%$). Pri modifikaciji je bila uporabljena komercialna DMDHEU ("Arkofix NG", Krause in sod., 2003). Prvi korak modifikacije lesa z DMDHEU je bila vakuumaska impregnacija s 30 % vodno raztopino DMDHEU, ki je vseboval kot katalizator magnezijev klorid. Sledi sušenje pri normalni klimi ($T = (23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in $\varphi = (50 \pm 5) \%$) in nato segrevanje na 120 °C (Krause in sod. 2003). Na koncu modifikacije pa je bilo vzorce potrebno še kondicionirati.

3.1.2 Uporabljeni premazi za zunanjo uporabo

V raziskavi nismo uporabili realnih sistemov (industrijski nanos v več plasteh npr. temelj, prvi in drugi nanos končnega premaza), temveč smo iskali interakcije med substratom in premazom ter vpliv le-teh na posamezne lastnosti. Tako smo uporabili devet različnih premazov za zunanjo uporabo in sicer ICP (Internal Comparison Product alkyd stain) (SIST EN 927-3), poltransparenten rjav pigmentiran alkidni premaz, poltransparenten rjav pigmentiran akrilni premaz, prekrivni pigmentiran bel alkidni premaz, prekrivni pigmentiran bel akrilni premaz, transparenten nepigmentiran alkidni premaz brez fotostabilizatorjev, transparenten nepigmentiran akrilni premaz brez fotostabilizatorjev, transparenten nepigmentiran alkidni premaz s fotostabilizatorji in transparenten nepigmentiran akrilni premaz s fotostabilizatorji. Natančnejša sestava premazov po podatkih proizvajalca je podana v nadaljevanju.

3.1.2.1 Sestava premazov

3.1.2.1.1 ICP - Internal Comparison Product alkyd stain

Sestava ICP, v nadaljevanju "premaz 1", je naslednja:

Vezivo	alkid	52,82 %
Pigment	rdeč, rumen	6,93 %
Reološki dodatki		0,60 %
Katalizatorji	kalcij (Ca), kobalt (Co), cirkonij (Zr)	3,44 %
Biocidi		0,72 %
Lovilci prostih radikalov	HALS	0,45 %
Inhibitor	metiletilketoksim	0,20 %
Topilo		34,84 %

3.1.2.1.2 Poltransparenten rjav pigmentiran alkidni premaz

Sestava poltransparentnega rjavega pigmentiranega alkidnega premaza, v nadaljevanju "premaz 2", je naslednja:

Vezivo	alkid	45,00 %
Pigment	transparenten železov oksid	3,00 %
Reološki dodatki		2,00 %
Katalizatorji	kalcij (Ca), kobalt (Co), cirkonij (Zr)	3,30 %
Inhibitor	metiletilketoksim	0,30 %
Topilo	terpentin	37,50 %
Razni dodatki		8,90 %

3.1.2.1.3 Poltransparenten rjav pigmentiran akrilni premaz

Sestava poltransparentnega rjavi pigmentiranega akrilnega premaza, v nadaljevanju "premaz 3", je naslednja:

Vezivo	akril	78,00 %
Pigment	transparenten železov oksid	3,00 %
Koalescent	butilglikol, butildiglikol	3,40 %
Nevtralizacijski dodatek	amoniak	0,10 %
Odpenjevalec	silikonskega tipa	0,50 %
Dodatek za omakanje	silikonskega tipa	0,50 %
Topilo	demineralizirana voda	10,50 %
Razni dodatki		1,00 %
Voski		3,00 %

3.1.2.1.4 Prekrivni pigmentiran bel alkidni premaz

Sestava prekrivnega pigmentiranega belega alkidnega premaza, v nadaljevanju "premaz 4", je naslednja:

Vezivo	alkid	60,00 %
Pigment	titanov dioksid	19,00 %
Reološki dodatki		2,00 %
Katalizatorji	kalcij (Ca), kobalt (Co), cirkonij (Zr)	3,30 %
Inhibitor	metiletilketoksim	0,30 %
Topilo	terpentin	14,40 %
Razni dodatki		1,00 %

3.1.2.1.5 Prekrivni pigmentiran bel akrilni premaz

Sestava prekrivnega pigmentiranega belega akrilnega premaza, v nadaljevanju "premaz 5", je naslednja:

Vezivo	akril	60,00 %
Pigment	titanov dioksid	19,00 %
Koalescent	propilenglikol, butildiglikol	3,40 %
Nevtralizacijski dodatek	amoniak	0,10 %
Odpenjevalec	silikonskega tipa	1,30 %
Dodatek za omakanje	silikonskega tipa	0,70 %
Topilo	demineralizirana voda	10,50 %
Razni dodatki		2,00 %
Voski		3,00 %

3.1.2.1.6 Transparenten nepigmentiran alkidni premaz brez fotostabilizatorjev

Sestava transparentnega nepigmentiranega alkidnega premaza brez fotostabilizatorjev, v nadaljevanju "premaz 6", je naslednja:

Vezivo	poliuretan/alkid	65,00 %
Reološki dodatki		2,00 %
Katalizatorji	kalcij (Ca), kobalt (Co), cirkonij (Zr)	3,30 %
Inhibitor	metiletilketoksim	0,30 %
Topilo	terpentin	10,50 %
Razni dodatki		16,90 %
Voski		2,00 %

3.1.2.1.7 Transparenten nepigmentiran akrilni premaz brez fotostabilizatorjev

Sestava transparentnega nepigmentiranega akrilnega premaza brez fotostabilizatorjev, v nadaljevanju "premaz 7", je naslednja:

Vezivo	akril	78,00 %
Koalescent	butilglikol, butildiglikol	3,40 %
Nevtralizacijski dodatek	amoniak	0,10 %
Odpenjevalec	silikonskega tipa	0,50 %
Dodatek za omakanje	silikonskega tipa	0,50 %
Topilo	demineralizirana voda	10,50 %
Razni dodatki		4,00 %
Voski		3,00 %

3.1.2.1.8 Transparenten nepigmentiran alkidni premaz s fotostabilizatorji

Sestava transparentnega nepigmentiranega alkidnega premaza s fotostabilizatorji, v nadaljevanju "premaz 8", je naslednja:

Vezivo	poliuretan/alkid	65,00 %
Fotostabilizatorji	UV absorberji/HALS	3,00 %
Reološki dodatki		2,00 %
Katalizatorji	kalcijski (Ca), kobalt (Co), cirkonij (Zr)	3,30 %
Inhibitor	metiletilketoksim	0,30 %
Topilo	terpentin	10,50 %
Razni dodatki		13,90 %
Voski		2,00 %

3.1.2.1.9 Transparenten nepigmentiran akrilni premaz s fotostabilizatorji

Sestava transparentnega nepigmentiranega akrilnega premaza s fotostabilizatorji, v nadaljevanju "premaz 9", je naslednja:

Vezivo	akril	78,00 %
Fotostabilizatorji	UV absorberji/HALS	3,00 %
Koalescent	butilglikol, butildiglikol	3,40 %
Nevtralizacijski dodatek	amoniak	0,10 %
Odpenjevalec	silikonskega tipa	0,50 %
Dodatek za omakanje	silikonskega tipa	0,50 %
Topilo	demineralizirana voda	10,50 %
Razni dodatki		1,00 %
Voski		3,00 %

3.2 METODE

3.2.1 Proučevanje lastnosti premazov v tekočem stanju

3.2.1.1 Določanje viskoznosti

Odpornost tekočine proti kakršnikoli ireverzibilni pozicijski spremembi volumna se imenuje viskoznost. Določena je kot razmerje med strižno napetostjo in strižno hitrostjo ter odraža notranje trenje tekočin (Rijckaert in sod., 2001). Premazi za les so tipična tiksotropna sredstva, kar pomeni, da njihova viskoznost pri konstantni strižni hitrosti zvezno pojema s časom delovanja striga. Po prenehanju delovanja striga se razgrajena struktura ponovno obnovi in viskoznost se vrne na prvotno vrednost (Rijckaert in sod., 2001).

Viskoznost premazov smo določali iz iztočnih časov, izmerjenih po standardu DIN 53 211 (1987). Meritve smo izvajali pri standardnih pogojih ($T = (23 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ in $\varphi = (50 \pm 5) \%$). Za vsak premaz smo naredili po pet vzporednih meritev ter viskoznost izračunali po enačbi (20) (DIN 53 211, 1987). Rezultat smo podali kot povprečje petih meritev.

$$\nu = 4,57 \cdot t - \frac{452}{t} \quad \dots (20)$$

ν	=	kinematična viskoznost	[mm ² /s]
t	=	iztočni čas	[s]

3.2.1.2 Določanje suhe snovi

Poznavanje količine suhe snovi, ki jo vsebuje premaz, je pomembno za vzpostavitev ekonomsko utemeljenih tehnoloških postopkov površinske obdelave lesa. Debelina filma je namreč neposredno odvisna od količine suhe snovi, ki jo vsebujejo premazna sredstva. Telesnino, oziroma delež suhe snovi v premazih, smo ugotavljali po standardu SIST EN ISO 3251 (1997). Test smo opravljali pri standardnih pogojih ($T = (23 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ in $\varphi = (50 \pm 5) \%$). V očiščene in posušene steklene čaše smo dali po 1 g premaza (m_0), ki smo ga stehali na $(1 \pm 0,1)$ g natančno. Potem smo čaše pustili za 10 do 15 minut v standardnih pogojih, nato pa prenesli na temperaturo $105 ^\circ\text{C}$. Po sušenju smo čaše postavili v eksikator in jih pustili, da so se ohladile na sobno temperaturo. Ohlajene smo stehali in izračunali maso ostanka (m_1). Po enačbi (21) smo izračunali telesnino oziroma suho snov.

$$NV = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad \dots (21)$$

NV	=	telesnina	[%]
m_0	=	masa testiranega premaza	[g]
m_1	=	masa ostanka	[g]

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

3.2.1.3 Gostota

Gostoto premazov smo določali po standardu SIST EN ISO 2811-1 (2002). Najprej smo premaze in piknometre postavili za 30 minut v prostor s konstantno temperaturo ($23 \pm 0,5$) °C. Sledilo je tehtanje piknometra (m_1 , zaokroženo na 10 mg). Piknometre smo nato previdno napolnili s premazom ter stehali (m_2). Gostoto premaza smo izračunali po enačbi (22).

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V_t} \quad \dots (22)$$

ρ	=	gostota testiranega premaza	[g/mL]
m_2	=	masa praznega piknometra	[g]
m_1	=	masa polnega piknometra	[g]
V_t	=	volumen piknometra pri testni temperaturi	[mL]

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

3.2.1.4 Površinska napetost

Vsem premazom smo izmerili površinsko napetost. Meritve smo izvedli v laboratorijih LERMAB, Universite Henri Poincare, Faculte des Sciences, Nancy, Francija. Za merjenje površinske napetosti smo uporabili Wilhelmyevo metodo potapljanja prežarjene Pt ploščice v premaz, tako kot sta podrobno opisala Magnus in Ingvar (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.

3.2.2 Proučevanje nekaterih lastnosti DMDHEU modificiranega lesa rdečega bora

3.2.2.1 Izpiranje iz DMDHEU modificiranega lesa

Izpiranje smo izvedli po standardni laboratorijski metodi SIST EN 84 (1996). Pripravili smo vzorce dimenzij 500 mm × 250 mm × 150 mm, katerim čel nismo zaščitili, čeprav je to zapisano v standardu, saj smo želeli, čim bolj realno izpiranje. Po deset vzorcev z DMDHEU modificiranega lesa ter po deset vzorcev iz lesa rdečega bora smo pri temperaturi (103 ± 2) °C najprej posušili do absolutno suhega stanja. Po osušitvi smo jih

stehtali ter pustili dva dni pri sobni klimi. Sledilo je vakuumsko impregniranje z destilirano vodo. To smo naredili tako, da smo jih položili v čašo z vodo ter jih vakumirali 20 minut (98 % vakuum). Ko smo končali z vakuumiranjem, smo vzorce izpostavili nadtlaku (4 bare) za 10 minut. Nato smo kontrolne vzorce ter z DMDHEU modificirane vzorce postavili v dve ločeni čaši in jih prelili z destilirano vodo. Vodo smo v 14 dneh zamenjali deset krat. Izpirke smo zbirali ločeno za vsak sistem. Zbrano vodo smo na koncu poskusa analizirali na vsebnost magnezija (Mg) s plamensko atomsko absorpcijsko spektroskopijo (FLAAS). Meritve so potekale v Laboratoriju za gozdno ekologijo Gozdarskega inštituta Slovenije, z inštrumentom: Varian Spectra AA Duo FS240. Pred analizo smo morali izpirek iz vzorca primerno razredčiti, tako da je bila koncentracija preiskovanih ionov v raztopinah med 0,5 in 2,0 ppm.

Po izpiranju smo vzorce še enkrat posušili do absolutno suhega stanja in stehtali. Tako smo lahko določili delež izpirljivih sredstev iz DMDHEU modificiranega lesa. Po tehtanju smo izprane in neizprane modificirane vzorce zmleli in jim določili vsebnost dušika in ogljika z elementno analizo (CNS). Pred analizo smo vzorce 16 tednov klimatizirali. V keramične ladjice smo zatehtali 0,2 g lesnega prahu in nato določili vsebnost dušika ter tudi ogljika in žvepla. Vendar podatkov za zadnji element nismo ovrednotili, saj molekula DMDHEU ne vsebuje žvepla. Meritve so potekale na inštrumentu CNS Leco 2000 v Laboratoriju za gozdno ekologijo Gozdarskega inštituta Slovenije.

3.2.2.2 Določanje ravnovesne vlažnosti in dimenzijske stabilnosti

Ravnovesno vlažnost in dimenzijsko stabilnost smo ugotavljali tako kot so predlagali Krause in sod. (2004). Pripravili smo dvajset vzorcev dimenzij 25 mm × 25 mm × 25 mm iz DMDHEU modificiranega lesa ter dvajset vzorcev iz netretirane beljave rdečega bora (*Pinus sylvestris* L.). Vzorce smo najprej kondicionirali pri normalni klimi, nakar smo jih 30 minut vakuumsko impregnirali z destilirano vodo (98% vakuum). Po impregnaciji smo jih stehtali in izmerili dimenzije (tangencialno in radialno). Desorpcijo vode iz vzorcev smo merili z izpostavljanjem zaporednim različnim klimatskim razmeram kot je razvidno iz preglednice 4.

Preglednica 4: Določanje vlažnosti in krčenja lesa pri različnih klimatskih pogojih

Table 4: Determination of the equilibrium moisture content and shrinking of wood in different climatic conditions

Klima	Temperatura	Relativna zračna vlažnost	Raztopina soli
1	20 °C	88 %	Cinkov sulfat ($\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$)
2	20 °C	65 %	Natrijev nitrit (NaNO_2)
3	20 °C	44 %	Kalijev karbonat ($\text{K}_2\text{CO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$)
4	20 °C	33 %	Magnezijev klorid ($\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$)

Vzorci so bili v posamezni klimi tako dolgo, dokler se masi, ki smo ju stehtali v razmaku 6 ur, nista razlikovali za več kot 0,1 %. Vzorcem smo izmerili še dimenzije ter jih nato

izpostavili naslednji klimi. Na koncu smo jih posušili do absolutno suhega stanja. Sušili smo jih 24 ur pri temperaturi $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Vlažnost vzorcev je bila izračuna po enačbi (23):

$$u_h\% = \frac{m_{vl} - m_o}{m_o} \times 100\% \quad \dots (23)$$

$u_h\%$	=	ravnovesna vlažnost pri relativni zračni vlažnosti h ($h = 88\%, 65\%, 44\%, 33\%$)	[%]
m_{vl}	=	masa kondicioniranega vzorca pri relativni zračni vlažnosti h ($h = 88\%, 65\%, 44\%, 33\%$)	[g]
m_o	=	masa absolutno suhega vzorca	[g]

Radialne (R) in tangencialne (T) skrčke smo izračunali ločeno po enačbi (24):

$$\beta_{(R,T)h} = \frac{l_{(R,T)h} - l_{(R,T)o}}{l_{(R,T)o}} \quad \dots (24)$$

$\beta_{(R,T)h}\%$	=	radialni ali tangencialni skrček pri relativni zračni vlažnosti h ($h = 88\%, 65\%, 44\%, 33\%$)	[%]
$l_{(R,T)h}$	=	radialna ali tangencialna dolžina vzorca pri relativni zračni vlažnosti h ($h = 88\%, 65\%, 44\%, 33\%$)	[mm]
$l_{(R,T)o}$	=	radialna ali tangencialna dolžina vzorca v absolutno suhem stanju	[mm]

Dimenzijskih sprememb pa nismo merili v vzdolžni smeri, saj se dimenzije v tej smeri ne spreminjajo signifikantno. Pri merjenju dimenzij v vzdolžni smeri bi naredili večjo mersko napako od dejanskih dimenzijskih spremembe.

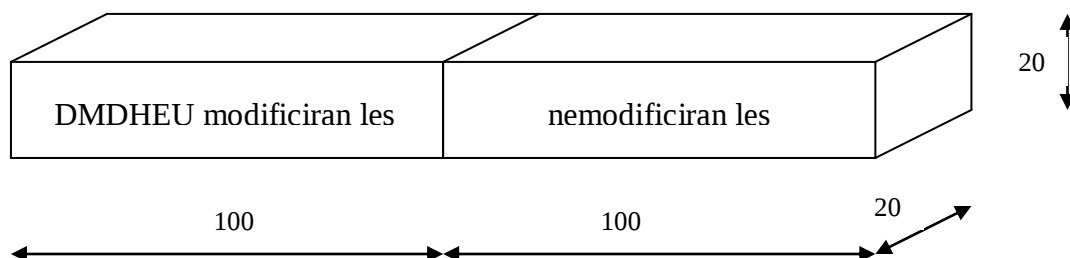
Za določanje protikrčitvene učinkovitosti (ASE %) (enačba (25)) smo izvedli dva cikla meritev. V prvem ciklu smo vzorce izpostavljali vsem različnim klimam (preglednica 4), medtem ko smo pri drugem ciklu izvedli samo vakuumsko impregnacijo z destilirano vodo ter nato vzorce posušili do absolutno suhega stanja.

$$ASE\ \% = \frac{\beta_{nemodificiran} - \beta_{modificiran}}{\beta_{nemodificiran}} \times 100\ \% \quad \dots (25)$$

$ASE\ \%$	=	protikrčitvena učinkovitost	[%]
$\beta_{nemodificiran}$	=	skrček nemodificiranega lesa	[%]
$\beta_{modificiran}$	=	skrček modificiranega lesa	[%]

3.2.2.3 Ugotavljanje modula elastičnosti

Za karakterizacijo vzdolžnega elastičnega – Youngovega modula z DMDHEU modificiranega in netretiranega lesa smo uporabili naravno vibracijsko analizo. Izdelali smo vzorce dimenzije dolžine 100 mm, širine 20 mm ter debeline 20 mm, ki so bili vzporedni (slika 13). Tako smo se poskušali čim bolj izogniti razlikam v makroskopski, mikroskopski ter submikroskopski strukturi in zgradbi lesa.



Slika 13: Priprava vzporednih vzorcev

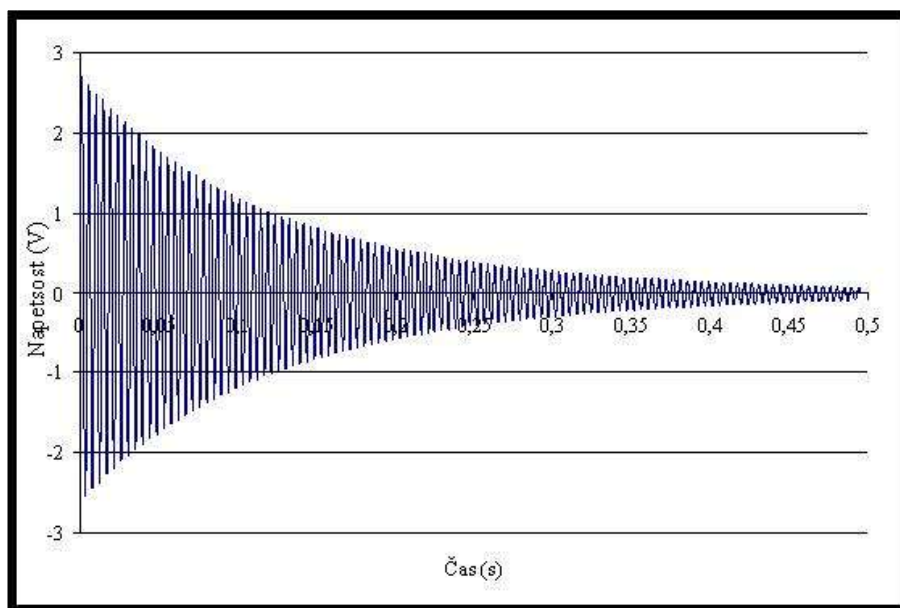
Figure 13: Preparing of parallel samples

Po modifikaciji smo iz vzporednih vzorcev pripravili za vsak substrat po dvanajst vzorcev, dimenzij dolžine 100 mm, širine 10 mm ter debeline 2 mm. Vzorce smo najprej kondicionirali v normalni klimi s temperaturo $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in relativno zračno vlažnostjo $(65 \pm 5) \%$ tako dolgo, da smo pri dveh zaporednih tehtanjih dosegli konstantno maso. Na koncih vzorca smo nalepili po 1 cm^2 aluminijaste folije ter ga konzolno vpeli. Po vpetju smo po njem udarili z gumijastim kladivom. S pomočjo induktivnega merilnika razdalje smo merili pomik pritrjene aluminijaste folije na vzorcu. Z ustreznim računalniškim programom smo izračunali lastno frekvenco vzorca ter izmerili pomike v času 0,5 sekunde (slika 14) (Rep in sod., 2004). Elastični modul vzorcev smo nato izračunali po enačbah (26) in (27) (Shaabana, 1995),

$$\nu_0 = \frac{C}{2 \cdot \pi \cdot l^2} \cdot \sqrt{\frac{E \cdot I}{\rho \cdot A}}, \quad I = \frac{a \cdot h^3}{12}, \quad A = a \cdot h, \quad \rho = \frac{m}{a \cdot h \cdot l} \quad \dots (26)$$

$$E = \frac{48 \cdot \pi^2 \cdot \nu_0^2 \cdot m \cdot l^3}{C^2 \cdot h^3 \cdot a} \quad \dots (27)$$

kjer je E – elastični modul (N/m^2), ν_0 – lastna frekvenca (s^{-1}), $C = 3,51563$ – konstanta iz Bernoullijeve enačbe, I – vztrajnostni moment (m^4), ρ – gostota (kg/m^3), l – dolžina vzorca (m), a – širina vzorca (m), h – višina vzorca (m), A – površina prečnega preseka (m^2) in m – masa vzorca (kg).



Slika 14: Krivulja zamiranja dušenega nihanja (Muršič, 1991)

Figure 14: Exponentially damped sine (Muršič, 1991)

3.2.3 Proučevanje lastnosti sistema (DMDHEU modificiran les rdečega bora – premaz v tekočem stanju)

3.2.3.1 Določanje kontaktnega kota

Za merjenje kota omakanja smo pripravili vzorce dimenzij 100 mm × 20 mm × 10 mm. Za vsak premaz in vodo smo pripravili po tri vzorce, tako smo imeli 30 vzorcev iz DMDHEU modificiranega lesa ter 30 vzorcev iz beljave lesa rdečega bora. Za merjenje kontaktnega kota smo nato za posamezen sistem vzorec izbirali naključno.

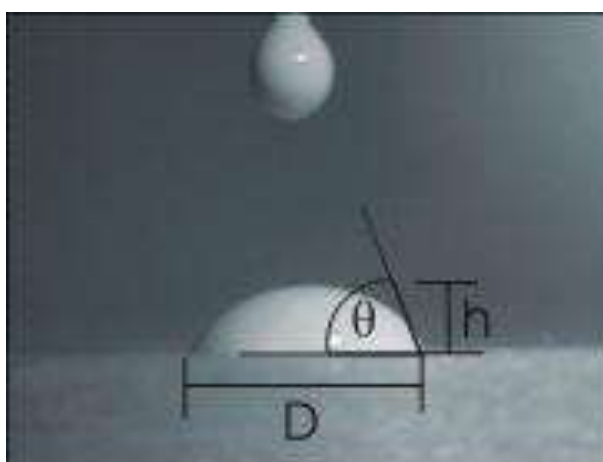
Statični kot omakanja smo merili tako kot predlagata Scheikl in Dunky (1996). Kapljico premera 2 do 4 mm kanemo z brizgalko na površino lesa. Avtorja predlagata, da se v času 6 minut izmeri 30 kotov omakanja. Začetek merjenja pa naj bi bil, ko se kapljica loči od injekcijske igle. Posamezni avtorji različno priporočajo, kdaj naj bi pričeli z merjenjem kota omakanja. Kalnis in sodelavci (1998) citirano po Bogner (1990) priporočajo merjenje kota omakanja po 3 - 5 sekundah, medtem ko Nguyen in Johns (1978) priporočata merjenje v prvi sekundi.

Na podlago smo injicirali tudi destilirano vodo ter naredili za posamezen sistem po trideset meritev. Kapljico vode smo snemali približno petindvajset sekund z digitalnim fotoaparatom Olympus, ki je bil nameščen na stereomikroskopu. Fotoaparat omogoča snemanje 12 slik na sekundo. Povečava, ki smo jo uporabili na stereomikroskopu, je bila 16×. Ko smo posneli kapljico med razlivanjem, smo po prvi sekundi iz video posnetka odvzeli sliko. Prenesli smo jo v računalniški program Image-Pro Plus 3.0 Demo, ki vsebuje merilne aplikacije.

S predpostavko, da je oblika kapljice na površini substrata del sfere, lahko kot omakanja (θ) izračunamo iz trigonometrične korelacije (enačba (28)) iz višine (h) in širine (D) kapljice (slika 15) (Bogner, 1990; Scheikl in Dunky, 1998; Gindl in sod., 2001).

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{D} \quad \dots (28)$$

θ	=	kontaktni kot	[°]
h	=	višina kapljice	[mm]
D	=	premer kapljice	[mm]



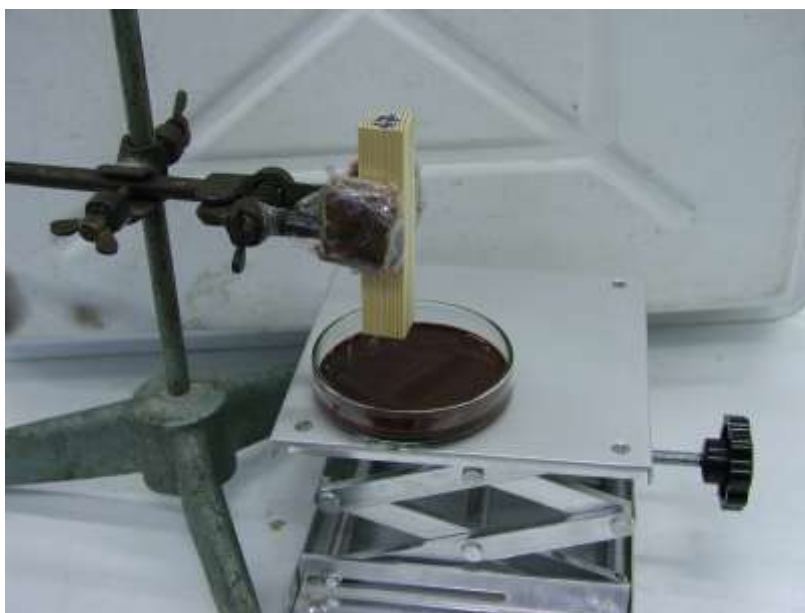
Slika 15: Parametri kapljice za izračun kontaktnega kota (Bogner, 1990; Liptáková in Kúdela, 2002)

Figure 15: Parameters of droplet for the calculation of the contact angle (Bogner, 1990; Liptáková and Kúdela, 2002)

3.2.3.2 Določanje penetracije

Da smo lahko primerjali penetracijo premazov v oba substrata, smo pripravili vzorce dimenzij $100 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ iz modificiranega in nemodificiranega lesa. Za vsak premaz smo uporabili po tri vzorce iz modificiranega in po tri vzorce iz nemodificiranega lesa. Vzorce smo predhodno klimatizirali v normalni klimi. Po kondicioniranju smo čelo vzorcev potopili v premaz. Potapljanje vzorcev je trajalo pet minut. Ugotovljeno je bilo, da se večina navzema pri potapljanju izvrši v prvi minuti (Nussbaum in sod., 1994; De Meijer in sod., 1998), vendar pa je možnost, da ti podatki niso pravilni zaradi zasuševanja premazov ob prekinitvi potapljanja. Potapljanje vzorcev smo izvedli za ta namen prirejeni napravi (slika 16). Vzorec je bil potopljen v premaz le en milimeter globoko. Po potapljanju smo vzorce obrisali s papirnato brisačo po vzdolžnih ploskvah in prečnem prerezu. Takoj zatem smo jih prestavili v sušilnik, kjer je potekalo odparevanje topil. V sušilniku smo jih pustili eno uro pri temperaturi $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Po sušenju premaza smo

vzorke klimatizirali v normalni klimi, nakar smo iz posameznega vzorca pripravili manjši orientiran vzoreček velikosti $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, pri čemer je bil premaz na prečnem prerezu ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$). Vzorce smo nato potopili v destilirano vodo ter jih najprej eno uro vakuumsko impregnirali z vodo (90 % vakuum), nato pa smo jih še eno uro tlačno impregnirali pri pritisku 8 barov. Po impregnaciji smo iz vzorčkov z mikrotomom narezali ploščice z največjimi radialnimi površinami. Preparate smo obarvali z barvilom Sudan IV. Preden smo jih postavili na krovno steklo in jih vklopili z glicerolom, smo jih še izprali v vodi. Globino penetracije smo določali s stereomikroskopom Olympus. Preparate smo opazovali pri $15\times$ povečavi.



Slika 16: Priprava za izvajanje potapljanja vzorcev v premaz

Figure 16: Arrangement for diving performing of samples into coating

3.2.4 Preiskave lastnosti sistema (z DMDHEU modificiran les rdečega bora – utrjen površinski premaz)

3.2.4.1 Določanje oprijemnosti

Oprijemnost premazov smo ugotavljali po Rosenheimski metodi – metoda mokre oprijemnosti s pomočjo križnega reza (Institut für Fenstertechnik e.V., 1999). Pri tej metodi s skalpelom v razmiku 2 mm enajstkrat vzporedno zarežemo v premaz do substrata. Dolžina reza mora biti 60 mm. Prvih enajst rezov smo izvršili pod kotom 45° na potek lesnih vlaken. Naslednjih enajst rezov smo izvedli pravokotno na prve reze. Pri tem smo pazili, da so zareze segale vse do podlage. Tako smo ustvarili mrežo, v kateri je 10×10 kvadratkov velikost $(2 \times 2)\text{ mm}^2$.

Preglednica 5: Ocenjevanje oprijemnosti

Table 5: Estimation of adhesion

Ocene	Opis ocene
0	Noben kvadrat ni poškodovan 0 %
1	Majhna odluščitev, poškodbe na manj kot 5 % površine
2	Odluščitev ob robovih in na rezih, poškodbe na 5-15 % površine
3	Odluščitev v kotih ter deli kvadratov, poškodbe na 15-35 % površine
4	Premaz se odlušči v trakovih, odluščitev celih kvadratov, poškodbe na 35-65 % površine
5	Odlušči se več kot 65 % površine

Po zarezovanju smo na mrežasto površino postavili mokro krpo. Po dveh urah smo krpo odstranili ter odvečno vlago na površini popivnali. Na mrežo smo nalepili približno 50 mm dolg lepilni trak (Biersdorf tesa® 4124). Trak smo po petih minutah približno pod kotom 60° odtrgali s površine s konstantno hitrostjo in ga nalepili na prosojno folijo, kar nam je bilo v pomoč pri ocenjevanju oprijemnosti. Po tej metodi smo oceno mokre oprijemnosti določili na podlagi deleža površine odluščenega filma premaza (preglednica 5).

3.2.4.2 Določanje prepustnosti za vodno paro

Prepustnost za vodno paro smo ugotavljali po standardu SIST EN 927-4 (2000). Iz treh ustrezno premazanih vzorcev dimenzij $(340 \pm 2) \text{ mm} \times (70 \pm 2) \text{ mm} \times (20 \pm 2) \text{ mm}$ smo pripravili po šest vzorcev velikosti $(150 \pm 2) \text{ mm} \times (70 \pm 2) \text{ mm} \times (20 \pm 2) \text{ mm}$. Netestne površine oziroma robove, čela in nasprotne površine smo premazali z dvokomponentnim epoksidnim premazom EPOLOR HB proizvajalca Color Medvode. Po premazovanju z epoksidnim premazom smo pet, po videzu najboljših vzorcev (za vsak sistem), izpostavili za minimalno 28 dni, oziroma do takrat, ko smo pri dveh zaporednih tehtanjih dosegli konstantno maso, klimi s temperaturo $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in relativno zračno vlažnostjo $(65 \pm 5) \%$. Potem smo vzorce predkondicionirali. Najprej smo jih z navzdol obrnjeno testno površino za 24 ur položili v destilirano vodo. Po 24 urah smo jih za tri ure izpostavili temperaturi $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in relativni zračni vlažnosti $(65 \pm 5) \%$. Nato smo jih tri ure sušili pri temperaturi $50 ^\circ\text{C}$. Sledila je 18 urna izpostavitve temperaturi $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in relativni zračni vlažnosti $(65 \pm 5) \%$. Ta postopek je bilo potrebno dvakrat ponoviti. Vse sisteme smo predkondicionirali hkrati, nakar smo jih izpostavili normalni klimi do takrat, da so dosegli konstantne maso.

Ko so preskušanci dosegli konstantno maso, smo jih stekali in zapisali začetno maso - $[m(0)]$. Nato smo jih izpostavili za 14 dni klimi s temperaturo $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in relativno zračno vlažnostjo 98 %. Po 14 dneh smo jih stekali $[m(14)]$ ter jih postavili v komoro s temperaturo $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in relativno zračno vlažnostjo $(65 \pm 5) \%$. Po 14 dneh smo vzorce ponovno stekali $[m(28)]$. Na koncu smo po enačbi (29) izračunali dinamično permeabilnost vodne pare (DMP):

$$DMP = \frac{WD(14)}{WA(14)} \times 100\%, \quad \dots (29)$$

pri čemer je $WD(14)$ povprečna vrednost desorpcije vode v gramih ($m(14) - m(28)$) in $WA(14)$ povprečna vrednost absorpcije vode v gramih ($m(14) - m(0)$).

3.2.4.3 Določanje prepustnosti za tekočo vodo

Prepustnost za vodo smo ugotavljali po standardu SIST EN 927-5 (2000). Uporabili smo po pet vzorcev posameznega sistema, ki so bili predhodno uporabljeni za določanje paroprepustnosti. Vzorce je bilo potrebno ponovno predkondicionirati. To smo izvedli po postopku iz standarda SIST EN 927-4 (2000), ki smo ga že opisali v prejšnjem poglavju. Po predkondicioniranju smo vzorce izpostavili normalni klimi do konstantne mase. Nato smo jih stehali in zapisali začetno maso (m_0). Vzorce smo položili v posodo, v kateri je bila destilirana voda. Testna površina je morala biti pod vodo. Po 72 urah smo preskušance odstranili iz vode, jih obrisali ter stehali (m_1). Za vsak vzorec smo izračunali navzem vode ($m_1 - m_0$), rezultat pa podali kot povprečje v g/m^2 .

3.2.4.4 Določanje odpornosti sistema proti glivam modrivkam

Odpornost sistema »premaz – substrat« proti glivam modrivkam smo preverjali po standardu SIST EN 152 (1996) ter po obrnjeni metodi (Van Acker in sod., 1998). Pri obeh metodah je priprava hranilnega medija enaka. V 1000 mL hranilnega medija zatehtamo 20 g koncentriranega sladnega ekstrakta (*malt extract*), nato dodamo 12,5 g citronske kisline monohidrata ter dolijemo 120 mL 1 M NaOH in 390 mL 0,1 M HCl. Na koncu smo dopolnili z destilirano vodo do 1000 mL. pH tako pripravljene raztopine mora biti 4,2, kar smo uravnavali z dodajanjem bodisi raztopine NaOH ali pa raztopine HCl. 150 mL hranilne raztopine smo raztočili v 500 mL erlenmajerice, ki smo jo 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 ostalo polovico pa kulturo glive *Sclerophoma pithyophila* (Corda) Hohn. Površina treh cepičev, cepljenih v posamezno erlenmajerico, je bila približno 1 cm². Delo je potekalo v sterilnih pogojih v laminariju, kar je preprečilo okužbo s sporami iz zraka. Po cepljenju smo erlenmajerice zaprli z aluminijasto folijo ter s papirjem in nato zatesnili z gubicami, nakar smo jih namestili na stresalnik. Glivi sta preraščali štiri dni ob stalnem stresanju 84 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 obe glivi skupaj zmešali. Tako smo dobili suspenzijo spor za okužbo vzorcev.

S folijo in papirjem zaprte Kollejeve steklenice z vstavljenim filternim papirjem smo sterilizirali v avtoklavu. Po sterilizaciji smo v vsako Kollejevo steklenico nalili po 15 mL suspenzije spor gliv modrivk ter vstavili vzorec, katerega smo najprej v celoti pomočili za eno do dve sekundi v suspenzijo spor. 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. Na koncu smo jih vzeli iz steklenic, očistili površino z vlažno krpo ter določili obseg in intenzivnost obarvanja.

3.2.4.4.1 Ugotavljanje odpornosti sistema proti glivam modrivkam po standardu SIST EN 152

Odpornost proti glivam modrivkam smo ugotavljali po standardu SIST EN 152. Za test je bilo potrebno pripraviti vzorec velikosti 90 mm × 40 mm × 10 mm. Vzorec je na sredini spodnje strani zarezan z 2 mm širokim in 4 mm globokim utorom. Testna površina je zgornja stran in ima zaokrožene robove z 2 mm radijem. Standard predvideva, da sta čeli vzorca zatesnjeni oziroma zaščiteni, da hife gliv skozi čelo ne prodirajo v vzorec. V steklenice se pri izpostavitvi modrenju vzorci postavijo s testno površino navzgor oziroma z utorom navzdol.

Po opisanem postopku smo za test SIST EN 152 pripravili vzorce z DMDHEU modificiranega lesa in iz lesa rdečega bora. Za vsak sistem (preglednica 6) »premaz – substrat« smo pripravili po šest vzorcev (skupaj 120 vzorcev). Vzorce smo najprej izpostavili umetno pospešenemu staranju in sicer 500 ciklom. Kot je razvidno iz preglednice 10, so bili vzorci podvrženi izmeničnemu delovanju vlaženja, sušenja in delovanja UV svetlobe. Pripravili smo tudi po šest vzorcev nestaranega z DMDHEU modificiranega lesa ter po šest vzorcev nestaranega lesa rdečega bora. Ta sistema vzorcev smo potrebovali za primerjavo okužbe modificiranega in nemodificiranega lesa.

Po šestih tednih izpostavitve delovanju gliv modrivk smo vzorce očistili in ocenili stopnjo pomodrelosti površin vzorcev po naslednjih kriterijih:

0 – ni modrenja; ni vidnih modrih madežev na opazovani površini vzorca;

1 – na zgornji površini so opaženi madeži modrivk; madeži se ne smejo stikati, na celotni površini pa je lahko največ do pet madežev, ki imajo premer do 2 mm;

2 – pomodrelost površine; več kot pet posameznih madežev s premerom 2 mm ali pa sklenjena področja obarvanosti, ki ne pokrivajo več kot tretjine površine celotnega vzorca;

3 – močna pomodrelost; več kot tretjina površine je sklenjeno pomodrela ali pa je pomodrela polovica površine vzorca z med seboj nepovezanimi madeži;

Merjenje pomodrelosti smo določali tudi v notranjosti vzorcev. Vzorce smo prežagali z vsakega čela po 30 mm in nato na obeh čelnih površinah na treh mestih izmerili globino neobarvanega dela. Natančnost merjenja je bila $\pm 0,5$ mm.

Rezultate površinskega in globinskega obarvanja smo podali kot povprečje meritev na šestih vzorcih.

Preglednica 6: Sistemi, ki smo jih testirali po posamezni metodi (X označuje, kako smo sistem testirali: po SIST EN 152 ali obrnjeni metodi in staran ali nestaran)

Table 6: Systems, which have been tested (X mark, how we tested a different system: after SIST EN 152 or reversed method and ageing or not ageing)

Sistem	SIST EN 152		Obrnjena metoda	
	Staran	Nestaran	Staran	Nestaran
C0	X	X	X	X
C1	X		X	X
C2	X		X	X
C3	X		X	X
C4	X		X	X
C5	X		X	X
C6	X		X	X
C7	X		X	X
C8	X		X	X
C9	X		X	X
D0	X	X	X	X
D1	X		X	
D2	X		X	
D3	X		X	
D4	X		X	
D5	X		X	
D6	X		X	
D7	X		X	
D8	X		X	
D9	X		X	

3.2.4.4.2 Obrnjena metoda za ugotavljanje odpornosti proti glivam modrivkam

Obrnjena metoda je posebej prilagojena za testiranje odpornosti površinskih premazov proti glivam modrivkam. Uporabili smo vzorce dimenzij 50 mm × 40 mm × 10 mm. Testno površino smo premazali s premazom, ostale netestne površine, pa smo zaščitili z dvokomponentnim epoksidnim premazom EPOLOR HB (proizvajalec COLOR Medvode), ki preprečuje penetracijo hif gliv modrivk skozi le-tega. Pripravili smo vzorce iz DMDHEU modificiranega lesa in iz lesa rdečega bora. Za vsak sistem (preglednica 6) »premaz – substrat« smo pripravili po šest vzorcev (skupaj 120 vzorcev). Vzorce smo najprej izpostavili umetno pospešenemu staranju in sicer 500 ciklom. Kot je razvidno iz preglednice 10, so bili vzorci podvrženi izmeničnemu delovanju vlaženja, sušenja in delovanja UV svetlobe.

Pripravili smo tudi po šest nestaranih vzorcev sistema »premaz – les rdečega bora« ter samo kontrolne vzorce DMDHEU modificiranega lesa (skupaj 66 vzorcev) (preglednica 6). To skupino vzorcev nismo umetno pospešeno starali. Prav tako nismo pripravili vzorcev sistema »premaz – DMDHEU modificiran les«, saj smo predvidevali, da je DMDHEU modificiran les že sam po sebi odporen proti okužbi z glivami modrivkami.

Nestarane in starane vzorce smo za šest tednov izpostavili delovanju gliv modrivk. Na koncu smo vzorce očistili in ocenili pomodrelost površin vzorcev. Ocenjevanje pomodrelosti površin pri tem testu je nekoliko prilagojeno metodi in ima šest stopenj:

0 – ni pomodrelosti na opazovani površini;

1 – malo število majhnih madežev: do pet madežev, ki so opaženi pod mikroskopom (s prostim očesom nevidni);

2 – majhni madeži: do pet madežev, ki imajo premer 2 mm;

3 – delno pomodrel vzorec: pomodrelo je do tretjine površine vzorca;

4 – močno pomodrel vzorec: pomodrelo je več kot tretjino površine, vendar ne popolno (opažena področja kjer modrivke niso prisotne);

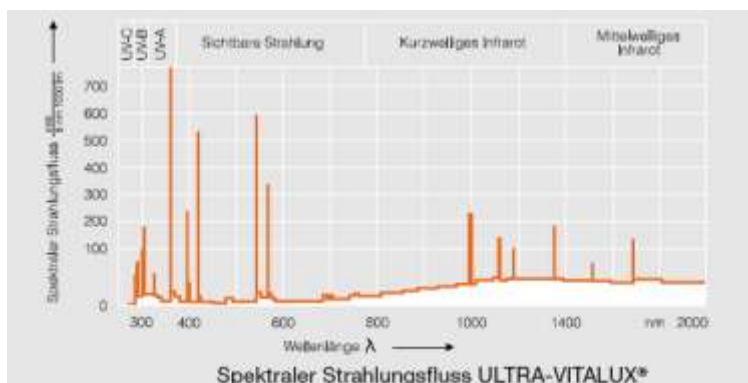
5 – popolnoma pomodrel vzorec: na površini vzorca ni področja, ki ne bi bilo pomodrelo.

Po ocenjevanju smo vzorce prežagali in izmerili globino obarvanega dela s pomočjo stereomikroskopa. Natančnost merjenja je bila $\pm 0,5$ mm.

3.2.4.5 Določanje odpornosti sistema proti UV sevanju

Vzorce dimenzij 150 mm $\times$ 70 mm $\times$ 10 mm smo pripravili iz lesa rdečega bora in DMDHEU modificiranega lesa. Premaze smo na preskušance nanegli ročno. Nanesli smo 120 μ m debelo plast mokrega filma. Po 21 dneh sušenja smo vzorcem izmerili barvo z barvno diferenčno merilno napravo Microcolor Data Station (geometrija merjenja $d/8^\circ$, 10° standard observer, D65 standard illuminant, xenon flash lamp source, CIEL*a*b* sistem) proizvajalca dr. LANGE, in sicer v skladu z navodili standarda ASTM D 2244-93. Na vsakem vzorcu smo opravili po tri meritve, ki smo jih s pomočjo šablone izvedli vedno na istem mestu. Vzorce smo nato izpostavili UV sevanju (žarnice ULTRA VITALUX 300 W). Spekter žarnice je prikazan na sliki 17.

Barvo smo merili pred izpostavitvijo UV sevanju, ter nato po 2, 4, 7, 21, 45, 94, 155 in 225 urah obsevanja. V tem časovnem zaporedju smo tudi izmerili nihajne spektre premazov na posameznem substratu s HATR metodo nihajne spektroskopije. Spektre smo snemali z instrumentom Spectrum One Perkin Elmer v območju od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} (16 ponovitev). Na posameznem vzorcu je bilo posnetih po pet spektrov. Prva meritev je bila narejena pred izpostavitvijo UV sevanju, ter nato po 2, 4, 7, 21, 45, 94, 155 in 225 urah obsevanja.



Slika 17: Spekter žarnice ULTRA-VITALUX 300W (Osram, 2002) (objavljeno s prijaznim dovoljenjem podjetja PM-AB Osram, Dunaj, Avstrija)

Figure 17: Spectrum of Electric UV lamp ULTRA-VITALUX 300W (Osram, 2002)

3.2.4.6 Merjenje barve

Barvo smo merili premaznim sistemom, ki so bili izpostavljeni naravnemu (SIST EN 927 – 3 (2001)) in umetno pospešenemu staranju (UPS). Merili smo z merilno napravo proizvajalca X-RITE (tip Sphere SP60 Series Spectrophotometer). Pred pričetkom izvajanja meritev, smo merilno napravo kalibrirali z belim in črnim standardom, ki je priložen instrumentu. Na vsakem vzorcu smo opravili po šest meritev, ki smo jih s pomočjo šablone izvedli vedno na istem mestu. Razliko v barvi smo izračunali po enačbah (16) do (19). Rezultat smo podali kot povprečje ΔE^* , ΔL^* , Δa^* in Δb^* na 0,1 natančno.

3.2.4.7 Merjenje sijaja

Premaznim sistemom, ki so bili izpostavljeni naravnemu (SIST EN 927 – 3 (2001)) in umetno pospešenemu staranju (UPS), smo merili sijaj z elektronsko merilno napravo proizvajalca X-RITE (tip AcuGloss[™] TRI (20°, 60°, 85°)) po standardu SIST EN ISO 2819 (1999). Izvor svetlobnega žarka ima pod kotom 60° glede na merjeno ravnino. Pred pričetkom meritev smo instrument umerili s pomočjo črne ploščice, ki je priložena instrumentu. Na vsakem vzorcu smo opravili po šest meritev. Tri meritve smo naredili vzdolžno glede na smer žarka in vzorca ter tri meritve prečno glede na smer žarka in vzorca. Na koncu smo rezultat podali kot povprečje šestih meritev.

3.2.5 Ugotavljanje odpornosti sistema (z DMDHEU modificiran les rdečega bora – površinski premaz) proti naravnemu in umetno pospešenemu staranju

3.2.5.1 Naravno staranje

Naravno staranje premaznih sistemov smo izvedli po standardu SIST EN 927-3 (2001), ki predpisuje postopek priprave vzorcev za naravno izpostavitve ter ocenjevanje vzorcev. Starali smo tako les rdečega bora kakor tudi z DMDHEU modificiran les rdečega bora.

Izbran les je bil brez grč, napok, razpok in smolnih žepov. Bil je enakomerne rasti in sicer 3 do 8 branik na 10 mm. Pred pripravo vzorcev smo les kondicionirali v normalni klimi. Iz grobih dimenzij 420 mm × 120 mm × 25 mm vzorcev iz beljave rdečega bora smo pripravili preskušance dimenzij (375 ± 2) mm × (100 ± 2) mm × (20 ± 2) mm, ki smo jih po skoblanju kondicionirali.

Na njiju smo nanесли devet različnih premazov (poglavje 3.1.2.1). Za vsak premazni sistem smo naključno izbrali po štiri vzorce. Trije vzorci so bili namenjeni izpostavitvi, medtem ko je četrti služil za neizpostavljeno referenco. Premaz je bilo potrebno nanesti na testno površino in oba vzdolžna roba, pri čemer so ostali čeli in zadnja stran vzorca nepremazani. To smo naredili s čopičem po navodilih proizvajalca premaznega sredstva. Za vsak sistem smo izmerili mokri nanos. Standard predpisuje, da se naj za primerjavo staranja premaznih sistemov uporabi premaz ICP, ki ima v standardu natančno predpisano sestavo ter tudi število potrebnih nanosov in količino mokrega nanosa. Standard predpisuje, da se naj premaz ICP nanese v treh nanosih, čas med nanosi naj bo 16 h do 24 h. Vsota mokrega nanosa pa naj ustreza 150 g/m² mokrega filma. Debelina suhega filma pa naj bo (50 ± 10) μm. Po osušitvi premazov je potrebno vzorce zaščititi z nepermeabilnim in fleksibilnim premazom. Mi smo uporabili EPOLOR HB (Color Medvode). Potrebno je na eni strani premazati čelo, testno površino, oba robova in zadnjo stran 50 mm od čela ter na drugi strani 25 mm od čela (slika 18).



Slika 18: Pripravljen vzorec za izpostavitev naravnemu staranju

Figure 18: Sample for exposure to the natural weathering

Po nanosu smo vzorce kondicionirali ter nato izmerili debelino filma na referenčnem vzorcu. Na vseh ostalih vzorcih pa smo izmerili sijaj (SIST EN ISO 2819, 1999) in barvo. Vzorce smo tudi pregledali zaradi morebitnih napak. Nato smo vzorce izpostavili v skladu s standardom ISO/DIS 2810 (1997) (slika 19). Standard predpisuje, da morajo biti vzorci nagnjeni pod kotom 45° na horizontalo in testna površina obrnjena proti jugu (slika 19).



Slika 19: Izpostavitve vzorcev v Ratečah po standardu ISO/DIS 2810 (1997).

Figure 19: Natural weathering test in Rateče by the standard ISO/DIS 2810 (1997)

Po enoletni izpostavitvi na dveh lokacijah in sicer v Ratečah in v Ljubljani smo najprej pregledali vzorce na stojalu, če so nastali kakšni mehurčki (ISO 4628-2, 1982). Vzorce smo nato prestavili v laboratorij in jih sedem dni kondicionirali pri temperaturi $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in relativni zračni vlažnosti $(65 \pm 5) \%$. Po kondicioniranju smo ugotavljali naslednje poškodbe:

- luščenje premazov (ISO 4628-5, 1982) (preglednica 7),
- razpoke (ISO 4628-4, 1982) (preglednica 8)
- plesen kjer pa ne določimo ali so plesni, modrivke ali druga obarvanja, temveč le vse označimo z besedo plesen in primerjamo površino s slikami v standardu (SIST EN 927-3, 2001). Ocenimo jih z ocenami 0 do 5, pri čemer 0 pomeni, da ni bilo razvoja plesni, medtem ko ocena 5 pomeni zelo močan, gost razvoj plesni na površini vzorca.

Preglednica 7: Sestava ocene luščenja (ISO 4628/5, 1982)

Table 7: Structure of note of flaking (ISO 4628/5, 1982)

Razredi	Površina luščenja (%)	Velikost luščenja (najdaljše odlučanje)
0	0	(S0): ni vidna pod $10\times$ povečavo
1	0,1	(S1): do 1 mm
2	0,3	(S2): do 3 mm
3	1	(S3): do 10 mm
4	3	(S4): do 30 mm
5	15	(S5): večje kot 30 mm

* ocena luščenja je sestavljena iz razreda (površine luščenja) (0-5), velikosti luščenja (S0-S5) ter tipa luščenja (a – lušči se končni film od temelja, b – lušči se celotni film, film se lušči od substrata); npr. 2(S2)b

Preglednica 8: Sestava ocene razpok (ISO 4628/4, 1982)

Table 8: Structure of note of cracking (ISO 4628/4, 1982)

Razredi	Velikost razpok	Količina razpok
0	ne opazimo nič pod 10× povečavo	(S0): nič, ne zaznamo razpok
1	vidne razpoke pod 10× povečavo	(S1): nekaj, zelo malo razpok
2	komaj opazno s prostim očesom	(S2): malo razpok
3	dobro vidno s prostim očesom	(S3): srednje goste razpoke
4	velike razpoke do širine 1 mm	(S4): goste razpoke
5	zelo velike razpoke preko širine 1 mm	(S5): zelo goste razpoke

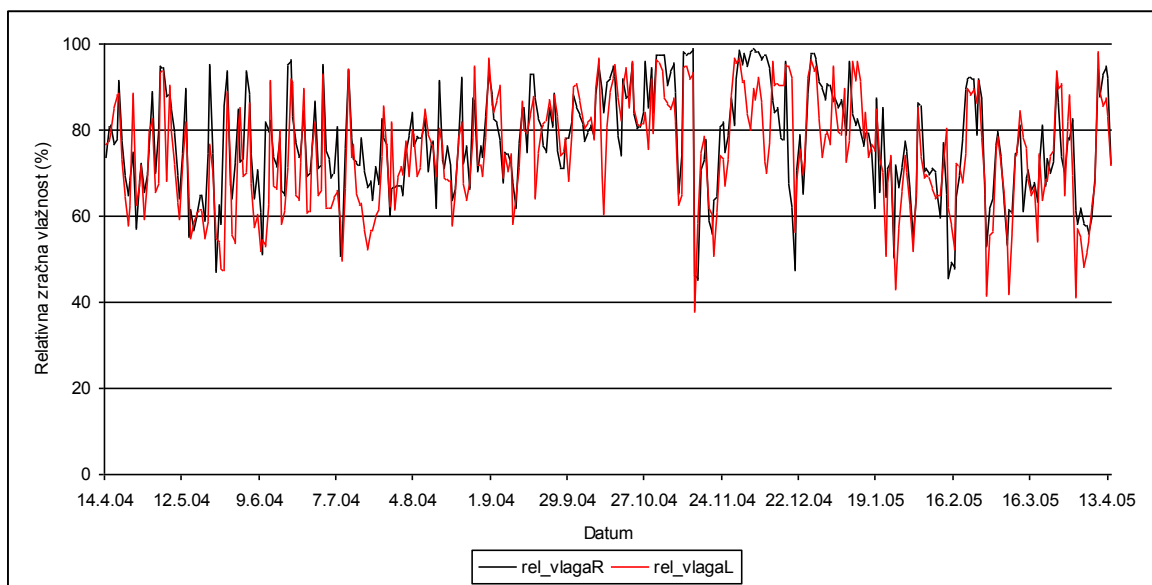
* ocena razpok je sestavljena iz razreda (velikosti razpok) (0-5), količine razpok (S0-S5) ter globine razpok (a – površinske razpoke, ki ne penetrirajo skozi zadnji nanos premaza, b – razpoke, ki penetrirajo skozi zadnji nanos, temelj ni razpokan, c – razpoke, ki penetrirajo skozi površinski sistem, razpoke celotnega filma do substrata); npr. 2(S2)c. Mehurjenje premazov podobno ocenjujemo kot razpoke, razen na koncu ne dodamo črke (a, b ali c).

Po pregledu vzorcev, smo jih očistili z mlačno vodo in jim nato izmerili sijaj in barvo. Na koncu smo izmerili še mokro oprijemnost premazov. Neizpostavljene kontrolne vzorce prav tako pregledamo, jim izmerimo barvo, sijaj in oprijemnost premazov na njih.

3.2.5.2 Vremenski pogoji v Ljubljani in Ratečah

Meteorološke podatke za lokaciji Ljubljana in Rateče podajamo za obdobje 14. 04. 2004 do 13. 04. 2005, iz Arhiva Urada za meteorologijo, ARSO, Ljubljana (2005).

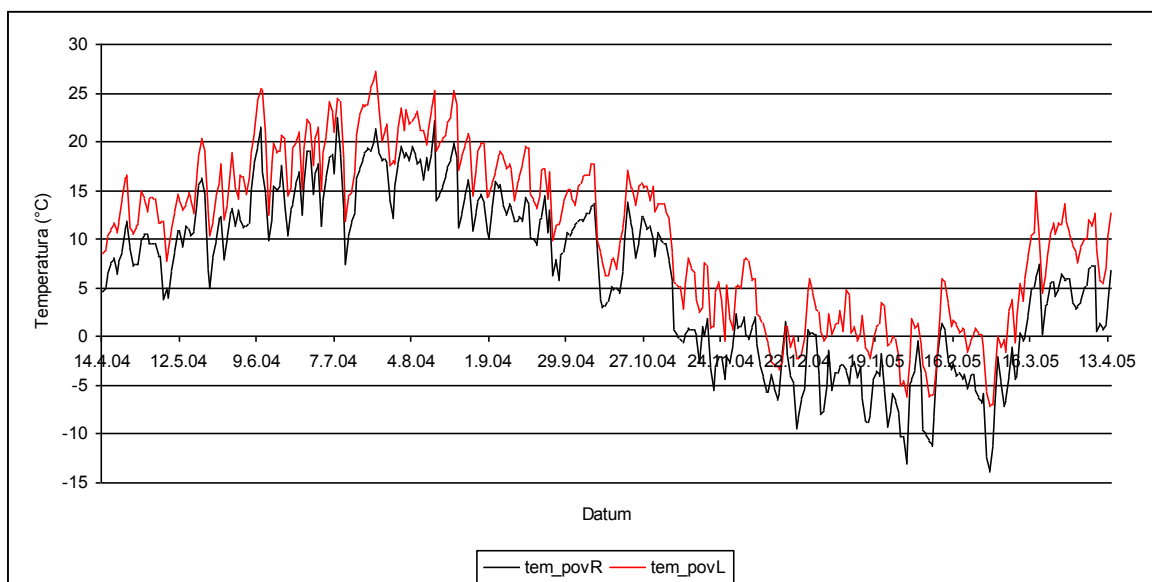
Minimalna relativna zračna vlažnost v Ratečah je bila 43 % (Ljubljana 38 %), medtem ko je bila maksimalna relativna zračna vlažnost v Ratečah 99 % ter v Ljubljani 98 %. Povprečna relativna zračna vlažnost v tem obdobju je bila v Ratečah 77,1 % ter v Ljubljani 74,5 % (preglednica 9, slika 20). Nihanje relativne zračne vlažnosti je bilo v obeh krajih podobno. Povprečje nakazuje, da je v Ratečah rahlo višja relativna zračna vlažnost kot v Ljubljani.



Slika 20: Povprečna dnevna relativna zračna vlažnost v Ratečah (rel_vlagaR) in v Ljubljani (rel_vlagaL)

Figure 20: Average daily relative humidity for Rateče (rel_vlagaR) and Ljubljana (rel_vlagaL)

Na sliki 21 so podatki za povprečne dnevne temperature v Ratečah in v Ljubljani. Najnižja povprečna dnevna temperatura je bila v Ratečah in sicer $-13,8^{\circ}\text{C}$ (Ljubljana $-7,1^{\circ}\text{C}$) oziroma minimalna temperatura je bila $-24,3^{\circ}\text{C}$ (Ljubljana $-14,1^{\circ}\text{C}$). Najvišja povprečna dnevna temperatura v Ratečah je bila $22,4^{\circ}\text{C}$ (Ljubljana $27,2^{\circ}\text{C}$) oziroma maksimalna dnevna temperatura $31,4^{\circ}\text{C}$ (Ljubljana $34,3^{\circ}\text{C}$). Letna povprečna dnevna temperatura je bila v Ratečah $6,1^{\circ}\text{C}$ in v Ljubljani $10,6^{\circ}\text{C}$ (preglednica 9). Tudi s slike 21 opazimo, da je povprečna dnevna temperatura skoraj vedno višja v Ljubljani kot v Ratečah.



Slika 21: Povprečna dnevna temperatura v Ratečah (tem_povR) in v Ljubljani (tem_povL)

Figure 21: Average daily temperature for Rateče (tem_povR) and Ljubljana (tem_povL)

Na sliki 22 je predstavljena povprečna dnevna ravnovesna vlažnost lesa, ki je bila izračunana iz povprečne dnevne relativne zračne vlažnosti in povprečne dnevne temperature in sicer po enačbi (30) (Simpson in TenWold, 1999),

$$M = \frac{1800}{W} \left[\frac{Kh}{1 - Kh} + \frac{K_1Kh + 2K_1K_2K^2h^2}{1 + K_1Kh + K_1K_2K^2h^2} \right] \quad \dots (30)$$

$$W = 349 + 1,29T + 0,0135T^2$$

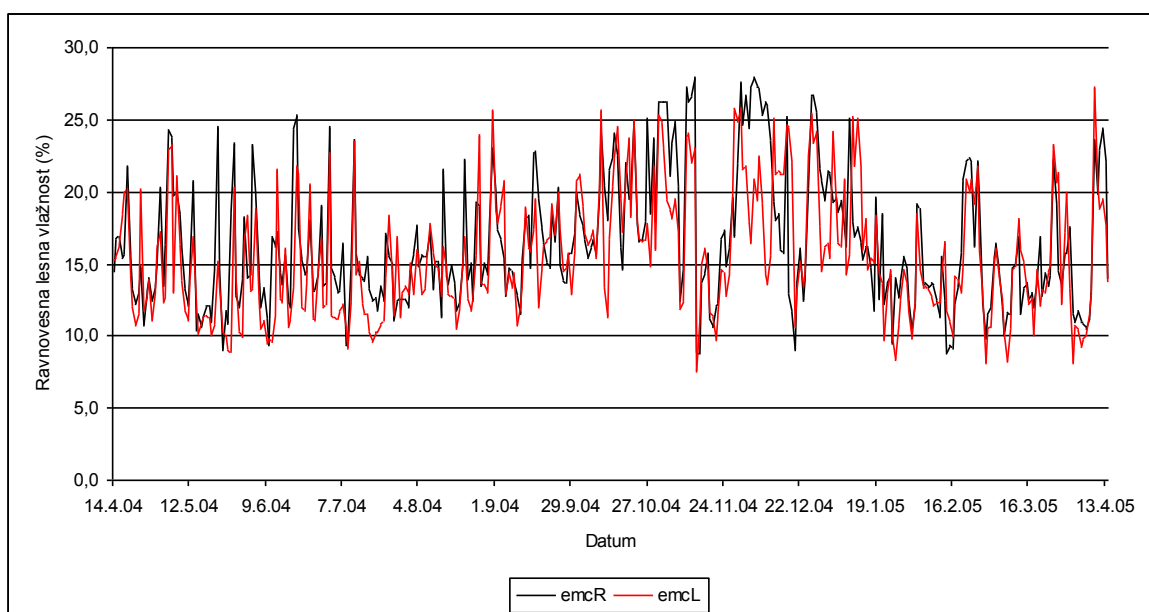
$$K = 0,805 + 0,000736T - 0,00000273T^2$$

$$K_1 = 6,27 - 0,00938T - 0,000303T^2$$

$$K_2 = 1,91 + 0,0407T - 0,000293T^2$$

kjer je h relativna zračna vlažnost (%/100), T temperatura v ($^{\circ}\text{C}$) in M je ravnovesna vlažnost lesa (%).

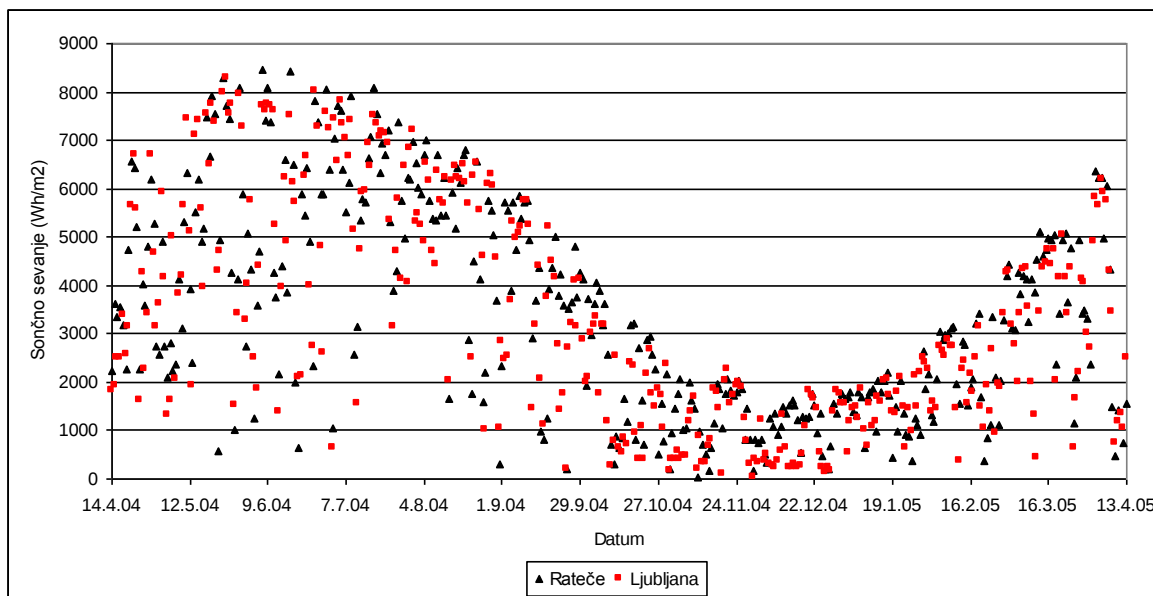
V Ratečah je bila najnižja dnevna ravnovesna vlažnost 8,7 % (Ljubljana 7,5 %) ter najvišja 27,9 % (Ljubljana 27,2 %). Celoletna povprečna ravnovesna vlažnost v Ratečah je bila 16,4 %, medtem ko v Ljubljani 15,5 %. V Ratečah je bila klima 73 dni takšna, ko naj bi imeli vzorci več kot 20 % ravnovesno vlažnost, v Ljubljani pa je bila takšna klima le 66 dni.



Slika 22: Povprečna dnevna ravnovesna lesna vlažnost, ki jo pogojujeta klimi v Ratečah (emcR) in v Ljubljani (emcL)

Figure 22: Average daily equilibrium wood moisture content, dependet on the clima in Rateče (emcR) and Ljubljana (emcL)

V Ljubljani je sijalo sonce med 14.04.04 in 13.04.05 1912 h ter v Ratečah 1791 h. Povprečna dnevna intenziteta sončnega sevanja je znašala v Ljubljani 3,29 kWh/m² (Rateče 3,42 kWh/m²) (slika 23).



Slika 23: Sončno sevanje na posamezen dan v Ratečah in Ljubljani

Figure 23: Daily sunshine in Rateče and Ljubljana

Klimatski indeks, ki je bil izračunan po enačbi (12), je imel vrednost za Ljubljano 97 ter 101 za Rateče (preglednica 9). Ugotavljamo, da ni bilo velikih razlik v klimatskih pogojih med krajema izpostavitve, klimatski pogoji so bili nekoliko milejši v Ljubljani kot v Ratečah.

Preglednica 9: Klimatski podatki za Rateče in Ljubljano med 14.04.04 in 13.04.05

Table 9: Climatic data for Rateče and Ljubljana for the period between 14.04.04 and 13.04.05

Klimatski podatki	Rateče	Ljubljana
Padavine (mm)	1487	1432
Trajanje sončnega obsevanja (h)	1791	1912
Povprečno dnevno sončno sevanje (kWh/m ²)	3,42	3,29
Celoletno sončno sevanje (kWh/m ²)	1246	1205
Povprečna dnevna temperatura (°C)	6,1	10,6
Povprečna relativna zračna vlažnost (%)	77,1	74,5
Povprečna ravnovesna vlažnost lesa (%)	16,4	15,5
CI (klimatski indeks)	101	97

3.2.5.3 Umetno pospešeno staranje

Princip umetno pospešenega staranja premazov je v tem, da vzorce v kratkih časovnih intervalih in v določenem zaporedju izpostavimo velikim razlikam vlažnosti, temperature in UV sevanju. Posledica takih obremenitev je ciklično raztezanje in krčenje premaza in lesa. Po nekaj sto urah pospešenega in intenzivnega delovanja na premaz, se spremenijo lastnosti premaza v obsegu, ki ustreza naravnemu staranju v času nekaj let (Kričej, 1974).

Pripravili smo premazane vzorce z devetimi različnimi premazi na dveh podlagah dimenzij $(150 \pm 2) \text{ mm} \times (70 \pm 2) \text{ mm} \times (20 \pm 2) \text{ mm}$. Netestne površine oziroma robove, čela in nasprotno površine smo premazali z dvokomponentnim epoksidnim premazom EPOLOR HB proizvajalca Color Medvode. Po premazovanju z epoksidnim premazom smo vzorce za najmanj 28 dni izpostavili klimi s temperaturo $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in relativno zračno vlažnostjo $(65 \pm 5) \%$ oziroma do takrat, ko smo po dveh zaporednih tehtanjih dosegli konstantno maso. Po kondicioniranju smo vzorcem izmerili barvo in sijaj in jih pregledali v skladu s standardom prEN 927-6 (2002).

Vzorce smo izpostavili umetno pospešenemu staranju (UPS) za 500 ur, s ciklusi po eno uro. V enem ciklusu se po vrstnem redu zvrstijo naslednje faze: umetni dež, mirovanje, UV in IR sevanje in še enkrat mirovanje (preglednica 10). Za obsevanje z UV svetlobo so bile uporabljene žarnice ULTRA-VITALUX 300 W proizvajalca OSRAM. Spekter žarnice lahko vidimo na sliki 17.

Preglednica 10: Ciklus naprave za umetno pospešeno staranje (UPS) na Biotehniški fakulteti v Ljubljani

Table 10: Exposure cyclus the of device for artificial accelerated ageing on Biotechnycal Faculty of Ljubljana

Faza	Čas
Umetni dež	22 min
Mirovanje	9 min
UV in IR sevanje (60°C)	27 min
Mirovanje	2 min
Celotni cikel	60 min

3.3 STATISTIČNA ANALIZA PODATKOV

Podatke oziroma rezultate smo v večini primerov prikazali grafično. Največkrat smo uporabili diagram »okvir z ročaji«. 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 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 izven intervala $(Q_1 - 1,5 \times Q, Q_3 + 1,5 \times Q)$, pri čemer je Q kvartilni razmik. Ekstremni osamelec je izven intervala $(Q_1 - 3 \times Q, Q_3 + 3 \times Q)$. Pogojni minimum (*min*) je najmanjša vrednost, ki ni spodnji osamelec. Pogojni maksimum (*max*) je največja vrednost, ki ni zgornji osamelec. Če v podatkih osamelcev ni, je pogojni minimum oziroma pogojni maksimum najmanjša oziroma največja vrednost (Košmelj, 2001).

Pri preiskavah, pri katerih smo želeli ugotoviti ali med posameznimi vrednostmi obstajajo statistično značilne razlike, smo izvedli statistično analizo podatkov. Pri tem smo uporabili računalniški program Statgraphics Plus for Windows 4.0 (Anonymous, 1998). Najprej smo izvedli test analize variance (ANOVA). V kolikor je test potrdil, da med posameznimi obravnavanji obstajajo razlike, smo jih določili s testom mnogoterih primerjav (Duncanov test) pri 95 % stopnji zaupanja.

Za končno analizo rezultatov smo podatke razvrstili v skupine. Pri tem smo v množici enot iskali skupine, znotraj katerih so si enote podobne, med skupinami pa so si enote različne.

4 REZULTATI

4.1 LASTNOSTI PREMAZOV V TEKOČEM STANJU

4.1.1 Viskoznost

Iz povprečnih iztočnih časov smo izračunali kinematično viskoznost. Ugotovili smo, da ima najmanjši iztočni čas premaz 2 (11,0 s), sledita mu premaza 6 in 8 ter premaz 1. Najdaljši iztočni čas ima premaz 4 (171,8 s). Na splošno pa imajo akrilni premazi (premazi 3, 5, 7 in 9) daljše iztočne čase kot alkidni premazi (premazi 1, 2, 6 in 8) (preglednica 11).

Preglednica 11: Povprečne vrednosti viskoznosti premazov

Table 11: The average values of coating viscosities

Premaz	Iztočni čas (s)	Kinematična viskoznost (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

4.1.2 Delež suhe snovi

Vsebnost suhe snovi uporabljenih premazov je med 23,4 % (premaz 2) in 65,5 % (premaz 4). Akrilni premazi imajo delež suhe med 33,1 % (premaz 7) in 42,2 % (premaz 5), medtem ko imajo alkidni premazi delež suhe snovi med 43,5 % (premaz 6) in 65,5 % (premaz 4). Med alkidnimi premazi izstopa premaz 2, ki ima najnižji delež suhe snovi (23,4 %). Ugotovili smo, da imajo alkidni premazi višji delež suhe snovi kot akrilni premazi (preglednica 12).

Preglednica 12: Povprečne vrednosti deleža suhe snovi premazov

Table 12: The average values of content of non-volatile matter

Premaz	Suha snov (%)
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

Gostota testnih premazov je imela vrednosti med 0,790 g/mL (premaz 2) in 1,169 g/mL (premaz 5), kar lahko vidimo iz preglednice 13. Akrilni premazi (premazi 3, 5, 7 in 9) imajo gostoto med 1,067 g/mL (premaz 9) in 1,169 g/mL (premaz 5). Alkidni premazi (premazi 1, 2, 6 in 8) imajo manjšo gostoto kot akrilni premazi, in sicer med 0,790 g/mL (premaz 2) in 0,854 g/mL (premaz 8). Med alkidnimi premazi izstopa premaz 4, ki ima gostoto 1,095 g/mL (preglednica 13).

Preglednica 13: Povprečne vrednosti gostote premazov

Table 13: The average values of density of coatings

Premaz	Gostota (g/mL)
1	0,843
2	0,790
3	1,074
4	1,095
5	1,169
6	0,826
7	1,092
8	0,854
9	1,067

4.1.4 Površinska napetost premazov

Najmanjšo površinsko napetost ima premaz 2 (25,0 mN/m), največjo pa premaza 3 in 7 (35,5 mN/m). Alkidni premazi imajo površinsko napetost med 25,0 mN/m (premaz 2) in 26,7 mN/m (premaz 4), medtem ko imajo akrilni premazi višjo in sicer med 33,3 mN/m (premaz 5) in 35,5 mN/m (premaza 3 in 7) (preglednica 14).

Preglednica 14: Povprečne vrednosti površinske napetosti premazov

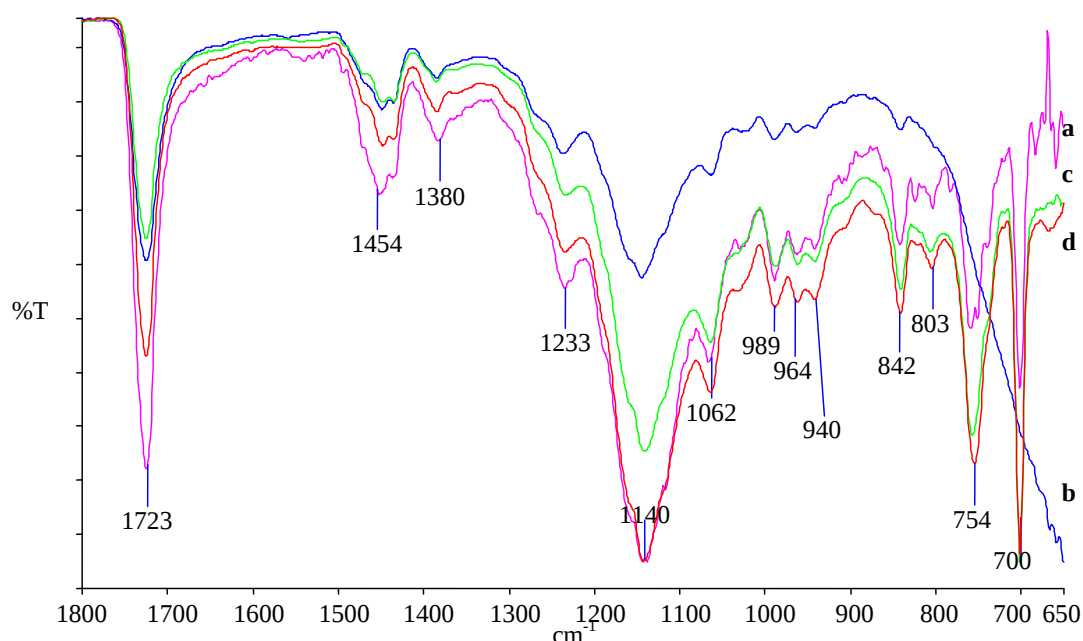
Table 14: The average values of surface tension of coatings

Premaz	Površinska napetost (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

4.2 LASTNOSTI UTRJENIH PREMAZOV

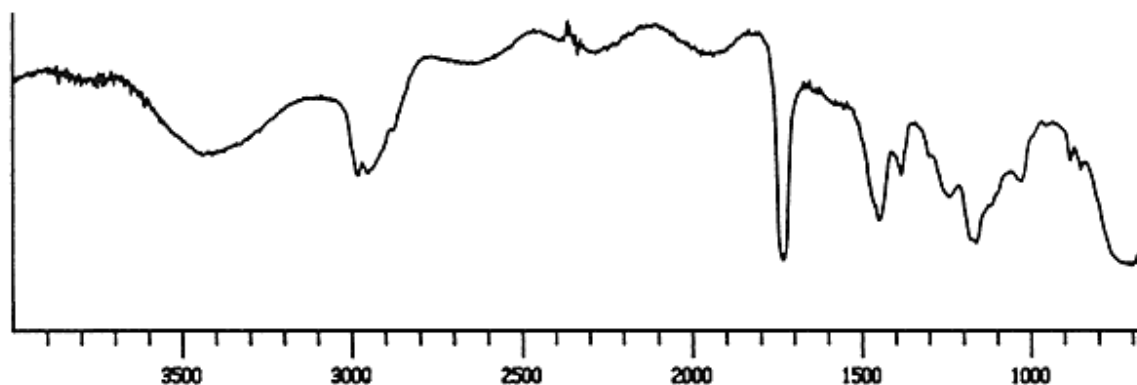
4.2.1 Nihajni spektri

Spektre premazov smo posneli v najbolj karakterističnem (»finger-print«) območju med 1700 cm^{-1} in 650 cm^{-1} . Na sliki 24 so predstavljeni spektri naslednjih premazov: premaza 3 (poltransparenten rjav pigmentiran akrilni premaz; spekter a), 5 (prekrivni pigmentiran bel akrilni premaz; spekter b), 7 (transparenten nepigmentiran akrilni premaz brez fotostabilizatorjev; spekter c) in 9 (transparenten nepigmentiran akrilni premaz s fotostabilizatorji; spekter d). Najbolj so izraziti naslednji trakovi: 1723 cm^{-1} , 1454 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1223 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 1062 cm^{-1} , 989 cm^{-1} , 964 cm^{-1} , 940 cm^{-1} , 842 cm^{-1} , 803 cm^{-1} , 754 cm^{-1} in 700 cm^{-1} . Slika 25 prikazuje nihajni spekter akrilne smole (Baker in sod., 1989). Primerjava spektra akrilne smole in spektrov premazov 3, 5, 7 in 9 nam kaže, da so si spektri podobni. Tako lahko zaključimo, da premazi 3, 5, 7 in 9 vsebujejo akrilno smolo. Tekoči premazi se med seboj ločijo samo po dodatkih in količini posameznih komponent v sestavi (sliki 24 in 25).



Slika 24: Nihajni spektri premazov 3 (spekter a), 5 (spekter b), 7 (spekter c) in 9 (spekter d)

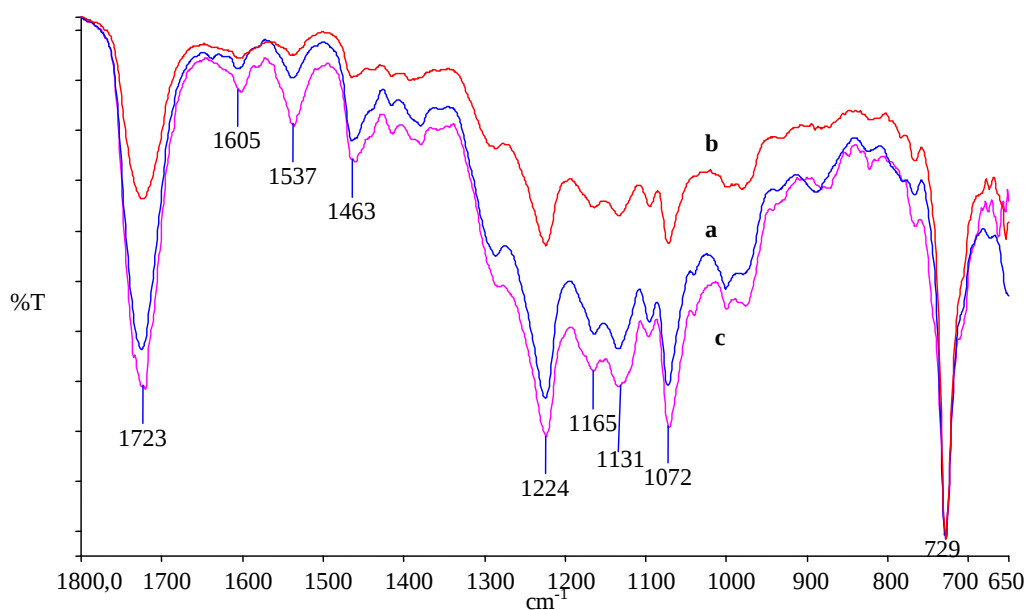
Figure 24: FTIR spectra of coatings 3 (spectrum a), 5 (spectrum b), 7 (spectrum c) and 9 (spectrum d)



Slika 25: Nihajni spekter akrilne smole (Baker in sod., 1989)

Figure 25: Transmission spectrum of acrylic resin (Baker in sod., 1989)

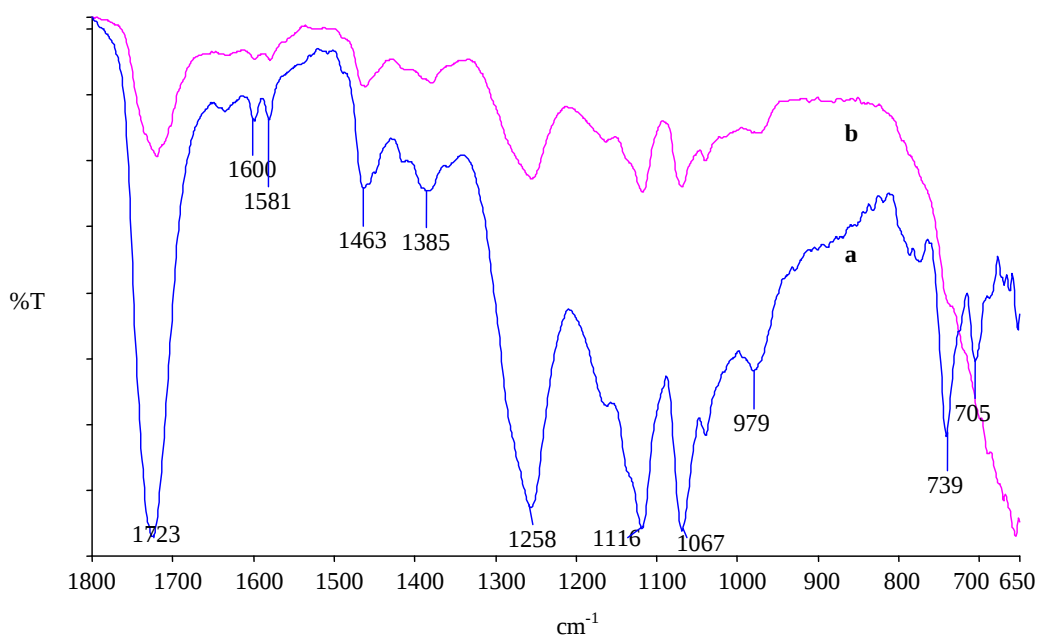
Slika 26 prikazuje nihajne spektre v značilnem območju med 1800 cm^{-1} in 650 cm^{-1} , za premaz 1 (ICP; spekter a), 6 (transparenten nepigmentiran alkidni premaz brez fotostabilizatorjev; spekter b) in 8 (transparenten nepigmentiran alkidni premaz s fotostabilizatorji; spekter c). Nekateri značilni trakovi za premaze 1, 6 in 8 so 1723 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} , 1537 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} , 1224 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} , 1072 cm^{-1} in 729 cm^{-1} .



Slika 26: Nihajni spektri premazov 1 (spekter a), 6 (spekter b) in 8 (spekter c)

Figure 26: FTIR spectra of coatings 1 (spectrum a), 6 (spectrum b) and 8 (spectrum c)

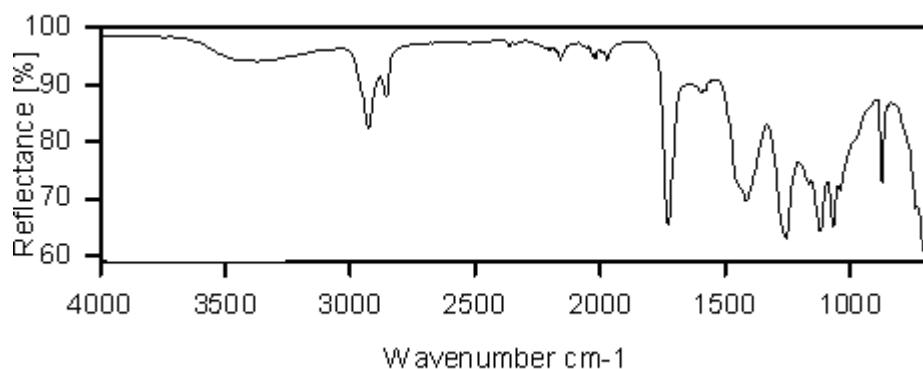
Na sliki 27 pa sta spektra premaza 2 (poltransparenten rjav pigmentiran alkidni premaz; spekter a) in premaza 4 (prekrivni pigmentiran bel alkidni premaz; spekter b). Značilni trakovi za premaza 2 in 4 so 1723 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1581 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 1258 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} , 1067 cm^{-1} in 979 cm^{-1} . Trakova 739 cm^{-1} in 705 cm^{-1} sta samo na spektru premaza 2. Podobno kot pri akrilnih premazih, lahko tudi pri alkidnih premazih sklepamo, da je uporabljeno vezivo enako za premaze 1, 6 in 8 ter za premaza 2 in 4. Prav tako se tudi ti premazi med seboj ločijo samo po dodatkih in količini posameznih komponent v sestavi.



Slika 27: Nihajni spekter premaza 2 (spekter a) in 4 (spekter b)

Figure 27: FTIR spectra of coatings 2 (spectrum a) and 4 (spectrum b)

Slika 28 prikazuje nihajni spekter alkidne smole (Harrick., 2006). Primerjava spektra alkidne smole in spektrov premazov 1, 2, 4, 6, in 8 (sliki 26 in 27) nam kaže, da so si spektri podobni, iz česar lahko sklepamo, da premazi 1, 2, 4, 6, in 8 vsebujejo alkidno smolo.



Slika 28: Nihajni spekter alkidne smole (Harrick, 2006)

Figure 28: FTIR spectrum of alkyd resin (Harrick, 2006)

4.3 LASTNOSTI DMDHEU MODIFICIRANEGA LESA RDEČEGA BORA

4.3.1 Izpiranje reagenta DMDHEU iz modificiranega lesa

Po štirinajstdnevem izpiranju modificiranih in nemodificiranih vzorcev se je iz DMDHEU modificiranega lesa izpralo 3,71 % snovi. Ugotovili smo, da se iz nemodificiranega lesa po deset dnevnem izpiranju, izpere le 0,94 % snovi. Z metode atomske absorpcijske spektroskopije smo analizirali izpirke in destilirano vodo na vsebnost magnezija. Ugotovili smo, da je bilo v destilirani vodi 0,780 mg/L Mg, v izpirku nemodificiranega lesa 1,652 mg/L Mg in v izpirku DMDHEU modificiranega lesa 11,338 mg/L Mg. Torej je bila koncentracija magnezija v vodi po izpiranju iz DMDHEU modificiranega lesa za kar 6,8 krat večja v vodi iz izpranega nemodificiranega lesa.

Prav tako smo izvedli elementno analizo izpranih in neizpranih vzorcev DMDHEU modificiranega lesa. Ugotovili smo, da je v neizpranem DMDHEU modificiranem lesu 2,05 % dušika ter 44,60 % ogljika, medtem ko je v izpranem DMDHEU modificiranem lesu 1,80 % dušika in 46,60 % ogljika. V nemodificiranem lesu je vsebnost dušika pod mejo detekcije (0,05 %) ter vsebnost ogljika okrog 47,00 % (Xie in sod., 2005). Delež DMDHEU v modificiranem lesu (DMDHEU [%]) lahko izračunamo iz totalnega deleža dušika v vzorcu pred izpiranjem ($N_{\text{vzorca}} = 2,05 \%$) in koncentracijo dušika v DMDHEU molekuli ($N_{\text{DMDHEU}} = 15,73 \%$) (enačba (31)) (Xie in sod., 2005).

$$\begin{aligned} \text{DMDHEU}[\%] &= \frac{N_{\text{vzorca}}}{N_{\text{DMDHEU}}} \times 100 = \frac{2,05}{15,73} \times 100 \% \quad \dots (31) \\ \text{DMDHEU}[\%] &= 13,03 \% \end{aligned}$$

Delež DMDHEU v modificiranem lesu (DMDHEU [%]) po izpiranju izračunamo iz deleža dušika v vzorcu po izpiranju ($N_{\text{vzorca}} = 1,80 \%$) in koncentracijo dušika v DMDHEU molekuli ($N_{\text{DMDHEU}} = 15,73 \%$) (enačba (32)).

$$\begin{aligned} \text{DMDHEU}[\%] &= \frac{N_{\text{vzorca}}}{N_{\text{DMDHEU}}} \times 100 = \frac{1,8}{15,73} \times 100 \% \quad \dots (32) \\ \text{DMDHEU}[\%] &= 11,44 \% \end{aligned}$$

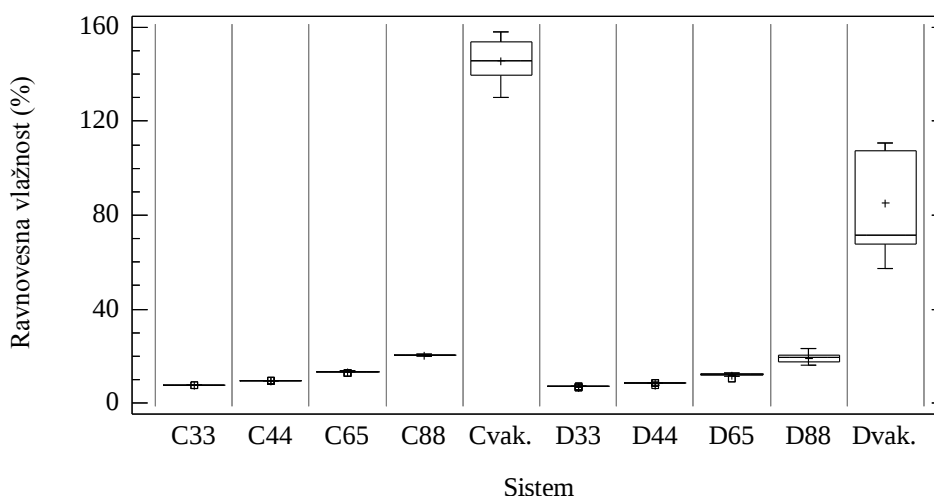
Pred izpiranjem je bilo v DMDHEU modificiranem lesu 13,03 % DMDHEU, medtem ko je te snovi po izpiranju le še 11,44 %. Torej se izpere iz modificiranega lesa 1,59 % koncentracije DMDHEU.

Ugotovili smo, da se je iz DMDHEU modificiranega lesa izpralo 3,71 % snovi, od tega je 0,94 % snovi, ki se izperejo iz nemodificiranega lesa, 1,59 % nezreagiranega (ali oligomernega) DMDHEU ter preostanek 1,18 %, ki pa je posledica izpirljivosti magnezijevega klorida ter drugih snovi, ki jih mi, v naši raziskavi nismo zaznali.

4.3.2 Ravnovesna vlažnost in dimenzijska stabilnost

4.3.2.1 Ravnovesna vlažnost DMDHEU modificiranega lesa

DMDHEU modificiran les ima maksimalno ravnovesno vlažnost po vakuumski impregnaciji z vodo 85 % (Dvak), medtem ko ima les rdečega bora 145 % maksimalno ravnovesna vlažnost (Cvak). V klimi z relativno zračno vlažnostjo 88 %, je ravnovesna vlažnost nemodificiranega lesa 20,5 % (C88), DMDHEU modificiranega lesa pa 19,1 % (D88). Prav tako imata modificiran in nemodificiran les približno enako vlažnost v klimi z relativno zračno vlažnostjo 65 % in sicer modificiran les 12,0 % (D65), nemodificiran les pa 13,3 % (C65). Dokaj enako vlažnost lesova izkazujeta tudi v klimi z relativno zračno vlažnostjo 44 %. Modificiran les ima 8,4 % ravnovesno vlažnost (D44), nemodificiran les pa 9,3 % (C44). Bistvene razlike tudi ni v ravnovesnih vlažnostih med lesovima v klimi z relativno zračno vlažnostjo 33 %. Modificiran les ima pri tej klimi 6,9 % ravnovesno vlažnost (D33), nemodificiran les pa 7,6 % (C33) (slika 29).

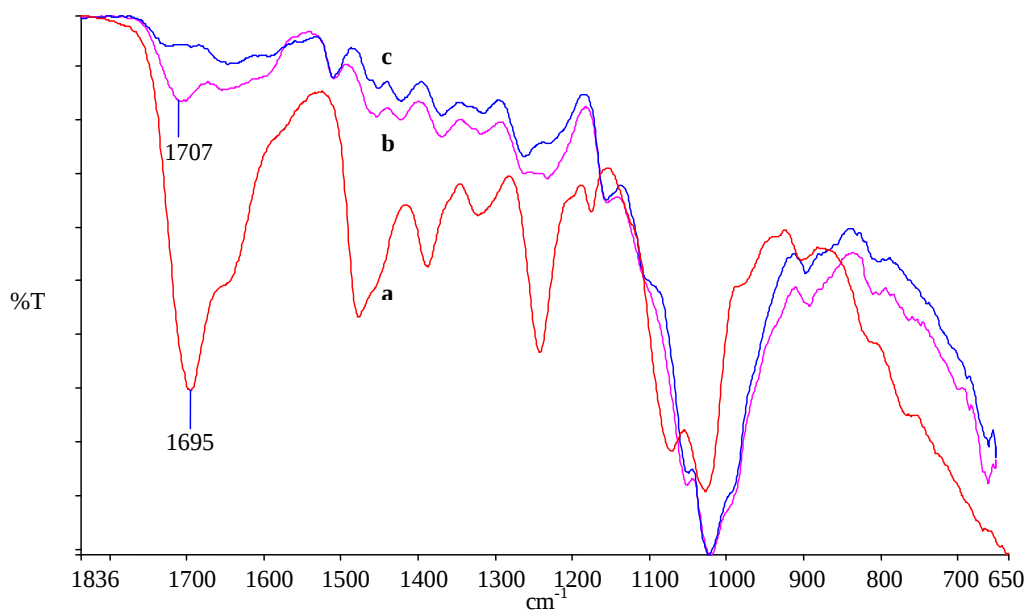


Slika 29: Ravnovesna vlažnost z DMDHEU modificiranega lesa (D) in lesa rdečega bora (C) pri različnih relativnih zračnih vlažnostih (33 %, 44 %, 65 %, 88 %) in izotermnih pogojih ter maksimalna vlažnost substrata (Cvak, Dvak)

Figure 29: Equilibrium moisture content of DMDHEU modified wood (D) and non-modified wood at different relative humidity (33 %, 44 %, 65 %, and 88 %) and maximal content of water (Cvak, Dvak)

Razliko med maksimalnima vlažnostma modificiranega in nemodificiranega lesa lahko pojasnimo z intruzijo DMDHEU molekul v les, ki zasede ali zapolni dele celičnih lumnov ali se delno tudi veže z lesnimi polimeri. Xie in sod. (2005) so z elektronsko mikroskopijo

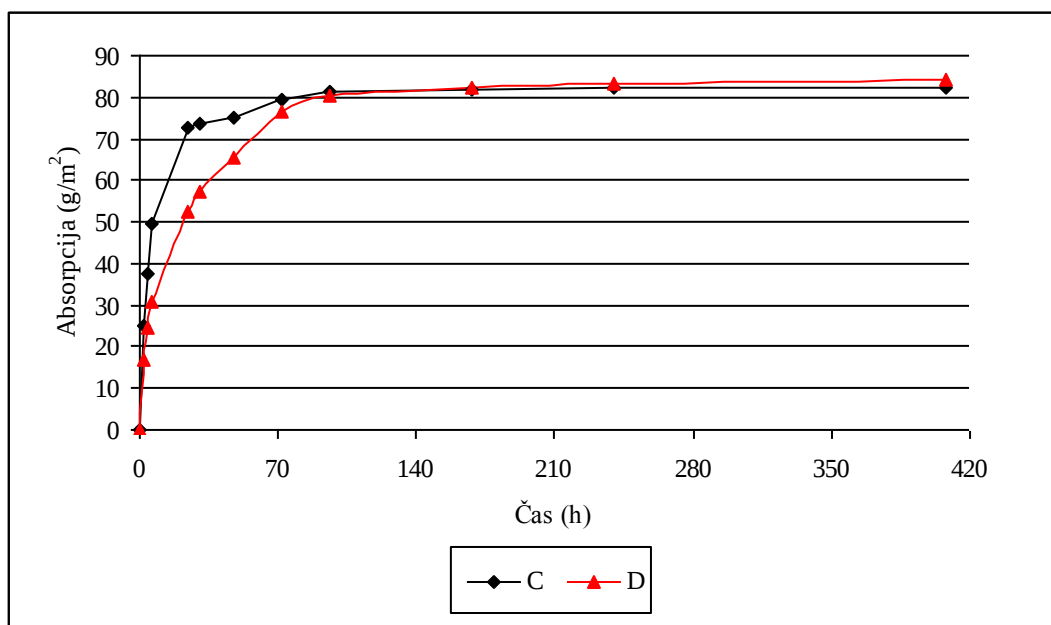
dokazali, da se polikondenzacija DMDHEU v največji meri izvrši v celični steni, vendar še vedno obstaja možnost, da delna polikondenzacija poteče tudi v celičnih lumnih. Na sliki 29 so prikazani nihajni spektri molekule DMDHEU (spekter a), z DMDHEU modificiranega lesa (spekter b) in nemodificiranega lesa (spekter c). Zelo značilen trak molekule DMDHEU je pri 1695 cm^{-1} , ki ustreza nihanju karbonilne skupine v molekuli (Krause in sod., 2003; Xie in sod., 2005).



Slika 30: Nihajni spekter DMDHEU (spekter a), spekter z DMDHEU modificiranega lesa (spekter b) in nemodificiranega lesa (spekter c)

Figure 30: FTIR spectra of DMDHEU (spectrum a), DMDHEU modified wood (spectrum b) and non-modified wood (spectrum c)

S slike 31 lahko vidimo odzivnost modificiranega in nemodificiranega lesa na absorpcijo vodne pare. Vzorce smo posušili do absolutno suhega stanja, nakar smo jih izpostavili izotermnim pogojem in relativni zračni vlažnosti 88 %.



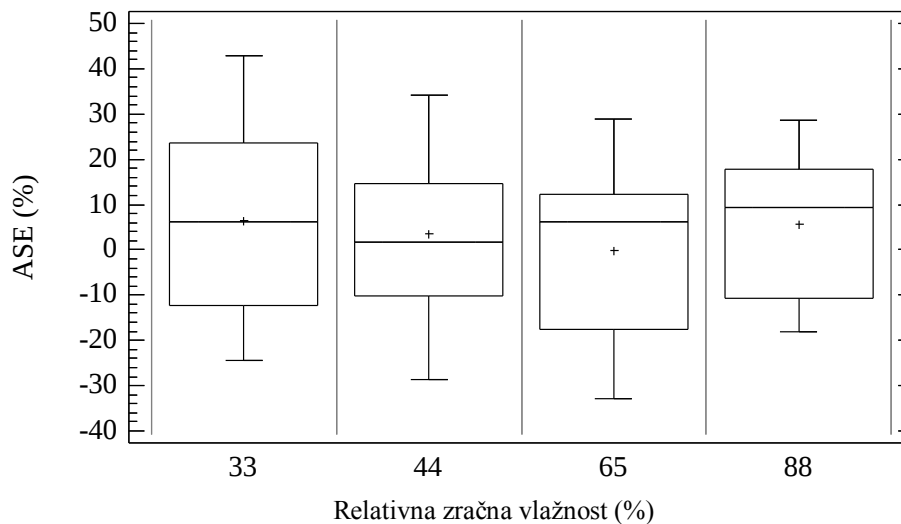
Slika 31: Absorpcija vodne pare DMDHEU modificiranega lesa (D) in lesa rdečega bora (C) od absolutno suhega stanja do vzpostavitve konstantne mase v klimi s temperaturo 23 °C in relativni zračni vlažnosti 88 %

Figure 31: Absorption of water vapour onto DMDHEU modified wood (D) and into non-modified wood from oven dry conditions to the equilibrium moisture content at room temperature 23 °C and relative vapour 88 %

V prvih urah po izpostavitvi vlagi suh nemodificiran les adsorbira več vodne pare kot modificiran les. Kasneje se hitrost absorpcija vodne pare pri nemodificiranem lesu zmanjša, medtem ko se pri modificiranem lesu nadaljuje. Nekje po 100 urah oba lesova absorbirata enako količino vodne pare kar tudi poročajo Krause in sod. (2004).

4.3.2.2 Dimenzijska stabilnost

Ugotovili smo, da je največja protikrčitvena učinkovitost dosežena, če gledamo od z vodo vakuumsko impregniranih vzorcev proti absolutno suhemu stanju. V tem primeru je protikrčitvena učinkovitost DMDHEU modificiranega lesa v povprečju 18,5 %. S postopnim sušenjem protikrčitvena učinkovitost v radialni smeri pada. V klimi z relativno zračno vlažnostjo 88 % je protikrčitvena učinkovitost modificiranega lesa le še 5,6 %, medtem ko v klimi z relativno zračno vlažnostjo 65 % pade na 0 %. Z nadaljnjim sušenjem se protikrčitvena učinkovitost DMDHEU modificiranega lesa spet malo poveča in sicer v klimi z relativno zračno vlažnostjo 44 % na 3,4 % in v klimi z relativno zračno vlažnostjo 33 % na 6,3 % (slika 32).

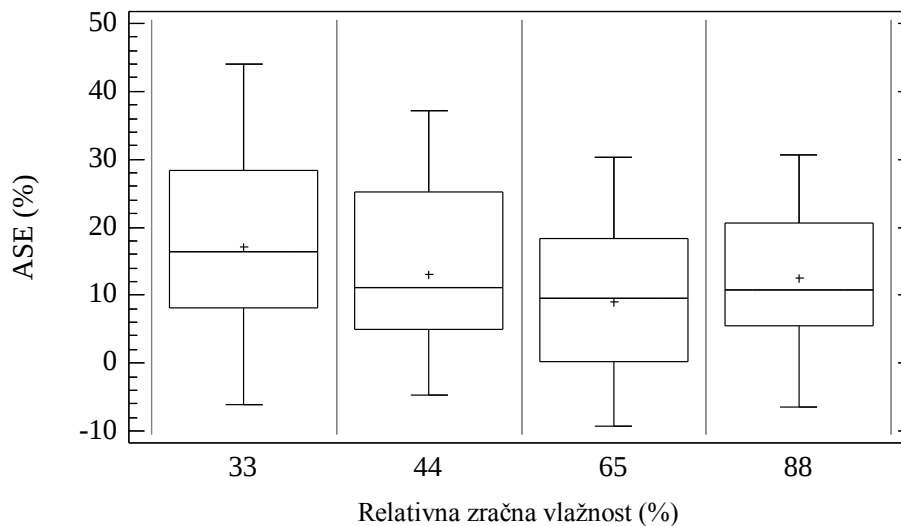


Slika 32: Protikrčitvena učinkovitost z DMDHEU modificiranega lesa v radialni smeri od različnih relativnih zračnih vlažnostih do absolutno suhega stanja

Figure 32: Anti shrink efficiency of DMDHEU modified wood in radial directions

Protikrčitvena učinkovitost z DMDHEU modificiranega lesa pa je precej večja v tangencialni smeri (slika 33). Od impregnacije DMDHEU modificiranega lesa z vodo v vakuumu do absolutno suhega stanja znaša protikrčitvena učinkovitost 26,8 %.

V klimi z relativno zračno vlažnostjo 88 % protikrčitvena učinkovitost pade na 12,4 %. Če gledamo protikrčitveno učinkovitost iz klime s 65 % relativno zračno vlažnostjo do absolutno suhega lesa, se le ta zmanjša na 9,0 %. Dodatno zmanjšanje relativne zračne vlažnosti, pa povzroči delno povečanje protikrčitvene učinkovitosti DMDHEU modificiranega lesa in sicer v 44 % relativni zračni vlažnosti znaša protikrčitvena učinkovitost 13,0 %, medtem ko pri 33 % relativni zračni vlažnosti 17,0 % gledano do absolutno suhega stanja DMDHEU modificiranega lesa (slika 33).

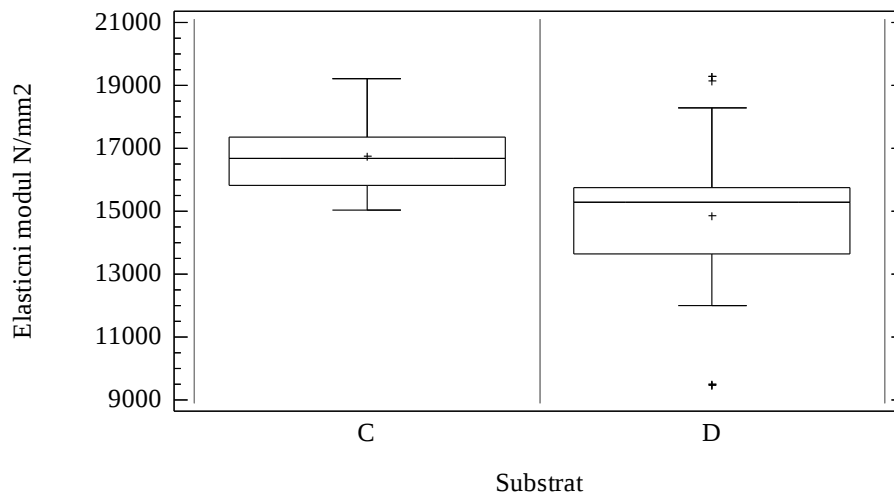


Slika 33: Protikrčitvena učinkovitost z DMDHEU modificiranega lesa v tangencialni smeri od različnih relativnih zračnih vlažnostih do absolutno suhega stanja

Figure 33: Antishrink efficiency DMDHEU modified wood in tangential directions

4.3.3 Modul elastičnosti DMDHEU modificiranega lesa

Modul elastičnosti smo merili z dinamično vibracijsko nedestruktivno metodo. Povprečna vrednost elastičnega modula DMDHEU modificiranega lesa je 14852 N/mm^2 , medtem ko je elastični modul nemodificiranega lesa 16753 N/mm^2 . S pomočjo mnogoterih primerjav smo ugotovili, da obstajajo statistično značilne razlike med vrednostmi elastičnega modula za modificiran in nemodificiran les (slika 34, preglednica 15).



Slika 34: Elastični modul za DMDHEU modificiran les (D) ter za les rdečega bora (C)

Figure 34: Modulus of elasticity by DMDHEU modified wood (D) and for non-modified wood (C)

Preglednica 15: Statistično značilne razlike (oznaka X, ki kaže homogenost med skupinami, ne sme biti v isti koloni) elastičnih modulov, določene po Duncanu (pri 95,0 % intervalu zaupanja)

Table 15: Statistically significant differences (the cross X which shows homogeneity of the groups is not in the same column) of module of elasticity, as determined by the Duncan method (at the 95,0 % confidence level)

Substrat	Število meritev	Povprečna vrednost (N/mm ²)	Homogene skupine	
D	27	14852	X	
C	27	16753		X

Izračunali smo tudi razmerje med povprečnima vrednostma elastičnega modula nemodificiranega in modificiranega lesa (enačba (33)).

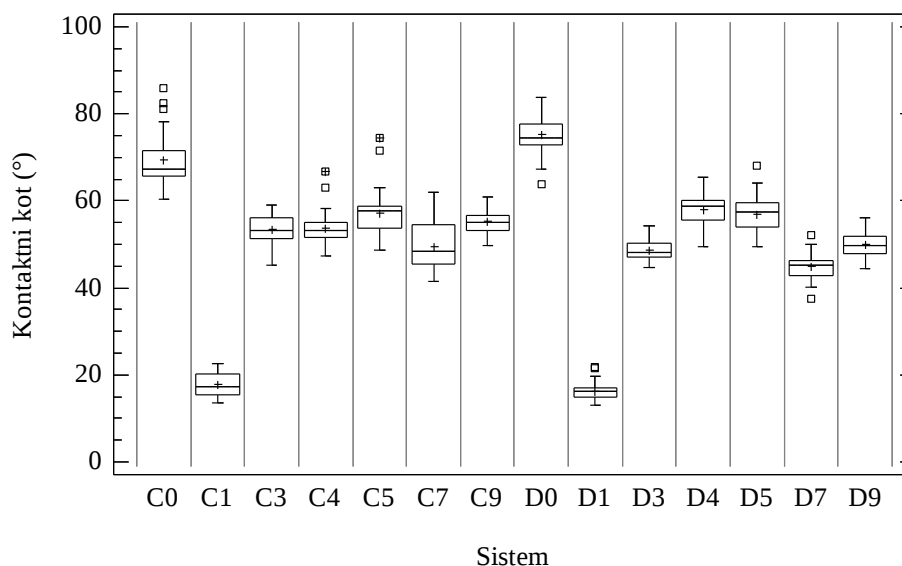
$$\frac{\bar{E}_C}{\bar{E}_D} = \frac{16753}{14852} = 1,127 \quad \dots (33)$$

Vidimo, da je povprečni elastični modul nemodificiranega lesa za 1,127 krat večji od povprečnega elastičnega modula DMDHEU modificiranega lesa, kar pomeni, da bo pri enaki obremenitvi substratov deformacija DMDHEU modificiranega lesa večja v primerjavi z deformacijo nemodificiranega lesa.

4.4 LASTNOSTI SISTEMA DMDHEU MODIFICIRAN LES – POVRŠINSKI PREMAZ V TEKOČEM STANJU

4.4.1 Kontaktni kot

Za posamezen sistem premaz – substrat smo izmerili med 30 do 40 kontaktnih kotov. Nemodificiran les smo označili s C, modificiran z DMDHEU pa z oznako D, številke 1 do 9 so zaporedne številke posameznih premazov, številka 0 označuje destilirano vodo. Premazi z oznakami 1, 2, 4, 6 in 8 so na osnovi organskih topil, medtem ko so 3, 5, in 7 vodni premazi. Z grafa na sliki 35 opazimo, da za sisteme C2, C6, C8, D2, D6 in D8 nismo izmerili kontaktnih kotov. Ugotovili smo, da imajo omenjeni sistemi po eni sekundi od nanosa kontaktni kot na podlagi manjši od 10° . Zaradi tega ni bilo možno izvajati merilnih aplikacij, saj bi pri merjenju višine in širine kapljice naredili preveliko napako. Kapljica namreč ni več zavzemala oblike krogle, kar je prvi pogoj za pravilen izračun kontaktnega kota. Sklepamo lahko le, da premazi 2, 6 in 8 zelo dobro omakajo oba substrata.



Slika 35: Kontaktni koti posameznih premazov (1, 3, 4, 7, 9) in vode (0) na z DMDHEU modificiranem lesu (D) in nemodificiranem lesu rdečega bora (C) izmerjeni po eni sekundi od nanosa

Figure 35: Contact angles of coatings on DMDHEU modified and on non-modified wood, measured 1 second after application

Premaz 1 (ICP) tudi zelo dobro omaka modificiran in nemodificiran les, saj ima kontaktni kot na DMDHEU modificiranem lesu $16,2^\circ$, na nemodificiranem lesu pa $17,7^\circ$. Najslabše omakanje med premazi na osnovi organskih topil izkazuje premaz 4 in sicer na DMDHEU modificiranem lesu $58,0^\circ$ ter na nemodificiranem lesu $53,7^\circ$. Slabše omakanje tega premaza na osnovi organskih topil glede na ostale lahko pripišemo višji viskoznosti (DIN 4, 171 s, preglednica 11). Višja viskoznost premaza poveča notranje trenje v premazu in onemogoča hitro razlivanje premaza po površini substrata (Liptáková in sod., 2000).

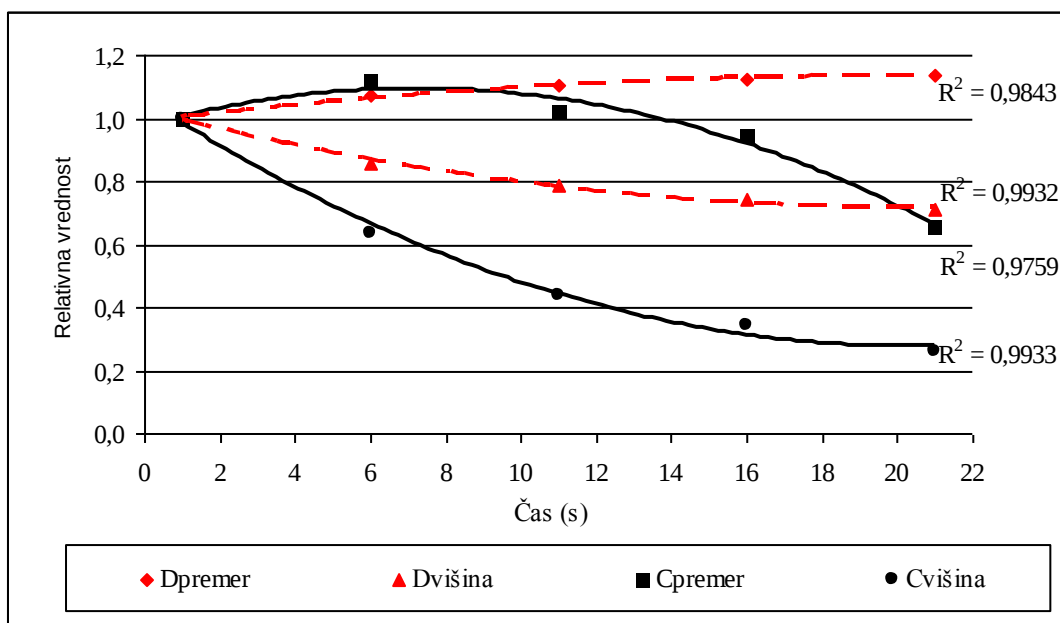
Vodni premazi imajo povprečne kontaktne kote na obeh substratih med $44,9^\circ$ in $57,1^\circ$ (slika 35). Iz preglednice 16 opazimo, da obstajajo med substratoma statistično značilne razlike pri omakanju z vodnimi premazi. Premazi 3, 7 in 9 boljše omakajo DMDHEU modificiran les od nemodificiranega, le vodni premaz 5 enako omaka modificiran in nemodificiran les. V primeru omakanja površine z DMDHEU modificiranega in nemodificiranega lesa z vodo, pa le ta boljše omaka nemodificiran les ($69,5^\circ$) kot modificiran les ($75,1^\circ$). V splošnem velja, da vodni premazi boljše omakajo modificiran les od nemodificiranega, čeprav je v njih uporabljeno topilo voda, ki slabše omaka površino DMDHEU modificiranega lesa. Boljše omakanje vodnih premazov lahko pripisujemo nižji površinski napetosti le teh ($33,3 \text{ mN/m}$ do $35,5 \text{ mN/m}$: preglednica 14) glede na površinsko napetost vode ($72,8 \text{ mN/m}$) (De Meijer, 2004), kar je posledica dodanih površinsko aktivnih snovi v premazih

Preglednica 16: Statistično značilne razlike (oznaka X, ki kaže homogenost med skupinami, ne sme biti v isti koloni) kontaktnih kotov, določene po Duncanu (pri 95,0 % intervalu zaupanja)

Table 16: Statistically significant differences (the cross X which shows homogeneity of the groups is not in the same column) of contact angles, as determined by the Duncan method (at the 95,0 % confidence level)

Sistem	Število meritev	Povprečna vrednost ($^\circ$)	Homogene skupine			
D1	34	16,2	X			
C1	31	17,7	X			
D7	38	44,9		X		
D3	30	48,5		X		
C7	38	49,5		X		
D9	35	49,9		X		
C3	31	53,5		X		
C4	35	53,7		X		
C9	35	55,2		X	X	
D5	36	56,8		X	X	
C5	41	57,0		X	X	
D4	36	58,0			X	
C0	30	69,5				X
D0	28	75,1				X

V večini primerov imajo premazi na osnovi organskih topil nižje kontaktne kote kot vodni premazi. Časovno smo spremljali relativno spreminjanje višine in širine kapljice vode na modificiranem in nemodificiranem lesu (slika 36) glede na stanje po eni sekundi. V času 20 sekund se je višina kapljice na nemodificiranem lesu zmanjšala za 60 %, pri modificiranem lesu pa za 30 %. Premer kapljice vode na modificiranem lesu se je v začetnih sekundah povečal za 10 %, vendar se je po 10 sekundah začel zmanjševati in je po 20 sekundah znašal le še 70 % prvotnega premera. Pri DMDHEU modificiranem lesu se je premer od začetka opazovanja pa do konca povečeval in sicer se je povečal za 15 %. Po preteku 21 sekund kapljice nismo mogli več opazovati ne na modificiranem kot na nemodificiranem lesu, saj se je popolnoma razlila ter penetrirala v substrat.



Slika 36: Relativna vrednost premera kapljice (premer) in višine kapljice vode (višina) na DMDHEU modificiranem lesu (D) in lesu rdečega bora (C) v odvisnosti od časa

Figure 36: Relative relation between diameter and height of water droplet on DMDHEU modified wood (D) and on non-modified wood (C) dependent on time

Čeprav je kontaktni kot vode večji na DMDHEU modificiranem lesu, kar pomeni slabše omakanje površine glede na nemodificirano podlago, pa lahko s časovnim spremljanjem relativnega razmerja premera kapljice na substratu ugotovimo, da tudi voda zelo dobro omaka in se razliva po površini modificiranega lesa. Premazi zelo dobro omakajo površino modificiranega lesa, v večini primerov še le-tega omakajo celo boljše kot nemodificiran les. Ugotavljamo, da zaradi omočenja DMDHEU modificiranega lesa s premazi, ne bo potrebno prilagajati njihove sestave.

4.4.2 Penetracija

Povprečna globina penetracije premazov v oba substrata je predstavljena v preglednici 17. Na slikah 37 do 54 pa imamo prikazano penetracijo vseh uporabljenih premazov v nemodificiran in z DMDHEU modificiran les.

Preglednica 17: Globina penetracije premazov v substrata

Table 17: Penetration depth into both substrates

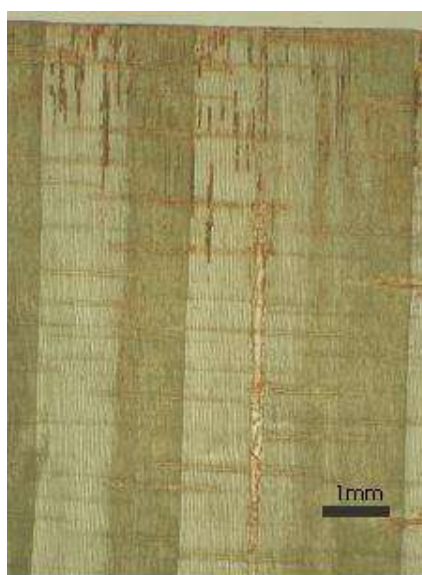
Premaz	SUBSTRAT			
	Nemodificiran les		DMDHEU modificiran les	
	Globina penetracije (mm)			
	$\overline{X}$	σ	$\overline{X}$	σ
1	4,3	0,67	5,1	0,41
2	6,8	0,47	14,2	0,66
3	2,1	0,18	3,2	1,13
4	4,2	0,14	5,8	0,96
5	1,1	0,11	2,8	0,15
6	19,0	2,57	23,5	1,08
7	2,2	0,27	3,5	0,07
8	16,0	0,91	21,0	0,11
9	1,7	0,25	3,2	0,12

Premaz 1 je v vzdolžni smeri penetriral v DMDHEU modificiran les 5,1 globoko mm ter v nemodificiran les 4,3 mm (preglednica 17). Penetracija premaza je potekala v obeh primerih v rani in kasni les, vendar je premaz 1 globlje penetriral v ranem lesu (sliki 37 in 38).



Slika 37: Globina penetracije premaza 1 v nemodificiran les

Figure 37: Penetration depth of the coating 1 into non-modified wood



Slika 38: Globina penetracije premaza 1 v DMDHEU modificiran les

Figure 38: Penetration depth of the coating 1 into DMDHEU modified wood

Penetracija premaza 2 je bila večja v kasnem lesu in sicer pri DMDHEU modificiranem lesu 14,2 mm ter pri nemodificiranem lesu 6,8 mm (sliki 39 in 40).



Slika 39: Globina penetracije premaza 2 v nemodificiran les

Figure 39: Penetration depth of the coating 2 into non-modified wood



Slika 40: Globina penetracije premaza 2 v DMDHEU modificiran les

Figure 40: Penetration depth of the coating 2 into DMDHEU modified wood

Premaz 3 je penetriral samo v rani les z DMDHEU modificiranega lesa (3,2 mm) in nemodificiranega lesa (2,1 mm) (preglednica 17, sliki 41 in 42).



Slika 41: Globina penetracije premaza 3 v nemodificiran les

Figure 41: Penetration depth of the coating 3 into non-modified wood



Slika 42: Globina penetracije premaza 3 v DMDHEU modificiran les

Figure 42: Penetration depth of the coating 3 into DMDHEU modified wood

Penetracija premaza 4 v nemodificiran les se je v največji meri izvršila v rani les (4,2 mm), delno pa je tudi potekala v kasnem lesu (slika 43). Penetracija premaza 4 v modificiran les (slika 44) je potekala v rani in kasni les ter znašala 5,8 mm (preglednica 17).



Slika 43: Globina penetracije premaza 4 v nemodificiran les

Figure 43: Penetration depth of the coating 4 into non-modified wood



Slika 44: Globina penetracije premaza 4 v DMDHEU modificiran les

Figure 44: Penetration depth of the coating 4 into DMDHEU modified wood

Premaz 5 je penetriral v nemodificiran les 1,1 mm globoko, medtem ko je znašala globina penetracije premaza 5 v DMDHEU modificiran les 2,8 mm. Občutna razlika v globini penetracije premaza je razvidna s slik 45 in 46. Penetracijo premaza 5 smo opazili samo v rani les pri obeh substratih.



Slika 45: Globina penetracije premaza 5 v nemodificiran les

Figure 45: Penetration depth of the coating 5 into non-modified wood



Slika 46: Globina penetracije premaza 5 v DMDHEU modificiran les

Figure 46: Penetration depth of the coating 5 into DMDHEU modified wood

V kasni les je zelo močno penetriral premaz 6, saj smo našli vezivo tudi na razdalji 19,0 mm od površine pri nemodificiranem lesu ter celo 23,5 mm pri DMDHEU modificiranem lesu. Penetracija premaza 6 v rani les je bila precej manjša kot v kasni les (sliki 47 in 48).



Slika 47: Globina penetracije premaza 6 v nemodificiran les

Figure 47 : Penetration depth of the coating 6 into non-modified wood



Slika 48: Globina penetracije premaza 6 v DMDHEU modificiran les

Figure 48: Penetration depth of the coating 6 into DMDHEU modified wood

Tudi premaz 7 je penetriral le v rani les. V DMDHEU modificiranem lesu je dosegel globino penetracije 3,5 mm, medtem ko v nemodificiranem lesu 2,2 mm. Iz slik 49 in 50 je globina penetracije zelo dobro razvidna.



Slika 49: Globina penetracije premaza 7 v nemodificiran les

Figure 49: Penetration depth of the coating 7 into non-modified wood



Slika 50: Globina penetracije premaza 7 v DMDHEU modificiran les

Figure 50: Penetration depth of the coating 7 into DMDHEU modified wood

Premaz 8 je po svoji sestavi podoben premazu 6, razen v vsebnosti fotostabilizatorjev. Pričakovali smo dokaj enako penetracijo tega premaza kot premaza 6. Premaz 8 je penetriral v DMDHEU modificirana les 21,0 mm, v nemodificiran les pa 16,0 mm. Maksimalna globina penetracije je bila izmerjena v kasnem lesu, saj je v ranem penetriral manj (sliki 49 in 50).



Slika 51: Globina penetracije premaza 8 v nemodificiran les

Figure 51: Penetration depth of the coating 8 into non-modified wood



Slika 52: Globina penetracije premaza 8 v DMDHEU modificiran les

Figure 52: Penetration depth of the coating 8 into DMDHEU modified wood

Premaz 9 je penetriral samo v rani les in sicer v nemodificiranem lesu do globine 1,7 mm ter pri modificiranem lesu 3,2 mm (preglednica 17, sliki 53 in 54).



Slika 53: Globina penetracije premaza 9 v nemodificiran les

Figure 53: Penetration depth of the coating 9 into non-modified wood



Slika 54: Globina penetracije premaza 9 v DMDHEU modificiran les

Figure 54: Penetration depth of the coating 9 into DMDHEU modified wood

Globina penetracije je odvisna od vrste substrata ter od premaznega sistema, vrste veziva in tipa topila. Vsi premazi so vedno globlje penetrirali v DMDHEU modificiran les kot v nemodificiran, kar je verjetno posledica boljšega omočenja DMDHEU modificiranega lesa v primerjavi z omakanjem nemodificiranega lesa (preglednica 16).

Preučevana penetracija v aksialni smeri je bila globlja za premaze na osnovi organskih topil kot za vodne premaze. Nadaljnja razlika med premazi na osnovi organskih topil in vodnimi premazi je bila tudi v mestu, kjer smo izmerili penetracijo. Vodni premazi so penetrirali samo v rani les, medtem ko so premazi na osnovi organskih topil penetrirali v rani in kasni les in sicer najgloblje v kasni les. To kaže, da je osnovni mehanizem penetracije odvisen od vrste premaza in sicer v največji meri od topila.

V preglednici 18 imamo ocene korelacijskih koeficientov, ki smo jih izračunali z računalniškim programom Statgraphics Plus (Anonymous, 1998). Podatke za izračun korelacijskih koeficientov smo uporabili iz preglednic 11, 12, 13, 14, 16 in 17. Iz preglednice 18 lahko razberemo devet parov (penetracija in gostota, penetracija in kontaktni kot, penetracija in površinska napetost, gostota in kontaktni kot, gostota in površinska napetost, gostota in viskoznost, kontaktni kot in površinska napetost, kontaktni kot in viskoznost ter suha snov in viskoznost), ki imajo P-vrednost manjšo od 0,05. V našem primeru nismo ugotovili soodvisnosti med penetracijo premaza in viskoznostjo, ugotovili pa smo soodvisnost med penetracijo in gostoto premaza. Po enačbi (8) smo izračunali, da je globina penetracije obratno sorazmerna s premerom kapilare, zemeljskega pospeška in gostote tekočine ter premo sorazmerna s površinsko napetostjo tekočine. Naši rezultati ustrezajo temu modelu, saj smo kot osnovo za metodo uporabili kapilarni vlek oziroma dvig tekočine v kapilari.

De Meijer in sod. (2001), govorijo, da najbolj vpliva na globino penetracije: viskoznost, površinska napetost tekočega premaza, sušenje premaza ter premer kapilar v lesu.

Preglednica 18: Korelacijski koeficienti med penetracijo, gostoto, kontaktnim kotom, površinsko napetostjo, suho snovjo in viskoznostjo premazov na obeh substratih

Table 18: Correlation coefficients between the following variables: penetration depth, density, contact angle, surface tension, non-volatile matter and viscosity of coatings on both substrates

	Penetracija	Gostota	Kontaktne kot	Površinska napetost	Suha snov	Viskoznost
Penetracija		-0,7218* (18)** 0,0007***	-0,7818 (18) 0,0001	-0,6902 (18) 0,0015	0,0694 (18) 0,7843	-0,4007 (18) 0,0994
Gostota	-0,7218 (18) 0,0007		0,9765 (18) 0,0000	0,7951 (18) 0,0001	0,2049 (18) 0,4147	0,6121 (18) 0,0069
Kontaktne kot	-0,7818 (18) 0,0001	0,9765 (18) 0,0000		0,7773 (18) 0,0001	0,2028 (18) 0,4196	0,6708 (18) 0,0023
Površinska napetost	-0,6902 (18) 0,0015	0,7951 (18) 0,0001	0,7773 (18) 0,0001		-0,3308 (18) 0,1799	0,1039 (18) 0,6816
Suha snov	0,0694 (18) 0,7843	0,2049 (18) 0,4147	0,2028 (18) 0,4196	-0,3308 (18) 0,1799		0,7183 (18) 0,0008
Viskoznost	-0,4007 (18) 0,0994	0,6121 (18) 0,0069	0,6708 (18) 0,0023	0,1039 (18) 0,6816	0,7183 (18) 0,0008	

* - korelacijski koeficient, ** - število vzorcev, *** - P-vrednost, vrednost pod 0,05 izkazuje statistično značilno korelacijo pri 95 % intervalu zaupanja

Na osnovi korelacijskih koeficientov smo ugotovili, da obstaja soodvisnost med kontaktnim kotom in gostoto, površinsko napetostjo ter viskoznostjo premaza. Dokazali smo, da obstaja soodvisnost med viskoznostjo premaza in deležem suhe snovi v premazu.

4.5 LASTNOSTI SISTEMA Z DMDHEU MODIFICIRAN LES – UTRJEN POVRŠINSKI PREMAZ

4.5.1 Mokri nanos in debelina suhega filma

Med premazovanjem testnih vzorcev za posamezne poskuse smo s tehtnico ugotavljali nanose posameznih premazov. Vrednosti so izračunane povprečja za enkratno premazovanje. Nanesli smo po tri plasti. Izjema sta bila premaz 2, ki smo ga nanesli v štirih plasteh ter premaz 4, ki smo ga nanesli v dveh plasteh. Mokri nanos je večji pri nemodificiranih vzorcih, kar nakazuje na spremenjene lastnosti DMDHEU modificiranega lesa. Izjemi sta bila premaza 2 in 6, kjer je bil večji nanos na modificirane vzorce večji od nanosa na nemodificiran les (preglednica 19).

Preglednica 19: Povprečni mokri nanos in število plasti nanosov premazov na posamezen substrat

Table 19: Average wet deposit and number of deposit of coatings on the substrates

		Povprečni mokri nanos za posamezno plast (g/m ²)				Vsota (g/m ²)
		Število plasti nanosov				
Premaz	Substrat	1	2	3	4	
1	C	85,7	74,7	64,7	/	225,1
	D	81,7	75,1	65,0		221,8
2	C	54,6	40,1	46,8	45,6	187,1
	D	68,0	49,9	50,7	50,2	219,8
3	C	104,2	79,5	86,0	/	269,7
	D	79,2	71,4	84,4		234,9
4	C	142,5	157,1	/	/	299,6
	D	142,0	154,5			296,5
5	C	119,9	69,6	72,3	/	261,8
	D	103,8	70,8	66,6		241,2
6	C	72,8	69,0	51,3	/	193,1
	D	82,6	67,2	49,0		198,8
7	C	97,1	69,4	70,8	/	237,3
	D	88,8	51,1	61,4		201,3
8	C	92,2	66,4	82,0	/	240,6
	D	90,3	64,6	81,0		235,9
9	C	111,7	91,0	89,4	/	292,1
	D	101,8	92,2	88,4		282,3

Po utrditvi premaznih sredstev smo izmerili še debelino utrjenega filma (EN ISO 2808, 1999). Vrednosti debeline filmov so v sorazmerju s povprečno vrednostjo mokrih nanosov. Debelina filma je bila največja pri premazu 4. Debelina filmov je bila skoraj v vseh primerih večja na nemodificiranem lesu v primerjavi na DMDHEU modificiranem lesu. Izstopata le dva premaza in sicer pokrivni bel alkidni (premaz 4) in pokrivni bel akrilni premaz (premaz 5) (preglednica 20).

Preglednica 20: Debelina filma posameznega sistema

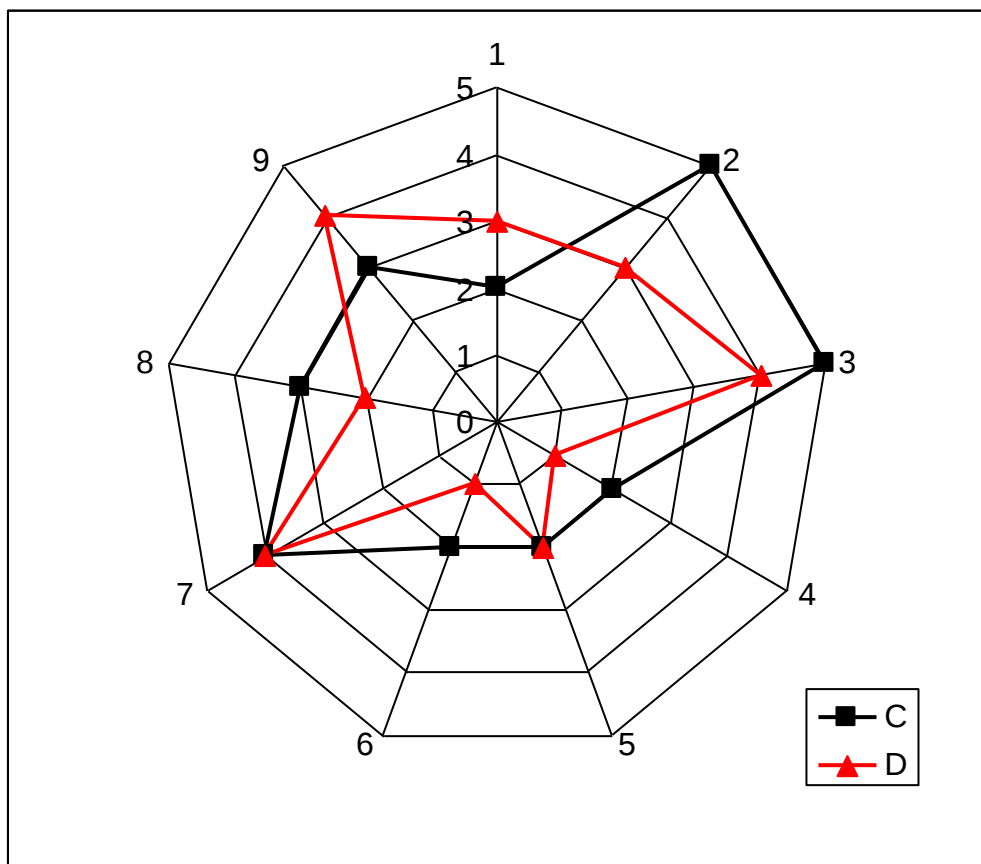
Table 20: Thickness of coatings on modified and on non-modified wood

Premaz	SUBSTRAT			
	Nemodificiran les		DMDHEU modificiran les	
	Debelina filma (μm)			
	$\overline{X}$	σ	$\overline{X}$	σ
1	76,4	7,7	69,7	2,3
2	46,5	7,4	43,7	4,1
3	86,9	5,4	72,5	7,1
4	117,9	12,5	126,2	7,9
5	95,2	8,8	113,4	3,9
6	53,1	4,1	49,3	3,6
7	70,8	5,7	57,5	2,3
8	73,0	4,2	61,4	5,3
9	71,9	6,5	73,6	4,2

4.5.2 Oprijemnost

Na sliki 55 imamo prikazano oprijemnost premazov na DMDHEU modificiranem in nemodificiranem lesu. Oznake 1 do 9 pomenijo vrsto premaza medtem ko oznake 1 do 5 pomenijo oceno mokre oprijemnosti po Rosenheimski metodi (preglednica 5) (Institut für Fenstertechnik e.V., 1999). Po Rosenheimski metodi so premazi primerni za zunanjo uporabo, če imajo oceno mokre oprijemnosti manj kot 5 (5 ne ustreza).

Najvišjo oprijemnost imata premaza 4 in 6 na modificiranem lesu (ocena 1). Tem sledijo naslednji sistemi: C1 (2), C4 (2), C6 (2), C5 (2), D5 (2) in D8 (2). Oceno 3 so dobili naslednji sistemi: C9, D1, C8 in D2. Dokaj nizko oceno so dobili sistemi: D7 (4), C7 (4), D3 (4) in D9 (4). Po Rosenheimski metodi pa sta dva sistemi dobila višjo oceno kot 4 in sicer C2 (5) in C3 (5).



Slika 55: Oprijemnost premazov (1-9) na z DMDHEU modificiranim (D) in nemodificiranim (C) lesu

Figure 55: Adhesion of coatings (1-9) on modified (D) and non-modified (C) wood

S slike 55 lahko opazimo, da imajo premazi nižje ocene oprijemnosti na z DMDHEU modificiranim lesu kot na nemodificiranim lesu, razen dveh izjem (premaza 1 in 9), kar pomeni da imajo premazi višjo oprijemnost na modificiranem lesu kot na nemodificiranem. V našem primeru uporabljeni premazi boljše omakajo (preglednica 16) in globlje penetrirajo (preglednica 17) v DMDHEU modificiran les kot v nemodificiran les, kar posledično dovede do boljše oprijemnosti premazov na modificiranem lesu glede na nemodificiran les. Obstaja pa razlika med oprijemnostjo alkidnih in akrilnih premazov na posameznem substratu. Akrilni premazi imajo na posameznem substratu nižjo oprijemnost kot alkidni premazi.

4.5.3 Določanje prepustnosti za vodno paro

V preglednicah 21 in 22 je prikazana količina štirinajstdnevne absorbirane in desorbirane vodne pare v posamezen sistem ter dinamična permeabilnost sistemov. Absorpcija vodne pare je znašala med $179,0 \text{ g/m}^2$ (sistem C4, preglednica 21) in $1291,6 \text{ g/m}^2$ (nepremazan DMDHEU modificiran les, preglednica 22). Razlike v absorpciji vodne pare so nastale zaradi vrste premaza in delno tudi zaradi vrste podlage. Najmanjšo absorpcijo vodne pare sta imela sistema, ki sta bila premazana s premazom 4 (C4 $179,0 \text{ g/m}^2$ in D4 $194,6 \text{ g/m}^2$).

Tema dvema sledijo premazni sistemi C1, D1, C8, D8, C6, D6, C3, C5, C7, C9, D5, D9, D7, C2, D2, C0 in D0 (preglednici 21 in 22). Iz vrstnega reda opazimo, da imajo najmanjšo absorpcijo premazni sistemi (C4 do D6) z različnimi alkidnimi premazi na osnovi organskih topil. Tem sledijo premazni sistemi z vodnimi akrilnimi premazi (C3 do D9) (preglednici 21 in 22). Največjo absorpcijo imata C2 in D2, ki sta premazana z alkidnim premazom na osnovi organskih topil, vendar imata premaza najmanjšo debelino suhega filma od vseh proučevanih sistemov (preglednica 20). Največjo absorpcijo pa izkazuje kontrola in sicer pri nemodificiranem lesu $1017,4 \text{ g/m}^2$ ter pri DMDHEU modificiranem lesu $1291,6 \text{ g/m}^2$.

Preglednica 21: Absorpcija in desorpcija vodne pare pri sistemih na nemodificiranem lesu

Table 21: Water vapour absorption and desorption data for the systems with non – modified wood

Premaz	Absorpcija (g/m^2)		Desorpcija (g/m^2)		DMP (%)	
	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
brez	1017,4	78,3	813,6	101,5	80,2	10,6
1	341,8	13,5	76,2	14,8	22,1	3,6
2	661,4	82,2	297,0	88,7	44,2	7,4
3	494,6	22,8	188,6	24,3	38,1	4,8
4	179,0	16,2	15,6	2,6	8,8	1,1
5	496,2	18,4	187,6	14,5	37,8	3,1
6	430,0	34,9	125,6	40,0	28,8	6,4
7	538,2	36,7	217,8	31,9	40,3	3,9
8	362,4	19,8	93,0	14,5	25,7	3,7
9	553,0	36,2	214,0	26,0	38,6	2,8

Desorpcija vodne pare je bila pri vseh premaznih sistemih manjša kot absorpcija. Na modificirani in nemodificirani podlagi je bila manjša desorpcija pri alkidnih premazih na osnovi organskih topil (1, 4, 6 in 8) kot pri vodnih akrilnih premazih (3, 5, 7 in 9), z izjemo premaza 2 (alkidni premaz na osnovi organskih topil). Največjo desorpcijo imata nepremazana nemodificiran ($813,6 \text{ g/m}^2$) in DMDHEU modificiran ($1080,0 \text{ g/m}^2$) les.

Če primerjamo posamezne povprečne vrednosti pri istem premazu in različnih substratih, ugotovimo, da je nakazana večja absorpcija, desorpcija in dinamična permeabilnost na DMDHEU modificiranem lesu kot na nemodificiranem lesu. Ugotovili smo tudi, da je pri istih klimatskih pogojih ravnovesna vlažnost modificiranega lesa nekoliko nižja od ravnovesne vlažnosti nemodificiranega lesa (slika 29), vendar v območju relativne zračne vlažnosti 65 % do 98 % z DMDHEU modificiran les večjo odzivnost na spremembo relativne zračne vlažnosti (slika 31). To pa vpliva na to, da z DMDHEU modificiran les absorbira v 14 dneh več vodne pare kot nemodificiran les. Posledica tega je, da sistem »premaza - DMDHEU modificiran les izkazuje večjo absorpcijo, desorpcijo in dinamično permeabilnost kot sistem »premaza – nemodificiran les«.

Preglednica 22: Absorpcija in desorpcija vodne pare sistemih na DMDHEU modificiranem lesu

Table 22: Water vapour absorption and desorption data for the systems with DMDHEU modified wood

Premaz	Absorpcija (g/m ²)		Desorpcija (g/m ²)		DMP (%)	
	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
brez	1291,6	160,8	1080,0	37,9	84,4	8,8
1	361,0	28,7	75,4	11,9	20,9	3,4
2	706,0	107,3	325,8	43,7	46,5	5,8
3	502,2	26,5	210,8	33,7	41,9	6,3
4	194,6	13,8	15,8	3,9	8,0	1,8
5	588,0	93,7	194,8	48,2	32,7	3,1
6	460,8	41,4	109,4	26,6	23,5	3,8
7	632,4	61,7	236,8	38,8	37,4	5,3
8	401,2	47,2	106,2	20,3	26,3	2,1
9	589,4	36,2	211,4	36,7	35,8	5,7

4.5.4 Določanje prepustnosti za tekočo vodo

Klasifikacijske meje, priporočene po standardu SIST ENV 927-2 (2001) so: 175 g/m², 250 g/m² ter brez omejitev. Vrednost 175 g/m² predstavlja dovoljeno maksimalno vrednost navzema vode za sisteme (utrjen premaz – substrat), ki so namenjeni za izdelke s tako imenovano stabilno konstrukcijo, na primer za okna. Pojem stabilnosti se v tem primeru nanaša na dovoljen obseg dimenzijskih sprememb. Vrednost 250 g/m² predstavlja maksimalno vrednost navzema vode za sisteme, ki so lahko manj stabilni, na primer leseni elementi fasade. Za nestabilne sisteme (npr. ograje) pa ni omejitev. V našem primeru spada med stabilne sisteme (manj kot 175 g/m² absorpcije vode) 11 premaznih sistemov ter 7 sistemov med manj stabilne sisteme (med 175 g/m² in 250 g/m²) (preglednica 23). Nepremazan modificiran in nemodificiran les pa bi po velikosti absorpcije spadala med nestabilne sisteme (preglednica 23).

Največ vode je v 72 urah absorbiral nepremazan DMDHEU modificiran les in sicer 3586,0 g/m², medtem ko je nemodificiran les absorbiral 2300,4 g/m². Razliko v večji absorpciji lahko iščemo v postopku modifikacije lesa oziroma v katalizatorju magnezijevem kloridu, ki se doda med modifikacijo ter ostane v DMDHEU modificiranem lesu ter povzroči večjo higroskopičnost le-tega. Posledica večje absorpcije DMDHEU modificiranega lesa je ta, da so tudi vsi premazani vzorci absorbirali več vode kot vzorci iz nemodificiranega substrata (preglednica 23). Les z alkidnimi premazi na osnovi organskih topil je izkazoval absorpcijo med 34,0 g/m² in 194,5 g/m² (nemodificiran les) ter med 41,5 g/m² in 241,3 g/m² (modificiran les). Premazni sistem s premazom 4 (pokrivni pigmentiran bel alkidni premaz) ima na obeh substratih najnižjo absorpcijo, kar pa je posledica največje debeline filma na obeh substratih (na DMDHEU modificiranem lesu 126 µm, na nemodificiranem lesu 117 µm) (preglednica 20). Premaz 1 (ICP) v kombinaciji z nemodificiranim lesom absorbira 75,3 g/m² ter z modificiranim lesom 102,8 g/m². Po velikosti absorpcije premazu 4 in 1 sledita premaza 8 (transparenten nepigmentiran alkidni premaz s fotostabilizatorji) in 6 (transparenten nepigmentiran alkidni premaz brez fotostabilizatorjev). Premaza 6 in 8 sta enaka po sestavi. Razlikujeta se le v vsebnosti fotostabilizatorjev, saj premaz 8 vsebuje

fotostabilizatorje, medtem ko jih premaz 6 ne vsebuje. Razliko v višini absorpcije teh dveh premaznih sistemov, lahko pripišemo razliki v debelini filmov na posameznem substratu, saj je bila debelina filma premaza 6 na nemodificiranem lesu 53,1 μm , medtem ko je debelina filma premaza 8 znašala 73 μm (preglednica 20). Absorpcija je bila manjša pri premaznem sistemu, ki je vseboval premaz 8 in sicer na nemodificiranem lesu 83,9 g/m^2 , medtem ko je bila absorpcija s premazom 6 113,0 g/m^2 . Največjo absorpcijo med alkidnimi premazi pa ima premaz 2 (pol-transparentni rjavi pigmentiran alkidni premaz). Na nemodificiranem lesu je znašala 194,5 g/m^2 , na DMDHEU modificiranem lesu pa 241,3 g/m^2 . Dosežena debelina filma je bila najmanjša prav pri premazu 2. Na nemodificiranem lesu je znašala 46,5 μm ter na modificiranem lesu 43,7 μm .

Preglednica 23: Absorpcija vode v 72 urah

Table 23: Absorption of water in 72 hours

Premaz	SUBSTRAT			
	Nemodificiran les		DMDHEU modificiran les	
	Absorpcija (g/m ²)			
	$\overline{X}$	σ	$\overline{X}$	σ
brez	2300,4	901,6	3586,0	599,8
1	75,3	5,8	102,8	21,1
2	194,5	62,8	241,3	12,2
3	240,4	80,3	152,1	24,2
4	34,0	3,8	41,5	4,4
5	168,6	33,2	178,9	28,1
6	113,0	31,8	135,3	41,9
7	176,8	12,9	187,4	19,3
8	83,9	8,0	134,0	42,8
9	160,1	13,2	202,0	38,4

Na absorpcijo vode pri sistemu s premazom 4, je razen debelina filma, vplivala tudi vsebnost pigmenta, ki ga ta premaz vsebuje (pribl. 19 %). Premaz 1 vsebuje 6,93 % pigmenta, medtem ko premaza 6 in 8 pigmentov ne vsebujeta. Za absorpcija pri premazu 2 pa je bila odločilna debelina filma in ne količina pigmenta v premazu (3 %). Ugotavljamo, da se z naraščanjem deleža pigmentov v premazu, absorpcija vode zmanjšuje.

Vodni akrilni premazi omogočajo večjo absorpcijo obeh podlag v primerjavi z alkidni premazi. Absorpcija pri akrilnih premazih je na nemodificiranem lesu znašala med 160,1 g/m^2 in 240,4 g/m^2 , medtem ko na DMDHEU modificiranem lesu med 152,1 g/m^2 in 202,0 g/m^2 . Prav tako je pri akrilnih premazih v primerjavi z alkidnimi premazi večja absorpcija na modificirani kot na nemodificirani podlagi. Pri akrilnih premazih nismo ugotovili odvisnosti absorpcije od količine pigmentov v premazu.

4.5.5 Odpornost sistema proti glivam modrivkam

Beljava rdečega bora (C0 – SIST EN 152-2) ni odporna na obarvanje z glivami modrivkami, saj smo po izpostavitvi po standardu SIST EN 152-2 (1996) ocenili stopnjo pomodrelosti 3 (preglednica 24), medtem ko je DMDHEU modificiran les kaže povišano odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 1; D0 – SIST EN 152-2) (preglednica 24). Očitno razliko obarvanja površine lahko vidimo tudi s slike 56. Vzorce smo po koncu izpostavitve tudi prežagali ter ugotovili, da po celotnem preseku modificiranega lesa ni bilo zaznati obarvanja, medtem ko je bilo pri nemodificiranem lesu le največ do 2 mm neobarvanega pasu. To kaže, da so bile glive vitalne.

Po obrnjeni metodi smo dobili nižje vrednosti obarvanja površin modificiranega in nemodificiranega lesa z glivami modrivkami in sicer za nemodificiran les 1-2 (C0) ter za modificiran les 0-1 (D0). Omeniti še moramo, da stopnje pomodrelosti pri obrnjeni metodi zavzemajo vrednosti med 0 in 5, medtem ko pri standardu SIST EN 152-2 (1996) med 0 in 3. Tudi po obrnjeni metodi se kaže, da je DMDHEU modificiran les odporen pred obarvanjem z glivami modrivkami, na kar dodatno nakazuje tudi globina prodora hif. V nemodificiran les so hife prodrle nekje do 4 mm, v modificiran les pa le do globine 1 mm (preglednica 24).

Sistemi od C1 do C9 imajo različno odpornost proti obarvanju z glivami modrivkami. Najbolj sta odporna sistema C4 (pokrivni pigmentiran bel alkidni premaz) (stopnja pomodrelosti 0) in C5 (pokrivni pigmentiran bel akrilni premaz) (stopnja pomodrelosti 0-1). Tema dvema sistemoma sledijo sistemi C1, C2, C7 in C3 (stopnja pomodrelosti 1-2). Najslabšo odpornost proti obarvanju z glivami modrivkami kažejo sistemi C6, C8 in C9 (stopnja pomodrelosti 2-3) (preglednica 24, slika 56).

Preglednica 24: Stopnje pomodrelosti vzorcev po 6 tedenski izpostavitvi glivam modrivkam po obrnjeni metodi pred umetno pospešenim staranjem

Table 24: Evaluation of samples after 6 weeks of blue stain development using reverse test method before artificial weathering

Sistem	Stopnje pomodrelosti	Globina prodora hif (mm) (min-max; povprečje)
C0 – SIST EN 152-2	3	0-2; 0,5
D0 – SIST EN 152-2	1	10-10; 10
C0	1-2	0-4; 0,5
D0	0-1	0-1; 0,1
C1	1-2	0-1; 0,1
C2	1-2	0-3; 0,3
C3	1-2	0-10; 2,4
C4	0	0-0; 0
C5	0-1	0-1; 0,1
C6	2-3	0-3; 1,0
C7	1-2	0-5; 1,2
C8	2-3	0-6; 1,2
C9	2-3	0-10; 2,3

SIST EN 152 – 2 (1996)



Slika 56: Razlika v pomodrelosti površine lesa rdečega bora in z DMDHEU modificiranega rdečega bora po standardu SIST EN 152-2 (1996)

Figure 56: Difference of blue stain of non-modified wood and modified wood, according to the SIST EN 152-2 (1996)

Na pomodrelost smo testirali premazne sisteme, ki smo jih najprej umetno pospešeno starali. Po umetno pospešenem staranju so površine bolj pomodrele kot na sistemih, ki jih nismo starali (preglednica 25). Povečala se je tudi globina prodora hif gliv modrivk. Močno izstopa DMDHEU modificiran les, pri katerem tudi po staranju ni bilo zaznati modrenja površine ter ne prodora hif po preseku vzorcev.

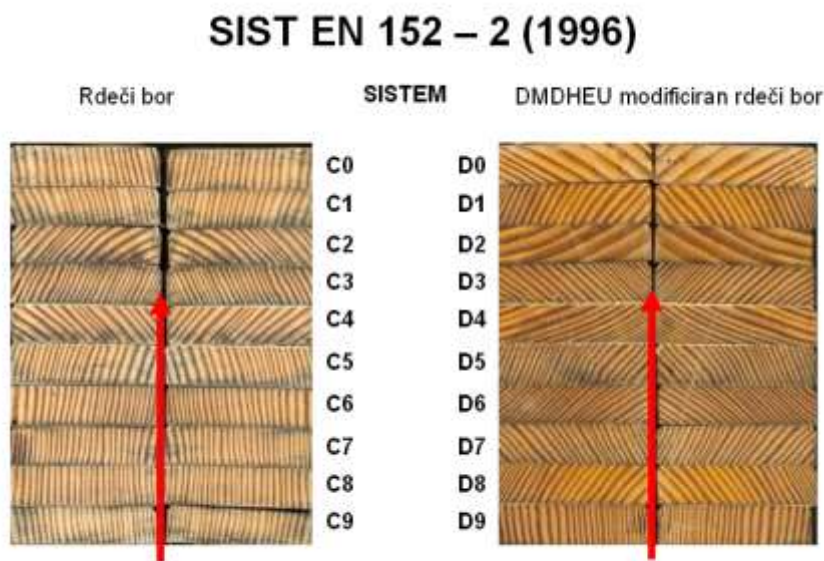
Stopnje pomodrelosti površin, ki smo jih dodelili po standardu SIST EN 152-2 (1996) so nižje na DMDHEU modificiranem lesu kot na nemodificiranem. Hife gliv modrivk so prodrle v globino nemodificiranega lesa, medtem ko nismo zaznali hif po preseku modificiranega lesa (preglednica 25, slika 57). Do enakega zaključka smo prišli tudi po obrnjeni metodi. Sistem »substrat-premaz«, ki vsebuje DMDHEU modificiran les, izkazujejo boljšo odpornost proti obarvanju z glivami modrivkami, kar se kaže v nižjih ocenah (preglednica 25) ter v manjši globini prodora hif gliv modrivk v le-tega (preglednica 25, slika 58).

Preglednica 25: Stopnje pomodrelosti 6 tedenske izpostavitve umetno pospešeno staranih vzorcev glivam modrivkam po obrnjeni metodi in po standardu EN 152

Table 25: Evaluation of samples after 6 weeks of blue stain development using both the EN 152 and reverse test method after artificial weathering

Premaz	Substrat	Stopnje pomodrelosti		Globina prodora hif (mm)	
		SIST EN 152	Obrnjena metoda	SIST EN 152	Obrnjena metoda (min-max; povprečje)
Brez	D	2	1-2	10	0-1; 0,1
	C	3	2-3	1,2-2,5	0-1; 0,3
1	D	1	0-1	8,7-10	0-0; 0
	C	2	3	4,5-5,1	2-10; 5,1
2	D	1	1	10	0-2; 0,3
	C	3	3-4	3,5-4,5	2-10; 6,9
3	D	2	1	9,5-10	0-4; 0,3
	C	3	2-3	3,2	0-10; 5,7
4	D	1	0	8,8-10	0-0; 0
	C	2	2-3	6,7	2-10; 6,2
5	D	1	0-1	8,9-10	0-0; 0
	C	2	2-3	2,7-3,1	5-10; 8,5
6	D	2	0-1	10	0-4; 0,3
	C	3	3-4	3,5-4,2	0-10; 6,7
7	D	2	0	10	0-7; 0,8
	C	3	3-4	3,5	0-10; 4,9
8	D	2	0-1	10	0-0; 0
	C	2-3	4	3,7-4,1	4-10; 8,2
9	D	2	1	10	0-0; 0
	C	3	3	3,4-4,6	0-9; 2,8

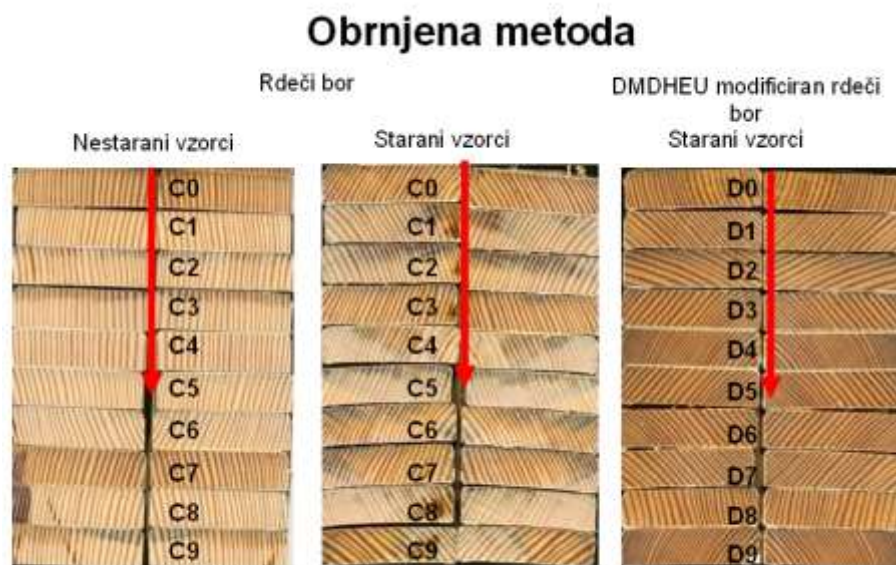
Na sliki 57 so prikazani umetno pospešeno starani vzorci po izpostavitvi glivam modrivkam. Vzorci so bili pripravljani po standardu SIST EN 152 -2 (1996). Zelo dobro lahko vidimo, kako so prodirale glive modrivke iz spodnje strani proti zgornji premazani strani (smer puščice). Najmanj okužbe z glivami modrivkami je bilo na preseku lesa rdečega bora (C0, 1,2 mm) ter največ okužbe z glivami modrivkami je bilo pri sistemu C4 (6,7 mm) (preglednica 25). Okužbe nismo zaznali pri DMDHEU modificiranem lesu. V primeru, da pa je prišlo do okužbe, smo na preseku zaznali globino okužbe le do 1,5 mm.



Slika 57: Prodor hif gliv modrivk (smer puščice) v starane vzorce rdečega bora in DMDHEU modificiranega lesa – metoda po SIST EN 152 (1996)

Figure 57: Penetration of blue stain (arrow direction) into artificially weathered samples of modified and non-modified wood systems (SIST EN 152 – 2 (1996))

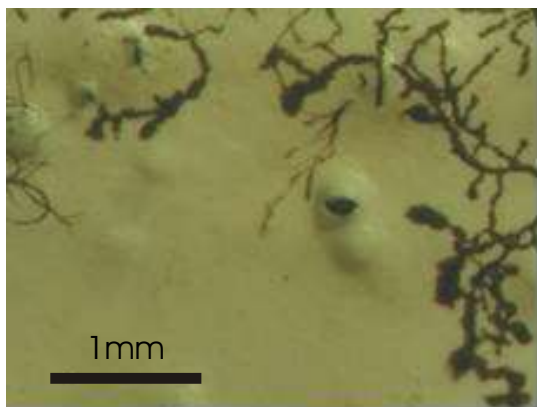
Pri obrnjeni metodi so glive modrivke penetrirale skozi film v substrat. Vidimo lahko razliko med globino penetracije hif gliv modrivk v nestarane in starane sisteme nemodificiranega lesa. Občutno se poveča globina prodora hif gliv modrivk pri staranih sistemih. Pred staranjem je v povprečju znašala globina prodora hif do 2,4 mm, medtem ko se je staranim sistemom globina prodora hif povečala na 8,2 mm (preglednica 25, slika 58). Vzrok povečanja globine prodora hif so razpoke in mehurčke, ki so se pojavili po umetno pospešenem staranju. V starane sisteme DMDHEU modificiranega lesa pa so hife gliv modrivk prodrle le do globine 0,8 mm. Tako majhna penetracija prodora hif gliv je posledica samega modificiranega substrata, ki tako nestaran kot tudi staran izkazuje odpornost proti modrenju (preglednici 24 in 25).



Slika 58: Prodor hif gliv modrivk (smer puščice) v nestarane in starane vzorce rdečega bora ter v starane vzorce DMDHEU modificiranega lesa (obrnjena metoda)

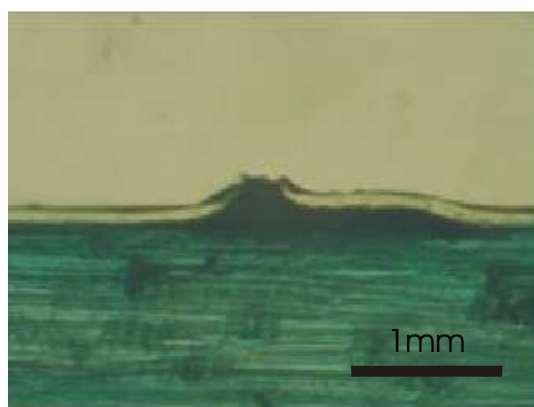
Figure 58: Penetration of blue stain (arrow direction) into artificially weathered samples of modified and non-modified wood systems (reversed method)

Po umetno pospešenem staranju sistemov so se na vseh vzorcih začele pojavljati enake poškodbe. Na filmih so se pojavili mehurčki ali razpoke, ki niso/so bile vidne s prostim očesom. Modrivke so najprej začele razraščati po površini premaza (slika 59), nakar so preko mehurčkov ali razpok prodrle v substrat (sliki 60 in 61). Potem so se začele razraščati pod filmom in začele dodatno povzročati močno mehurjenje filma (sliki 61 in 62). Razvoj hif modrivk pod filmom vpliva na zmanjševanje oprijemnosti, saj hife povzročajo dvigovanje filma od podlage (slika 60). Zmanjševanje adhezije pa lahko privede do luščenja filma.



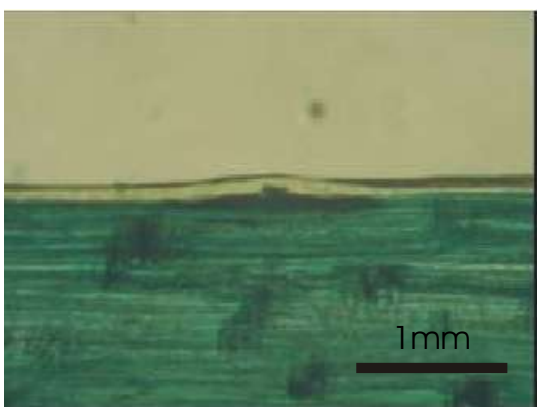
Slika 59: Rast hif po površini premaza in prodor preko mehurja v substrat

Figure 59: Development of blue stain hyphae on a coating and invasion through blister into a substrat



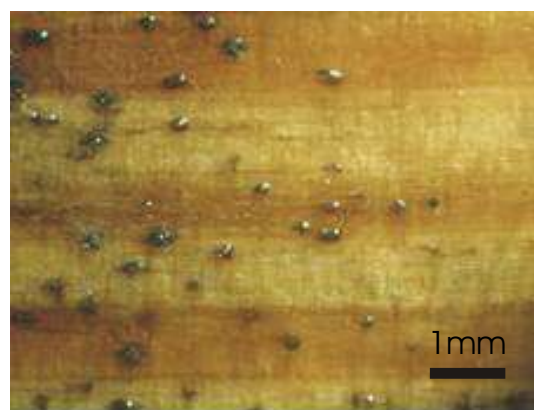
Slika 60: Vdor hif skozi mehurček premaza v les rdečega bora

Figure 60: Invasion of hyphae through a blister of a coating into non-modified wood



Slika 61: Razvoj hif gliv modrivk pod filmom premaza

Figure 61: Development of blue stain hyphae under a coating



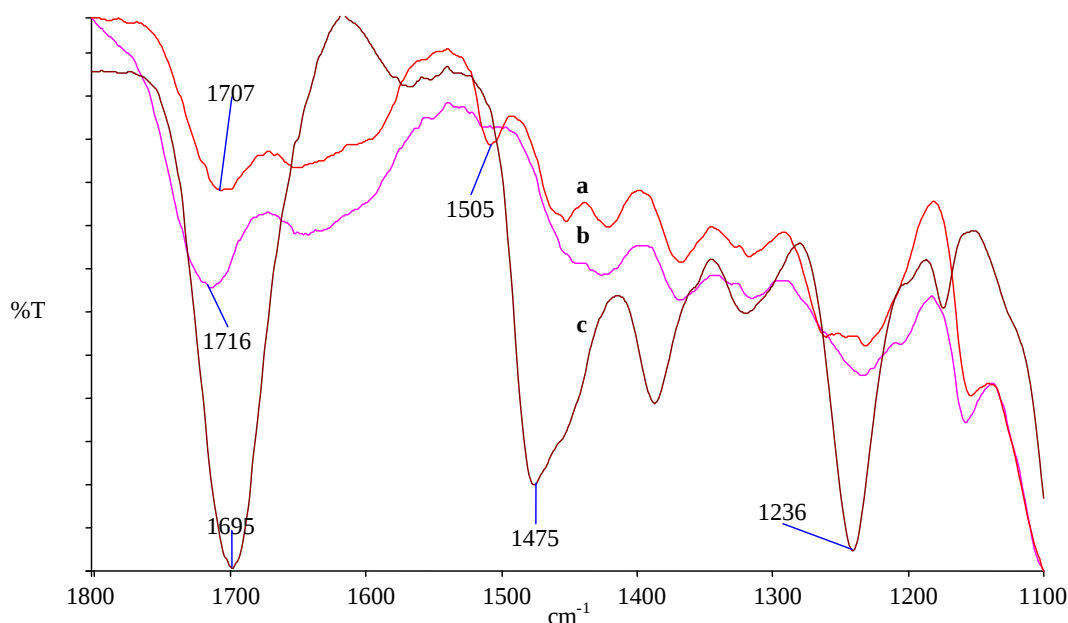
Slika 62: Rast hif pod površino filma premaza in povzročanje mehurjev le- tega

Figure 62: Development of blue stain hyphae under a coating causing of blistering and flaking of a coatings

4.5.6 Vpliv UV sevanja na sistem DMDHEU modificiran rdeči bor – utrjen površinski premaz

Največjo barvno spremembo po 225 urnem obsevanju z UV svetlobo smo zaznali pri nepremazanem in nemodificiranem lesu (C0) in sicer ΔE^* 16,3. Modificiran les je po obsevanju z UV svetlobo izkazal precej manjšo spremembo barve (ΔE^* 5,7) kot nemodificiran les. Oba substrata sta pridobila na rdeči komponenti prav tako pa sta tudi porumenela. Nemodificiran les je bolj porumenel (Δb^* 11,2) in tudi bolj pordel (Δa^* 5,2) kot modificiran les (Δb^* 2,7; Δa^* 1,6) (preglednica 26).

Na sliki 63 so nihajni spektri DMDHEU modificiranega lesa pred izpostavitvijo (spekter a) in po (spekter b) izpostavitvi 225 urnemu sevanju z UV svetlobo ter spekter spojine DMDHEU (spekter c). Medtem pa slika 64 prikazuje spektre modificiranega lesa pred (spekter b) izpostavitvijo in po njej (spekter d) ter spekter nemodificiranega lesa pred izpostavitvijo (spekter a) in po (spekter c) njej. Najočitnejšo razliko med nihajnim spektrom DMDHEU modificiranega lesa (spekter b) ter nemodificiranega lesa (spekter a) opazimo pri traku 1707 cm^{-1} . Nihanje karbonilne funkcionalne skupine, ki je v molekuli DMDHEU, ima karakterističen trak pri 1695 cm^{-1} (slika 63), medtem ko formacija etrskih vezi, ki nastanejo s kondenzacijo, doprinese k premiku traku k višjim valovnim številom. V našem primeru je to trak pri 1716 cm^{-1} . Ta trak se je pod vplivom UV svetlobe premaknil na 1716 cm^{-1} (sliki 63 in 64). Premik traku je verjetno posledica kondenzacije prostih N-metilolnih skupin, ki niso zreagirale med procesom modifikacije. UV obsevanje modificiranega lesa povzroči nadaljnjo reakcijo N-metilolnih skupin s hidroksilnimi skupinami lesa ali z DMDHEU molekulami. Takšna dodatna reakcija lahko povzroči spremembo v sestavi modificiranega lesa, ki se odrazi v spremembi nihajnega spektra. DMDHEU ima tudi izrazita trakova pri 1475 cm^{-1} in 1236 cm^{-1} , ki ju lahko prisojamo CH_2 deformacijskemu (1475 cm^{-1}) in C-O upogibnemu (1236 cm^{-1}) nihanju v molekuli. V modificiranem lesu sta oba trakova prekrita s C-H nihanjem pri celulozi (1453 cm^{-1}) in upogibnim nihanjem C-O-C vezi v acetilni skupini ksilana pri 1224 cm^{-1} (sliki 63 in 64) (Xie in sod. 2005).



Slika 63: Nihajni spekter DMDHEU modificiranega lesa pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter a) in po njej (spekter b) ter spekter DMDHEU (spekter c)

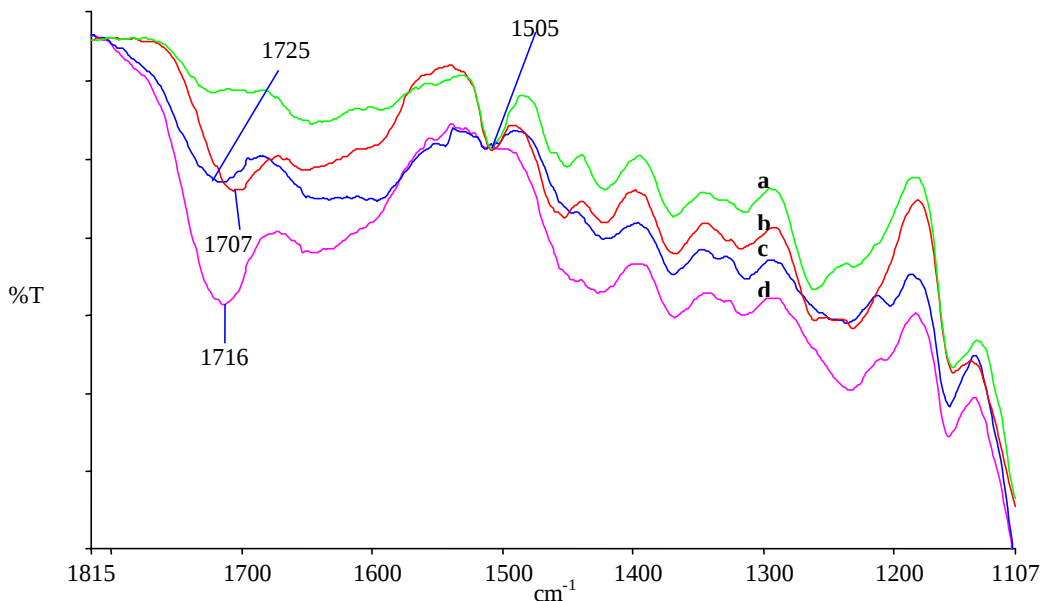
Figure 63: FTIR spectra of modified wood before exposure to UV light (spectrum a) and after exposure (spectra b) and FTIR spectrum of DMDHEU (spectrum c)

Vidimo tudi spektra lesa izpostavljenega 225 urnemu sevanju z UV svetlobo, modificiranega z DMDHEU in izpostavljenega modificiranega lesa UV sevanju. Po 225 urnem obsevanju z UV svetlobo so nastale na spektru rdečega bora spremembe pri traku

1725 cm^{-1} in 1505 cm^{-1} (slika 64), medtem ko na lesu, modificiranem z DMDHEU, prav tako pri traku 1505 cm^{-1} , vendar še dodatno premik traku iz 1707 cm^{-1} na trak 1716 cm^{-1} (slika 63). Najočitnejša sprememba spektra lesa, modificiranega z DMDHEU ter lesa rdečega bora po obsevanju z UV svetlobo (slika 64) nastane pri traku 1505 cm^{-1} , ki izgine in ga lahko prisojamo valenčnemu nihanju aromatskega obroča pri ligninu. Po obsevanju nemodificiranega lesa z UV svetlobo se je pojavil trak pri 1725 cm^{-1} . Nastanek tega traku pri nemodificiranem lesu lahko prisojamo oksidacijski degradaciji lignina, ki nastane zaradi vpliva UV sevanja, kar povzroči formacijo nenasičenih aromatskih struktur (preglednica 3).

Sklepamo lahko, da UV sevanje različno vpliva na degradacijo površine lesa rdečega bora in lesa, modificiranega z DMDHEU. Pri obeh lesovih pride do sprememb na ligninu, medtem ko se pri lesu, modificiranem z DMDHEU, pojavljajo tudi spremembe pri nezreagiranih molekulah DMDHEU. Če naše ugotovitve iz spektrov povežemo z barvnimi spremembami, pridemo do sklepa, da so kemijske spremembe na rdečem boru (kemijske spremembe na ligninu) bolj vidne kot na lesu, modificiranem z DMDHEU (kemijske spremembe na ligninu in na molekuli DMDHEU), kar pomeni, da DMDHEU molekula poveča odpornost lesa pred fotodegradacijo.

Pigmentirani premazi (premazi 1 do 5) so na obeh podlagah pomodereli, medtem ko nismo našli nobene korelacije v zvezi s spremembo barve na zeleno rumeni osi ter tudi ne glede svetlosti - temnosti. Transparentni premazi (premazi 6 do 9) so na obeh podlagah potemnili. Sprememba barve ΔE^* je bila nižja pri premaznih sistemih, ki so bili premazani s pigmentiranimi premazi (ΔE^* ; 0,8 – 3,9), medtem ko je znašala sprememba barve pri sistemih s transparentnimi premazi (ΔE^* ; 4,0 – 16,7) (preglednica 26).

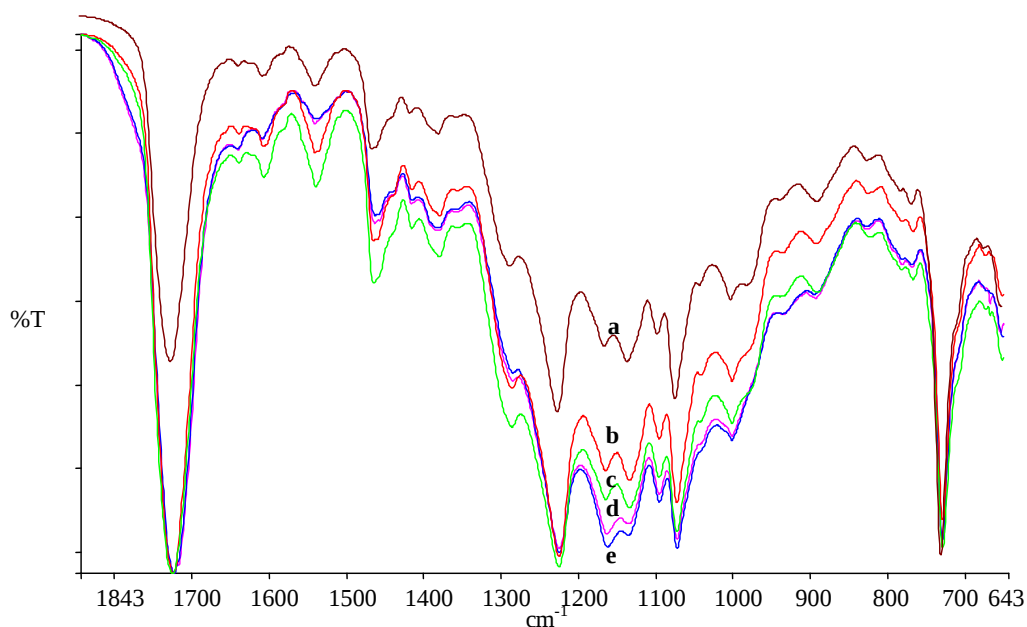


Slika 64: Nihajni spektri DMDHEU modificiranega lesa pred izpostavitvijo (spekter b) in po (spekter d) ter spekter lesa rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter a) in po njej (spekter c) v območju 1815 cm^{-1} do 1100 cm^{-1}

Figure 64: FTIR spectra of modified wood before exposure (spectrum b) and after exposure (spectrum d) and FTIR spectra non-modified wood before (spectrum a) and after (spectrum c) exposure in the range between 1815 cm^{-1} and 1100 cm^{-1}

Na slikah 65 do 73 so predstavljeni nihajni spektri posameznih premazov (spekter a) in sistemov modificiran les – premaz pred izpostavitvijo (spekter b) in po njej (spekter d) ter spektri sistema nemodificiran les – premaz pred izpostavitvijo (spekter c) in po izpostavitvi (spekter e) 225 urnemu sevanju z UV svetlobo.

Vsi spektri na osnovi premaza 1 so enaki. To pomeni, da na spekter premaza na obeh podlagah ni vplivala podlaga. Le-ta tudi ni vplivala na spremembo spektrov zaradi izpostavitve sistemov UV sevanju. Spektri premaza 1 se na obeh podlagah po obsevanju z UV svetlobo niso spremenili, čeprav smo zaznali pri obeh sistemih majhno spremembo barve in sicer pri sistemu nemodificiran les – premaz 1 je znašala vrednost spremembe ΔE^* , 3,4, medtem ko pri sistemu modificiran les – premaz 1 ΔE^* , 1,2 (preglednica 26, slika 65).

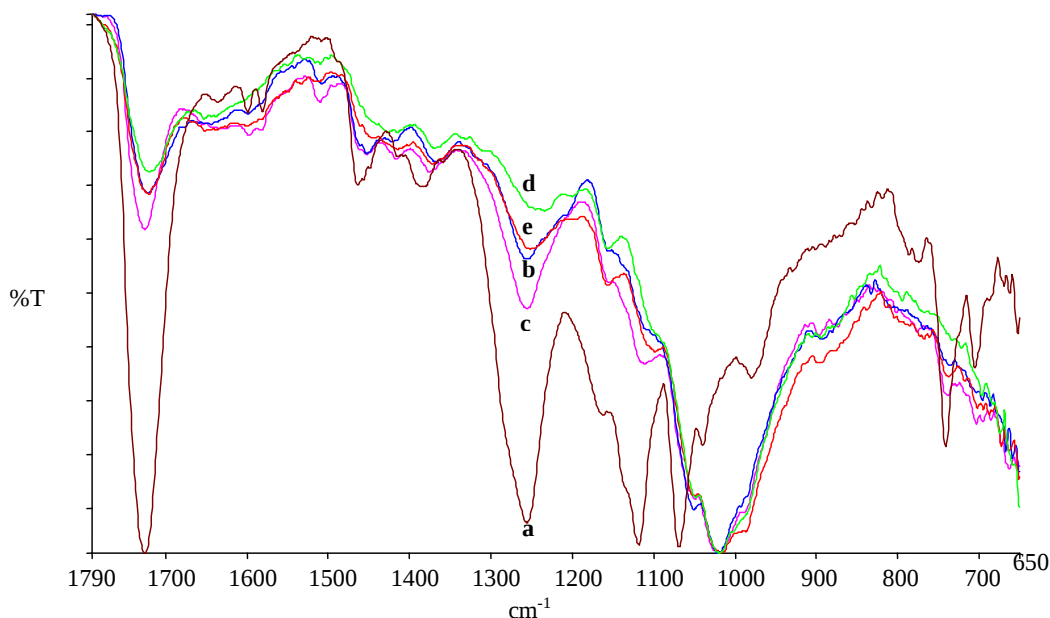


Slika 65: Nihajni spekter premaza 1 (spekter a) ter spekter sistema premaz 1 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 1 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e)

Figure 65: FT-IR spectra of the coating 1 (spectrum a) and of the system coating 1 – modified wood before exposure to UV light (spectrum b) and after exposure (spectrum d) and spectrum of the system coating 1 – non-modified wood before (spectrum c) and after (spectrum e) exposure

Spekter premaza 2 (spekter a) se zelo močno razlikuje od spektrov sistemov. Razliko med spektrom premaza in ostalimi spektri lahko pripišemo vplivu substrata. Premaz 2 zelo dobro penetrira v substrata (preglednica 17), kar povzroči, da na površini ostane dokaj malo premaza. To pomeni, da ne pride do tvorjenja filma po celotni površini, ampak samo delno. Posledično smo posneli sestavljene spektre premaza 2 in modificiranega ali nemodificiranega lesa (odvisno od sistema). Analiza spektrov sistemov pred izpostavitvijo

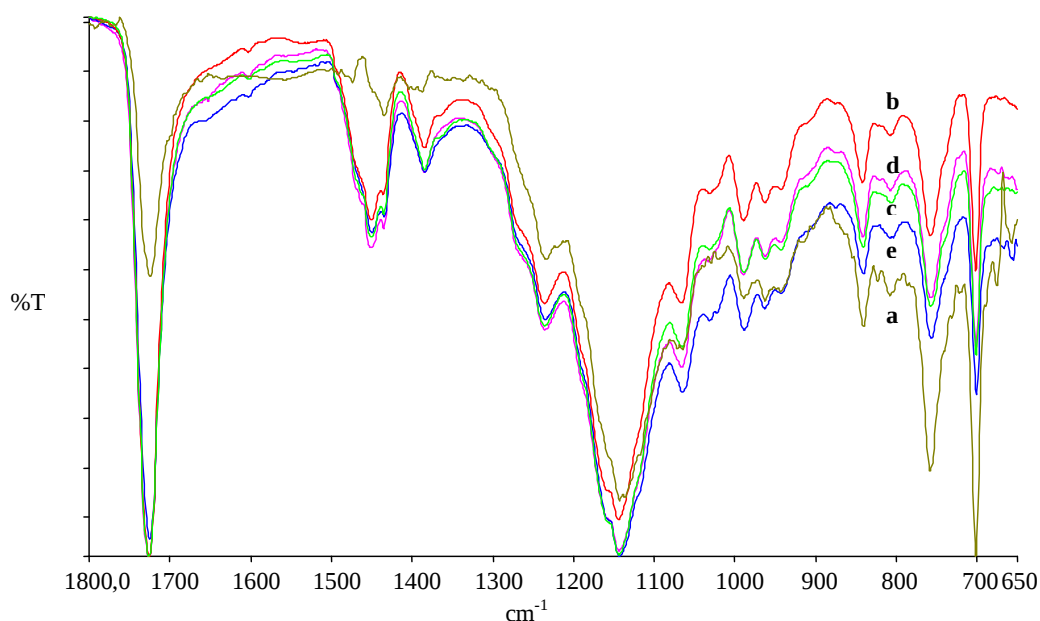
UV sevanju in po njej nismo zaznali nobenih razlik, čeprav se je njihova barva sistemov po obsevanju z UV svetlobo spremenila in sicer pri sistemu nemodificiranem lesu – premaz 2 za $\Delta E^* = 2,9$ ter pri sistemu modificiran les – premaz 2 za $\Delta E^* = 3,1$ (slika 66).



Slika 66: Nihajni spekter premaza 2 (spekter a) ter spekter sistema premaz 2 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 2 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e)

Figure 66: FT-IR spectra of the coating 2 (spectrum a) and of the system coating 2 – modified wood before exposure to UV light (spectrum b) and after exposure (spectrum d) and spectrum of the system coating 2 – non-modified wood before (spectrum c) and after (spectrum e) exposure

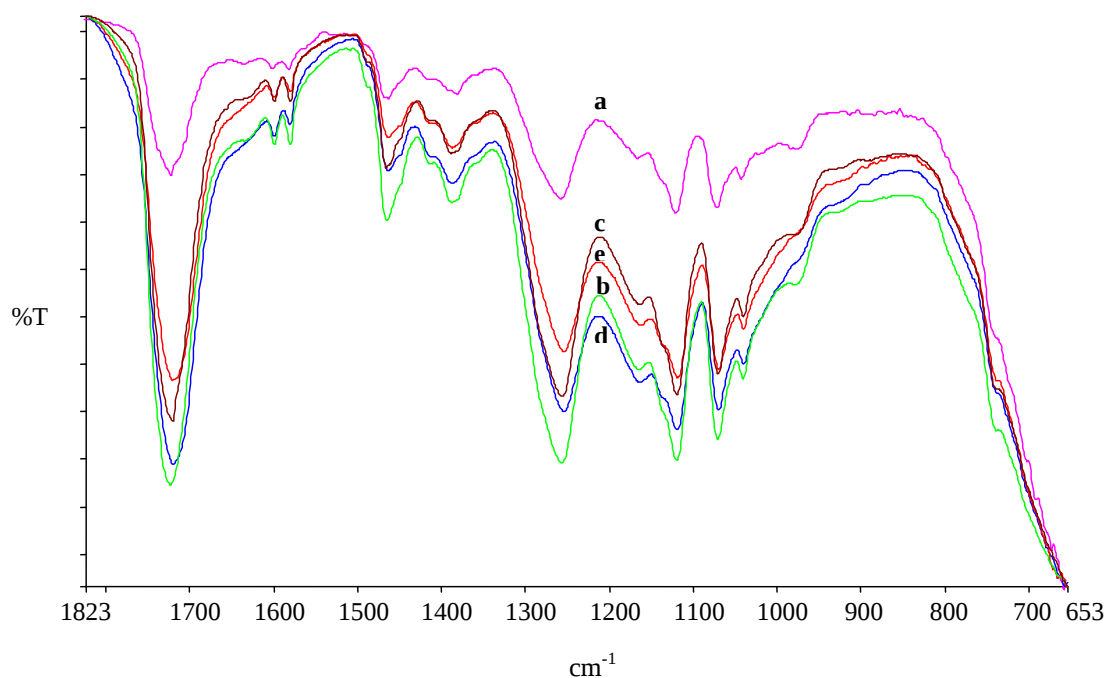
Spekter premaza 3 (spekter a) je predstavljen na sliki 67, prav tako tudi spektri sistemov modificiran les – premaz 3 pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter nemodificiran les – premaz 3 pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e). Ugotovili smo torej, da sta spektra premaza 3 enaka tako na modificirani kot na nemodificirani podlagi in da izpostavitve UV svetlobi ni povzročila nobenih razlik. V nasprotju s tem pa je znašala sprememba barve sistema modificiran les – premaz 3 po izpostavitvi UV sevanju $\Delta E^* = 1,8$, medtem ko je bila sprememba barve pri sistemu nemodificiran les – premaz 3 ΔE^* , 3,9. Primerjava spektrov sistemov modificiran les – premaz 3 ter nemodificiran les – premaz 3 pred izpostavitvijo UV sevanju in po njem ni pokazala nobenih razlik. Vse te spektre smo primerjali tudi s spektrom premaza 3 in prav tako nismo ugotovili nobenih razlik.



Slika 67: Nihajni spekter premaza 3 (spekter a) ter spekter sistema premaz 3 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 3 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e)

Figure 67: FT-IR spectra of the coating 3 (spectrum a) and of the system coating 3 – modified wood before exposure to UV light (spectrum b) and after exposure (spectrum d) and spectrum of the system coating 3 – non-modified wood before (spectrum c) and after (spectrum e) exposure

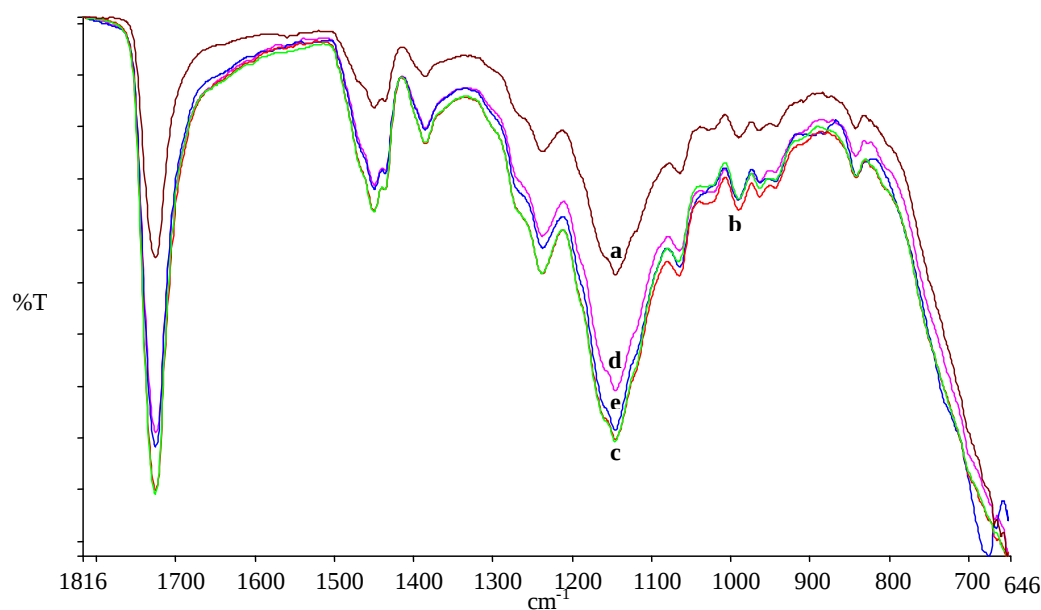
Nihajni spektri sistemov modificiran les – premaz 4 pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter nemodificiran les – premaz 4 pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e) na sliki 68 se ne razlikujejo od spektra premaza 4 (spekter a). Barva premaza 4 se je enako spremenila na modificiranem lesu ($\Delta E^* = 3,0$) kot na nemodificiranem lesu ($\Delta E^* = 3,3$). Na obeh substratih je premaz po obsevanju z UV svetlobo pordečil ter tudi malce pomodrel in sicer na nemodificiranem lesu ($\Delta a^* = 0,7$; $\Delta b^* = -3,2$) ter na modificiranem lesu ($\Delta a^* = 0,6$; $\Delta b^* = -3,0$) (preglednica 26, slika 68).



Slika 68: Nihajni spekter premaza 4 (spekter a) ter spekter sistema premaz 4 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 4 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e)

Figure 68: FT-IR spectra of the coating 4 (spectrum a) and of the system coating 4 – modified wood before exposure to UV light (spectrum b) and after exposure (spectrum d) and spectrum of the system coating 4 – non-modified wood before (spectrum c) and after (spectrum e) exposure

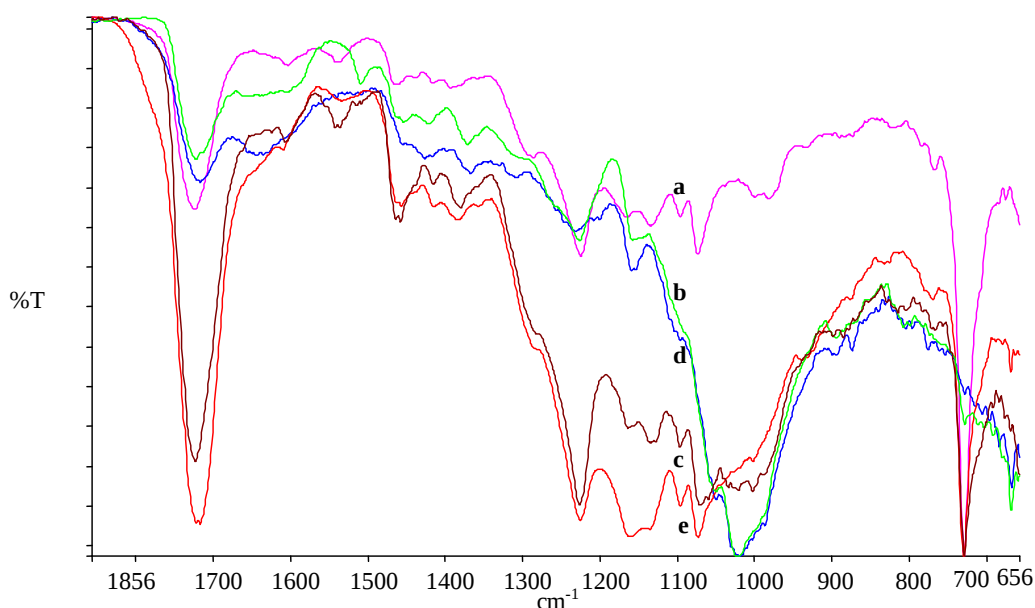
Spekter premaza 5 (spekter a), se prav tako ne razlikuje od spektrov sistemov modificiran les – premaz 5 pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter nemodificiran les – premaz 5 pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e). Barvna sprememba po obsevanju z UV svetlobo sistemov, ki so bili premazani s premazom 5, je bila najmanjša v primerjavi s spremembami barve pri vseh ostalih sistemih. Sistem modificiran les – premaz 5 je spremenil barvo za $\Delta E^* = 0,8$ ter sistem nemodificiran les – premaz 5 za $\Delta E^* = 1,5$ (preglednica 26). Oba prekrivna pigmentirana bela premaza (alkidni in akrilni) izkazujeta dobro stabilnost barve po 225 urnem sevanju z UV svetlobo (slika 69).



Slika 69: Nihajni spekter premaza 5 (spekter a) ter spekter sistema premaz 5 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 5 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e)

Figure 69: FT-IR spectra of the coating 5 (spectrum a) and of the system coating 5 – modified wood before exposure to UV light (spectrum b) and after exposure (spectrum d) and spectrum of the system coating 5 – non-modified wood before (spectrum c) and after (spectrum e) exposure

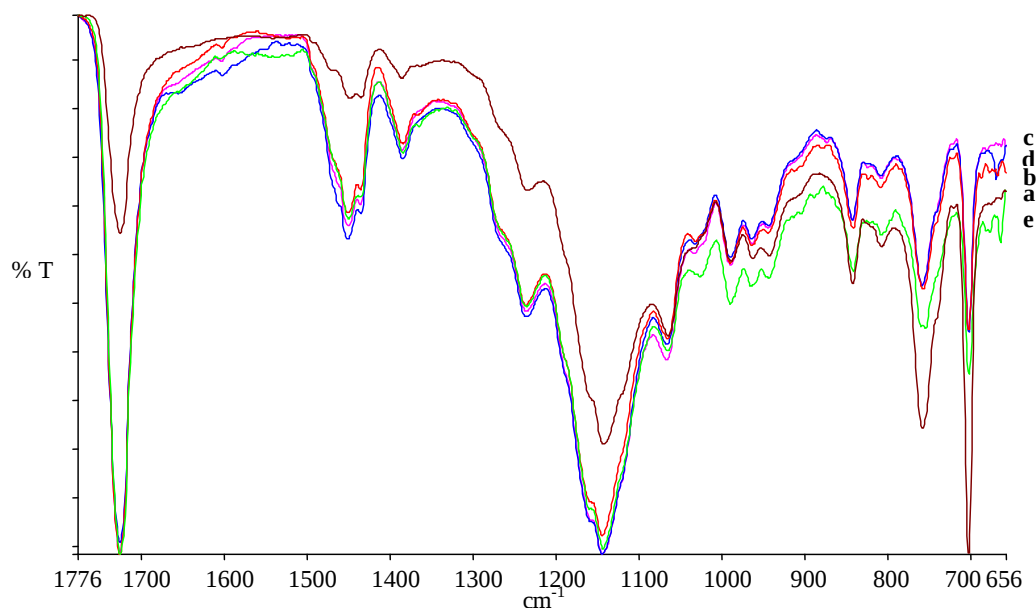
Sprememba barve sistema modificiran les – premaz 6 je znašala po izpostavitvi UV sevanju $\Delta E^* = 5,6$, medtem ko je bila sprememba barve pri sistemu nemodificiran les – premaz 6 kar $\Delta E^* = 10,4$. Oba sistema sta potemnela (C6, $\Delta L^* -9,0$; D6, $\Delta L^* -4,2$), pordečela (C6, $\Delta a^* 3,1$; D6, $\Delta a^* 1,3$) ter porumenela (C6, $\Delta b^* 4,1$; D6, $\Delta b^* 3,4$). Tako kot pri ostalih sistemih pa smo poleg barvnih sprememb primerjali tudi IR spektre sistemov modificiran les – premaz 6 pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter nemodificiran les – premaz 6 pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e). Spekter premaza 6 (spekter a) ter spektra premaza 6 na nemodificiranem lesu pred izpostavitvijo UV sevanju (spekter c) in po njej (spekter e) podobni. Opažene razlike med spektrom premaza 6 in spektri premazanih podlag lahko pripišemo vrsti substrata. Premaz 6 zelo dobro penetrira v oba substrata (preglednica 17), še posebej v DMDHEU modificiran les, kar povzroči, da na površini ostane dokaj malo premaza, večji del pa ga penetrira v substrat. To pomeni, da so bile površine podlage le delno prekrivane s filmi. Z metodo nihajne spektroskopije pa smo posneli vsoto spektrov premaza in substrata, kar povzroči raznolikost spektrov (slika 70).



Slika 70: Nihajni spekter premaza 6 (spekter a) ter spekter sistema premaz 6 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 6 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e)

Figure 70: FT-IR spectra of the coating 6 (spectrum a) and of the system coating 6 – modified wood before exposure to UV light (spectrum b) and after exposure (spectrum d) and spectrum of the system coating 6 – non-modified wood before (spectrum c) and after (spectrum e) exposure

Na spekter premaza 7 substrat ni vplival, prav tako ne obsevanje z UV svetlobo, čeprav smo po UV obsevanju zaznali zelo velike barvne spremembe. Največjo spremembo barve po 225 urni izpostavitvi UV sevanju smo zaznali pri sistemu C7 ($\Delta E^* = 16,7$), medtem ko je znašala sprememba barve pri sistemu modificiran les – premaz 7 le ($\Delta E^* = 7,8$). Oba sistema sta potemnela (C7, $\Delta L^* -11,6$; D7, $\Delta L^* -6,8$), pordečela (C7, $\Delta a^* 5,5$; D7, $\Delta a^* 2,8$) ter porumenela (C7, $\Delta b^* 10,7$; D7, $\Delta b^* 2,6$) (preglednica 26). Premaz 7 je transparenten nepigmentiran akrilni premaz brez dodanih fotostabilizatorjev. Nemodificiran les je po 225 urnem obsevanju z UV svetlobo enako spremenil barvo kot sistem premaz 7 - nemodificiran les. Iz tega lahko sklepamo, da je UV svetloba prodrla do substrata in povzročila barvne spremembe na substratu. Ugotavljamo tudi, da je sistem bolj odporen proti UV obsevanju, če je substrat modificiran z DMDHEU, saj je znašala barvna sprememba sistema premaz 7 - modificiran les le $\Delta E^* = 7,8$ (slika 71).

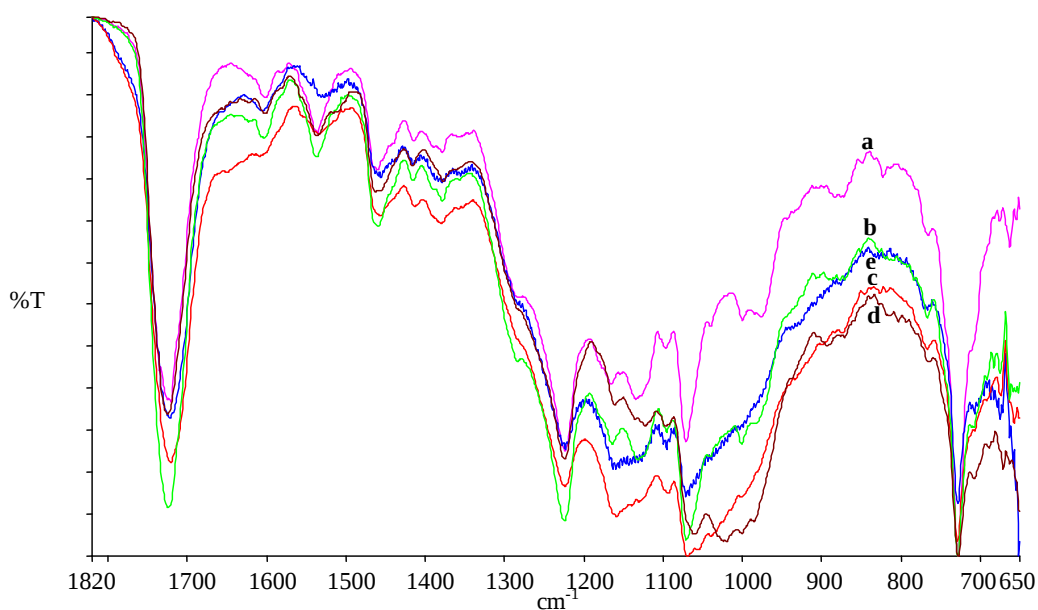


Slika 71: Nihajni spekter premaza 7 (spekter a) ter spekter sistema premaz 7 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 7 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e)

Figure 71: FT-IR spectra of the coating 7 (spectrum a) and of the system coating 7 – modified wood before exposure to UV light (spectrum b) and after exposure (spectrum d) and spectrum of the system coating 7 – non-modified wood before (spectrum c) and after (spectrum e) exposure

Sprememba barve sistema modificiran les – premaz 8 je znašala po izpostavitvi UV sevanju $\Delta E^* = 4,0$, medtem ko je bila sprememba barve pri sistemu nemodificiran les – premaz 8 $\Delta E^* = 9,5$. Oba sistema sta potemnela (C8, $\Delta L^* -9,1$; D8, $\Delta L^* -1,6$). Medtem ko je sistem C8 pordečel ($\Delta a^* 2,2$) ter porumenel ($\Delta b^* 1,2$), je sistem D8 pozelenel ($\Delta a^* -1,0$) in pomodrel ($\Delta b^* -3,5$) (preglednica 26)

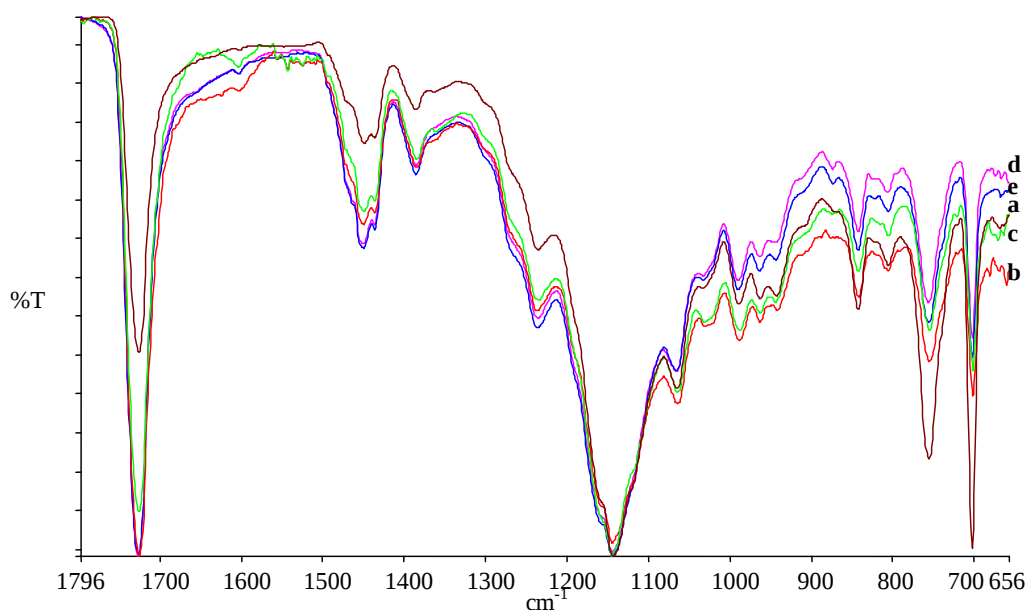
Primerjali smo tudi FT-IR spektre sistemov modificiran les – premaz 8 pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter nemodificiran les – premaz 8 pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e) in nismo ugotovili nobenih razlik. S slike 72 pa lahko opazimo, da se od spektrov ter sistemov nekoliko razlikuje spekter premaza 8 (spekter a). Razlike lahko pripišemo dobri penetraciji premaza 8 v oba substrata, kar pomeni, da celotna površina ni bila prekrita s filmom premaza. Nihajni spektri pa so seštevki spektrov premaza in substrata, kar povzroči opažene razlike med spektri premaza 8 in sistemov premaz 8 – podlaga.



Slika 72: Nihajni spekter premaza 8 (spekter a) ter spekter sistema premaz 8 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 8 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e).

Figure 72: FT-IR spectra of the coating 8 (spectrum a) and of the system coating 8 – modified wood before exposure to UV light (spectrum b) and after exposure (spectrum d) and spectrum of the system coating 8 – non-modified wood before (spectrum c) and after (spectrum e) exposure.

Nihajni spekter transparentnega nepigmentiranega akrilnega premaza s fotostabilizatorji (premaz 9) je na sliki 73 (spekter a). Nihajni spektri sistemov modificiran les – premaz 9 pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter nemodificiran les – premaz 9 pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e) se od spektra premaza 9 ne razlikujejo. Barva premaza 9 pa se je bolj spremenila na modificiranem lesu ($\Delta E^* = 6,3$) kot na nemodificiranem ($\Delta E^* = 4,9$). Oba premazna sistema sta potemnela (C9, $\Delta L^* -4,6$; D9, $\Delta L^* -0,3$) in pomodrela (C9, $\Delta b^* -1,2$; D9, $\Delta b^* -6,0$), medtem ko je sistem C9 pordečel ($\Delta a^* 1,1$), sistem D9 pa je pozelenel ($\Delta a^* -2,2$) (preglednica 26).



Slika 73: Nihajni spekter premaza 9 (spekter a) ter spekter sistema premaz 9 – DMDHEU modificiran les pred izpostavitvijo UV svetlobi (spekter b) in po njej (spekter d) ter spekter sistema premaz 9 - les rdečega bora pred izpostavitvijo (spekter c) in po njej (spekter e)

Figure 73: FT-IR spectra of the coating 9 (spectrum a) and of the system coating 9 – modified wood before exposure to UV light (spectrum b) and after exposure (spectrum d) and spectrum of the system coating 9 – non-modified wood before (spectrum c) and after (spectrum e) exposure

Primerjava spremembe barve premaza 6 (transparenten nepigmentiran alkidni premaz brez fotostabilizatorjev) in 8 (transparenten nepigmentiran alkidni premaz s fotostabilizatorji) na obeh substratih nas privede do ugotovitve, da se je barva obeh premazov na posameznem substratu spremenila približno enako (na modificiranem lesu ima premaz 6 $\Delta E^* = 5,6$, ter premaz 8 $\Delta E^* = 4,0$, na nemodificiranem lesu ima premaz 6 $\Delta E^* = 10,3$ ter premaz 8 $\Delta E^* = 9,5$). Primerjava sprememb barve premaza 7 (transparenten nepigmentiran akrilni premaz brez fotostabilizatorjev) in 9 (transparenten nepigmentiran akrilni premaz s fotostabilizatorji) na obeh substratih se pokaže veliko večja sprememba barve premaza 7 ($\Delta E^* = 16,7$) kot premaza 9 ($\Delta E^* = 4,9$) na nemodificiranem lesu. Sprememba barve premaza 7 ($\Delta E^* = 7,8$) in 9 ($\Delta E^* = 6,3$) je bila enaka na modificiranem lesom. Sklepamo lahko, da UV absorberji ter lovilci prostih radikalov (HALS) niso primerno izbrani za premaz 8, saj smo zaznali enake barvne spremembe kot pri premazu 6, ki ni vseboval teh dodatkov, medtem ko so fotostabilizatorji primerno izbrani za premaz 9, saj se je barvna sprememba kar precej zmanjšala napram barvni spremembi premaza 7 (preglednica 26). Generalno gledano ugotavljamo, da je sistem premaz – les bolj odporen proti UV obsevanju, če je substrat modificiran z DMDHEU, saj so bile barvne spremembe pri vseh sistemih premaz – modificiran les manjše kot pri sistemih premaz – nemodificiran les.

Preglednica 26: Sprememba barve sistemov po 225 urah sevanja z UV svetlobo

Table 26: Change of color after 225 hours observation with UV light

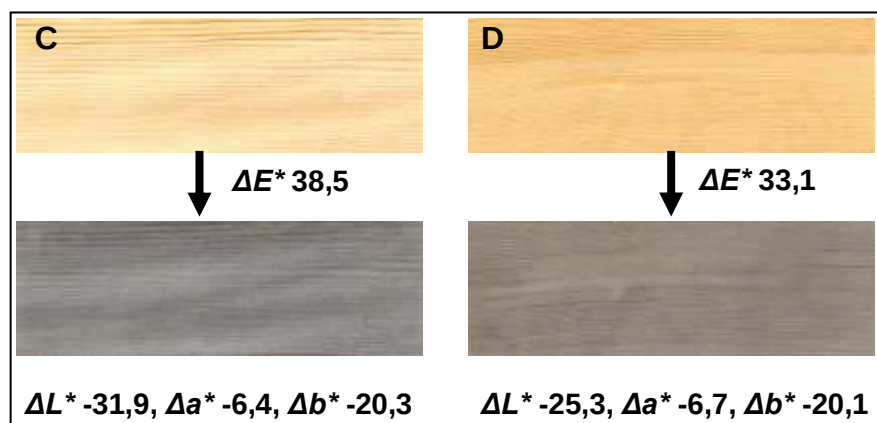
Sistem	Sprememba komponent barve			
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
C0	-10,7	5,2	11,2	16,3
D0	-4,8	1,6	2,7	5,7
C1	-0,3	1,1	-0,4	3,4
D1	-0,1	-1,0	0,2	1,2
C2	-0,3	-1,3	-2,6	2,9
D2	0,7	-2,5	-1,6	3,1
C3	-3,6	1,5	-0,1	3,9
D3	0,4	-1,1	-0,7	1,8
C4	0,1	0,7	-3,2	3,3
D4	0,0	0,6	-3,0	3,0
C5	-0,1	0,3	-1,3	1,5
D5	0,3	-0,1	-0,8	0,8
C6	-9,0	3,1	4,1	10,4
D6	-4,2	1,3	3,4	5,6
C7	-11,6	5,5	10,7	16,7
D7	-6,8	2,8	2,6	7,8
C8	-9,1	2,2	1,2	9,5
D8	-1,6	-1,0	-3,5	4,0
C9	-4,6	1,1	-1,2	4,9
D9	-0,3	-2,2	-5,9	6,3

4.6 VPLIV NARAVNEGA STARANJA NA SISTEM DMDHEU MODIFICIRAN LES – UTRJEN POVRŠINSKI PREMAZ

4.6.1 Naravno staranje

4.6.1.1 Sprememba barve po naravnem staranju

Sprememba barve ΔE^* je znašala po enoletnem naravnem staranju med $\Delta E^* = 1,6$ in $\Delta E^* = 38,5$. Največjo spremembo barve ΔE^* smo zaznali pri nepremazanem nemodificiranem substratu ($\Delta E^* = 38,5$) ter pri nepremazanem DMDHEU modificiranem lesu ($\Delta E^* = 33,1$) (slika 74).



Slika 74: Barva in sprememba barve nemodificiranega lesa (C) in DMDHEU modificiranega lesa (D) pred naravnim staranjem v Ljubljani in po njem

Figure 74: Colour and change of colour of non-modified wood (C) and DMDHEU modified wood before natural weathering in Ljubljana and after ageing.

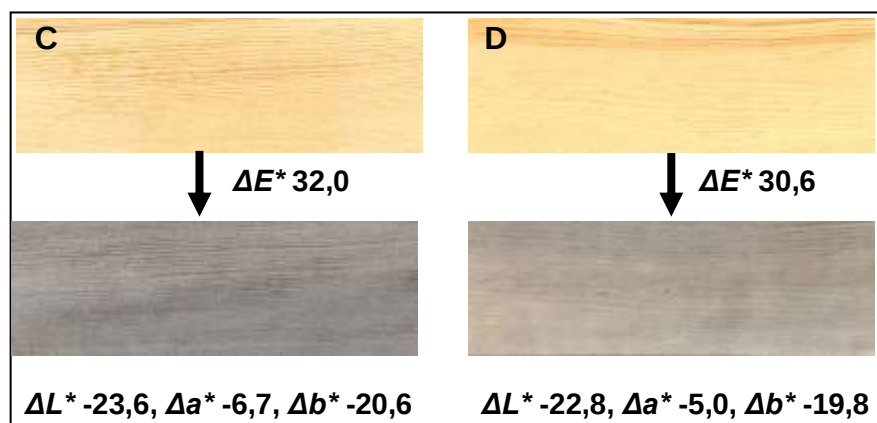
Na modificiranem in nemodificiranem lesu so pigmentirani premazi spremenili barvo med $\Delta E^* = 1,6$ (C4) in $\Delta E^* = 11,4$ (C1) ter transparentni premazi med $\Delta E^* = 8,0$ (D8) in $\Delta E^* = 17,7$ (C6). Premazi na DMDHEU modificiranem lesu so po enem letu staranja izkazovali manjšo spremembo barve (ΔE^*) kot na nemodificiranem lesu. Iz preglednice 27 vidimo, da je večina vzorcev nepremazanega lesa, kakor tudi površinsko obdelanih vzorcev, po enoletnem naravnem staranju v Ljubljani potemnela ($\Delta L^* < 0$) razen sistemov, ki so bili premazani s premazoma 1 ali 2 ($\Delta L^* > 0$) ter še nekaj drugih sistemov (D3, D6 in D8). Barve površin so zaradi naravnega staranja izgubile na rdeči komponenti ($\Delta a^* < 0$, vzorci so pozeleneli), razen transparentnih premazov na nemodificiranem lesu, ki so pridobili na rdeči komponenti ($\Delta a^* > 0$). Nemodificiran in modificiran les sta izgubila na rumeno modri osi ($\Delta b^* < 0$) kakor tudi sistemi, ki so bili premazani z vodnim akrilnim transparentnim premazom s fotostabilizatorji ali brez njih (D7, C7, D9, C9). Ostali sistemi pa so več ali manj porumeneli ($\Delta b^* > 0$).

Preglednica 27: Sprememba barve sistemov po izpostavitvi naravnemu staranju v Ljubljani

Table 27: Change of colour after natural weathering in Ljubljana

Premaz	Substrat	ΔE^*		ΔL^*		Δa^*		Δb^*	
		$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
brez	D	33,1	1,17	-25,3	1,39	-6,7	1,49	-20,1	1,66
	C	38,5	1,87	-31,9	2,61	-6,4	0,92	-20,3	0,70
1	D	7,9	2,27	4,1	0,54	-6,0	2,97	2,0	0,51
	C	11,4	1,70	4,0	0,65	-10,5	1,76	1,3	0,74
2	D	6,1	0,83	4,4	1,30	-1,2	1,35	2,8	2,31
	C	6,3	1,03	5,6	0,64	-2,8	1,21	-0,1	0,58
3	D	7,5	3,53	0,0	3,92	-4,0	1,45	1,1	5,87
	C	9,2	1,29	-2,5	1,46	-7,8	1,87	-3,1	1,98
4	D	2,0	0,26	-0,5	0,48	-1,2	0,23	1,4	0,26
	C	1,6	0,16	-0,2	0,53	-1,1	0,13	1,0	0,15
5	D	3,5	0,63	-3,0	0,73	-1,0	0,17	1,4	0,19
	C	3,1	0,57	-2,5	0,64	-1,1	0,12	1,4	0,50
6	D	10,0	6,85	0,5	8,76	-0,1	2,33	3,9	7,26
	C	17,7	2,11	-15,6	2,06	6,1	1,05	5,3	1,96
7	D	8,9	4,00	-7,2	3,90	-1,8	1,18	-4,4	2,12
	C	15,4	3,05	-13,7	4,61	0,1	1,76	-3,3	4,95
8	D	8,0	3,42	4,1	5,58	-3,8	2,69	-0,7	2,78
	C	11,1	2,27	-9,8	2,22	3,3	1,14	3,6	0,99
9	D	16,0	0,79	-13,0	1,74	-3,6	1,12	-8,2	1,82
	C	17,1	1,70	-17,1	1,66	0,5	0,49	-1,0	1,17

Preglednica 28 prikazuje spremembo barve sistemov po naravnem enoletnem staranju v Ratečah. Tudi tukaj je bila sprememba barve največja na nepremazanih kontrolnih vzorcih in sicer pri DMDHEU modificiranem lesu $\Delta E^* = 30,6$ ter pri nemodificiranem lesu $\Delta E^* = 32,0$ (slika 75).



Slika 75: Barva in sprememba barve nemodificiranega lesa (C) in DMDHEU modificiranega lesa (D) pred naravnim staranjem v Ratečah in po njem

Figure 75: Colour and change of colour of non-modified wood (C) and DMDHEU modified wood before natural weathering in Rateče and after natural ageing

Na modificiranem in nemodificiranem lesu so pigmentirani premazi spremenili barvo med $\Delta E^* = 1,5$ (C4) in $\Delta E^* = 10,0$ (C1) ter transparentni premazi med $\Delta E^* = 4,9$ (D8) in $\Delta E^* = 20,6$ (C6). Premazi na DMDHEU modificiranem lesu so po enem letu izkazali manjšo spremembo barve (ΔE^*) kot na nemodificiranem lesu. Vsi sistemi, ki so bili izpostavljeni naravnemu staranju v Ratečah, so potemneli ($\Delta L^* < 0$) razen sistemov, ki so bili premazani s premazoma 1 ali 2 ($\Delta L^* > 0$). Barve večine površin so zaradi naravnega staranja v Ratečah izgubile na rdeči komponenti ($\Delta a^* < 0$, vzorci so pozeleneli), medtem ko so nekateri sistemi (D6, C6, C8 in C9) pordečeli ($\Delta a^* > 0$) (preglednica 28). Večinoma so sistemi po naravnem staranju porumeneli ($\Delta b^* > 0$), ne pa vsi. Nemodificiran in modificiran les sta izgubila na rumeno modri osi ($\Delta b^* < 0$) ter prav tako sistemi, ki so bili premazani z vodnim akrilnim transparentnim premazom s fotostabilizatorji ali brez njih (D7, C7 in D9) ter sistema, ki sta bila premazana s poltransparentnim pigmentiranim vodnim akrilnim premazom (D3 in C3).

Preglednica 28: Sprememba barve sistemov po izpostavitvi naravnemu staranju v Ratečah

Table 28: Change of colour after natural weathering in Rateče

Premaz	Substrat	ΔE^*		ΔL^*		Δa^*		Δb^*	
		$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
brez	D	30,6	1,30	-22,8	1,53	-5,0	0,46	-19,8	0,98
	C	32,0	2,09	-23,6	2,30	-6,7	0,42	-20,6	1,42
1	D	9,2	2,91	3,6	0,59	-7,9	3,24	2,4	0,83
	C	10,0	1,89	2,9	0,46	-9,3	1,99	2,1	0,68
2	D	5,5	1,09	4,9	0,95	-1,9	1,22	1,0	1,19
	C	5,1	0,67	3,8	0,52	-2,5	1,42	1,8	0,30
3	D	8,2	3,30	-1,6	2,21	-6,4	2,18	-3,0	4,00
	C	9,4	5,00	-4,0	3,23	-7,0	2,74	-3,9	4,07
4	D	2,2	0,17	-0,4	0,55	-1,3	0,18	1,7	0,14
	C	1,5	0,27	-0,4	0,33	-1,0	0,17	1,0	0,31
5	D	3,3	0,79	-3,1	0,77	-0,8	0,15	1,0	0,37
	C	3,3	0,54	-2,9	0,59	-1,1	0,11	1,1	0,24
6	D	7,3	2,03	-6,5	1,86	0,5	1,57	2,8	1,04
	C	20,6	0,82	-19,7	0,84	5,0	1,70	2,5	1,31
7	D	6,8	1,68	-3,5	2,58	-3,0	1,09	-4,1	1,85
	C	14,6	4,62	-10,2	2,56	-2,2	1,39	-9,8	4,79
8	D	4,9	1,96	-3,7	2,62	-1,0	1,01	-2,5	0,62
	C	11,8	1,04	-11,0	1,61	1,8	2,03	3,1	1,21
9	D	14,2	1,32	-11,6	1,26	-3,4	1,17	-7,1	1,58
	C	16,8	1,84	-16,6	1,70	1,2	1,03	1,2	1,54

Primerjava spremembe barve lesa in sistemov premaz – podlaga glede na kraj izpostavitve (Ljubljana in Rateče) kaže podobne spremembe (preglednici 27 in 28). Najbolj se je barva spremenila (ΔE^*) na nepremazanima nemodificiranem in modificiranem lesu. Precej manjše spremembe barve smo zaznali pri sistemih, ki so bili premazani s transparentnimi premazi ter najmanjše pri sistemih, ki so bili premazani s pigmentiranimi premazi. Prav tako smo na obeh lokacijah zaznali manjše barvne spremembe nepremazanega ali premazanega DMDHEU modificiranega lesa v primerjavi z nepremazanim ali premazanim nemodificiranim lesom (preglednici 27 in 28). Klimatski indeks je za obe lokaciji dokaj podoben. Tako lahko tudi sklepamo, da so dokaj podobne spremembe barve sistemov na obeh lokacijah pričakovane, saj so bili klimatski pogoji enoletne izpostavitve (preglednica 9) med lokacijama dokaj podobni.

4.6.1.2 Sprememba sijaja

Substrata (modificiran in nemodificiran les) sta brez sijaja, medtem ko so se vrednosti sijaja premaznih sistemov gibale med 14,0 % in 87,9 %. Sistemi, ki so premazani z alkidnimi premazi (premaz 1, 2, 4, 6 in 8) imajo večji sijaj (41,4 % do 87,9 %) kot sistemi, ki so premazani z akrilnimi premazi (premazi 3, 5, 7 in 9) (14,0 % do 24,5 %). Iz meritev sijaja pred naravnim staranjem v Ljubljani in po njem ugotovimo, da je bila sprememba

sijaja sistemov dokaj majhna, saj se je pri nekaterih sistemih (D1, C1, C2, D4, C5, C7, D8, C8 in C9) sijaj rahlo povečal, pri ostalih pa zmanjšal. Sijaj se je povečal med 0,2 % in 7,9 % ter zmanjšal nekje med 0,2 % in 7,7 % (preglednica 29).

Preglednica 29: Sijaj pred naravnim staranjem v Ljubljani in po njem ter sprememba sijaja zaradi staranja

Table 29: Gloss before and after natural weathering in Ljubljana and change of gloss due to weathering

Premaz	Substrat	Pred staranjem (%)		Po staranju (%)		Δ sijaja (%)	
		$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
brez	D	4,4	0,96	3,6	0,65	-0,8	1,41
	C	6,8	1,76	2,6	0,63	-4,3	1,65
1	D	79,8	3,84	80,5	3,75	0,7	3,40
	C	71,8	13,95	77,2	14,15	5,4	16,29
2	D	41,4	18,55	39,2	27,98	-2,1	16,22
	C	68,3	9,47	76,2	17,74	7,9	17,65
3	D	16,7	2,56	16,2	1,90	-0,5	2,43
	C	14,0	1,91	13,8	2,24	-0,2	1,79
4	D	76,3	9,11	80,9	4,52	4,6	8,94
	C	74,0	7,71	70,3	6,41	-3,7	9,21
5	D	24,5	1,29	19,1	2,06	-5,4	2,38
	C	18,2	2,69	19,0	3,64	0,8	2,78
6	D	81,3	7,18	73,7	11,26	-7,7	8,75
	C	84,7	4,44	82,2	6,95	-2,5	6,52
7	D	20,5	4,14	20,3	3,36	-0,2	1,91
	C	15,7	3,10	17,8	3,63	2,1	2,25
8	D	83,4	4,29	83,5	6,97	0,2	8,37
	C	87,9	2,07	90,4	2,68	2,5	3,15
9	D	15,7	1,61	13,4	1,22	-2,2	1,76
	C	15,0	1,89	16,6	2,62	1,7	2,09

Po naravnem staranju v Ratečah so prav tako vsi sistemi več ali manj obdržali svoj sijaj. Vidimo lahko, da se je sijaj pri nekaterih sistemih povečal (D1, D2, D4, D6, C6, D7, D8, C8 in D9) do 6,4 % ter pri drugih sistemih zmanjšal (C1, C2, D3, C3, C4, D5, C5, C7 in C9) nekje med 0,2 % in 7,7 %. Sijaj se je povečal sistemom, ki so bili obdelani z alkidnimi premazi, medtem ko se je sijaj sistemom, z akrilnimi premazi zmanjšal (preglednica 30). Te ugotovitve ne moremo potrditi za naravno staranje v Ljubljani (preglednica 29).

Preglednica 30: Sijaj pred naravnim staranjem v Ratečah in po njem ter sprememba sijaja zaradi staranja

Table 30: Gloss before and after natural weathering in Rateče and change of gloss due to weathering

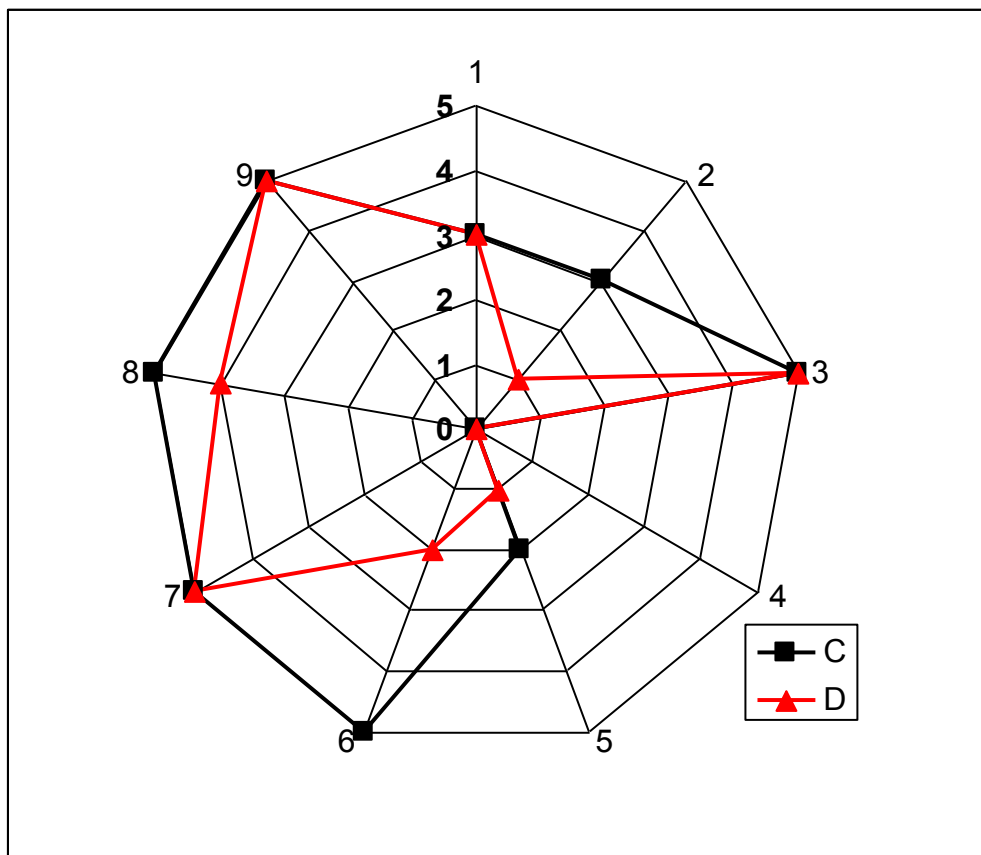
Premaz	Substrat	Pred staranjem (%)		Po staranju (%)		Δ sijaja (%)	
		$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
brez	D	4,8	1,40	4,0	0,45	-0,7	1,64
	C	7,2	1,44	4,1	0,45	-3,1	1,63
1	D	75,5	4,79	75,5	6,90	0,0	6,31
	C	64,1	13,96	63,2	14,38	-0,9	11,05
2	D	41,1	9,69	42,5	12,41	1,3	7,47
	C	61,5	10,75	50,0	18,19	-11,5	24,97
3	D	16,3	3,57	16,2	1,09	-0,1	3,80
	C	10,9	4,17	9,7	1,98	-1,2	4,35
4	D	74,4	10,27	78,4	7,19	4,0	12,05
	C	71,4	12,11	70,1	9,21	-1,3	10,10
5	D	24,2	1,21	20,8	2,54	-3,4	2,34
	C	20,0	2,16	17,8	4,95	-2,2	5,40
6	D	84,8	5,14	88,1	5,66	3,3	5,13
	C	87,5	4,02	90,4	4,03	2,9	4,04
7	D	21,8	1,17	22,5	1,42	0,7	1,85
	C	15,9	1,44	13,7	3,16	-2,2	3,60
8	D	82,8	2,69	89,2	3,34	6,4	3,58
	C	87,8	2,92	89,5	4,11	1,7	2,50
9	D	15,2	1,67	15,4	1,54	0,2	0,83
	C	15,5	1,52	14,7	2,24	-0,9	2,34

Ugotavljamo, da na spremembo sijaja sistemov, ki so bili izpostavljenim naravnemu staranju v Ljubljani in Ratečah, vrsta podlage ni vplivala ter da je sijaj premaznega sistema odvisen od vrste premaza. Na spremembo sijaja tudi ni vplivala klima kateri so bili sistemi izpostavljeni (slike 20 - 23, preglednica 9) v Ljubljani (CI 97) in v Ratečah (CI 101).

4.6.1.3 Oprijemnost

Oznake 1 do 9 pomenijo vrsto premaza medtem ko pomenijo oznake 1 do 5 oceno mokre oprijemnosti po Rosenheimski metodi (preglednica 5) (Institut für Fenstertechnik e.V., 1999). Po Rosenheimski metodi so za zunanjo uporabo primerni premazi z oceno mokre oprijemnosti, nižje od 5 (5 ne ustreza).

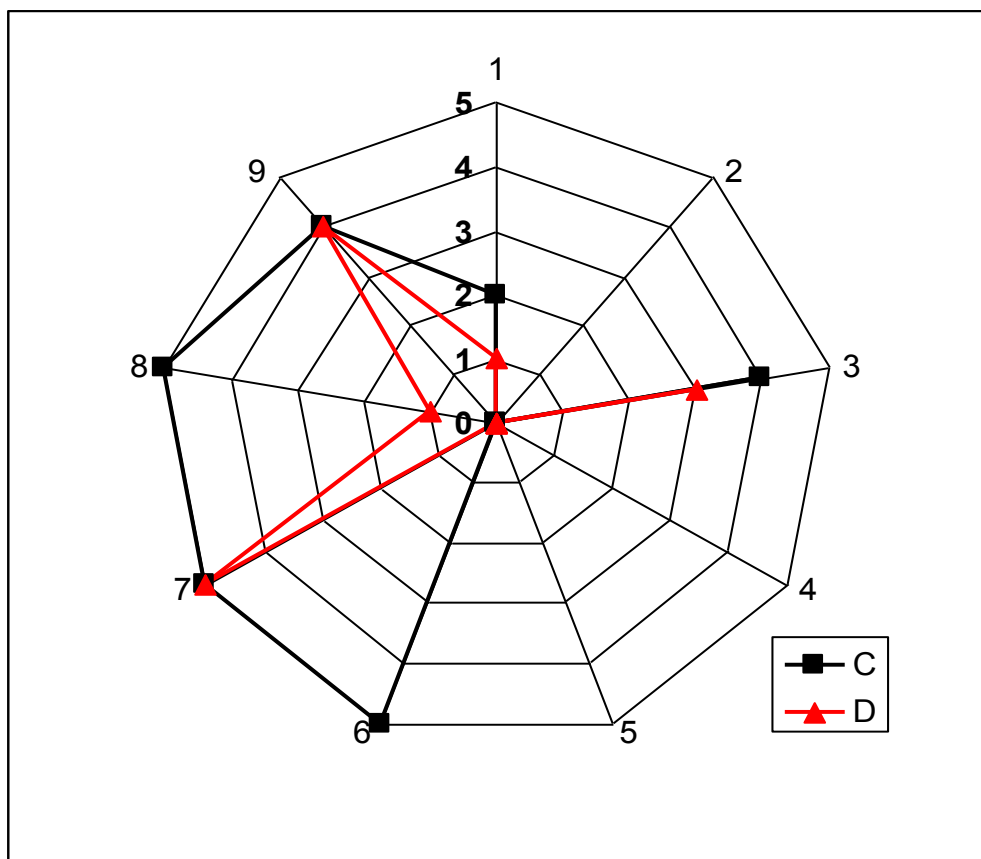
Najvišjo oprijemnost po naravnem staranju v Ljubljani je imel premaz 4 na modificiranem in nemodificiranem lesu (ocena 0) (slika 76). Tema dvema sistemoma sledita sistema D2 in D5 (ocena 1). Oceno 2 sta dobila sistema C5 in D6, oceno 3 pa sistemi C1, D1 in C2. Samo en sistem je dobil oceno 4 in sicer D8. Po enoletnem naravnem staranju v Ljubljani so iz mokre oprijemnosti (slika 76) dobili oceno 5 naslednji sistemi C3, D3, C6, C7, D7, C8, C9 in D9, kar pomeni, da za zunanjo uporabo po Rosenheimskih merilih (Institut für Fenstertechnik e.V., 1999) niso primerni.



Slika 76: Oprijemnost premazov (1-9) na DMDHEU modificiranem (D) in nemodificiranem (C) lesu po naravnem staranju v Ljubljani

Figure 76: Adhesion of coatings on modified and non-modified wood after natural weathering in Ljubljana

Kot lahko vidimo na sliki 77, imajo v Ratečah najvišjo mokro oprijemnost sistemi C2, D2, C4, D4, C5, D5 in D6 (ocena 0). Dva sistema sta dobila oceno 1 (D1 in D8) ter po en sistem oceno 2 (C1) in oceno 3 (D3). Oceno 4 so dobili sistemi C3, C9 in D9. Najvišjo oceno oziroma najslabšo oprijemnost po enoletnem naravnem staranju v Ratečah pa imajo sistemi C6, C7, D7 in C8.



Slika 77: Oprijemnost premazov (1-9) na DMDHEU modificiranem (D) in nemodificiranem (C) lesu po naravnem staranju v Ratečah

Figure 77: Adhesion of coatings on modified and non-modified wood after natural weathering in Ljubljana

Mokra oprijemnosti na DMDHEU modificiranem lesu je višja kot na nemodificiranem lesu, kar pomeni da imajo premazi na modificiranem lesu boljšo oprijemnost kot na nemodificiranem. Tako stanje se ne spremeni tudi po enoletni izpostavitvi v Ljubljani oziroma v Ratečah. Opazili smo, da so izkazovali po naravnem staranju najslabšo oprijemnost na nemodificiranem lesu transparentni nepigmentirani alkidni in akrilni premazi (ocena 5). Precej boljšo oprijemnost na obeh substratih so imeli pigmentirani premazi, še posebej pokrivni pigmentiran alkidni premaz (ocena 0). Dokaj nizko oprijemnost, je imel pol-transparenten rjav pigmentiran akrilni premaz (premaz 3), saj je le-ta v Ljubljani neustrezna (ocena 5, oba substrata), medtem ko je po staranju v Ratečah oprijemnost še ustrezala (slika 77).

Premazi 3, 5, 7 in 9 vsebujejo isto vezivo (slika 24). Razlikujejo pa se po količini in vrsti dodatkov. Premaz 5 vsebuje največ pigmentov (19 %), medtem ko premaz 3 le 3 %, ostala dva premaza (7 in 9), pa sta brez dodatka pigmentov. Z zmanjševanjem deleža pigmentov, se je oprijemnost akrilnih premazov zmanjšala (sliki 76 in 77). Ta trditev velja tudi za alkidne premaze, ki so bili izpostavljeni v Ljubljani (slika 76) medtem ko za izpostavitve sistemov z alkidnimi premazi v Ratečah ne velja (slika 77), saj je bila oprijemnost po staranju več ali manj enaka pri transparentnih kakor tudi pri pigmentiranih alkidnih premazih.

Med oprijemnostjo alkidnih in akrilnih premazov na posameznem substratu se je pokazala značilna razlika. Akrilni premazi izkazujejo nižjo oprijemnost kot alkidni premazi (slika 77).

4.6.1.4 Ocene kvalitete površin sistemov po naravnem staranju

Po naravnem staranju smo ocenjevali luščenje filmov (ISO 4628/5, 1982), mehurjenje filmov (ISO 4628/2, 1982), razpoke v filmu in substratu (ISO 4628/4, 1982) ter pojav plesni na površini filmov (SIST EN 927-3, 2001) (preglednici 31 in 32).

Luščenja filmov premazov je bilo intenzivnejše na vzorcih, ki so bili izpostavljeni staranju v Ratečah (preglednica 32) kot na vzorcih, izpostavljenih v Ljubljani (preglednica 31). Luščenje filmov premazov, ki so bili izpostavljeni v Ljubljani, smo zasledili samo na nemodificiranem lesu. Luščenje je bilo najbolj obsežno pri premazu 7 in sicer se je od podlage odluščilo več kot 15 % filma. Dolžina najdaljšega odluščenega filma pa je presegala 30 mm (slika 78).



Slika 78: Sistem »nemodificiran les – premaz 7« pred (1) naravnim staranjem v Ljubljani in po njem (2)

Figure 78: System »non-modified wood – coating 7« before (1) natural weathering in Ljubljana and after (2)

Preglednica 31: Ocene kvalitete površin sistemov po naravnem staranju v Ljubljani

Table 31: Assessment of quality of surface systems after natural weathering in Ljubljana

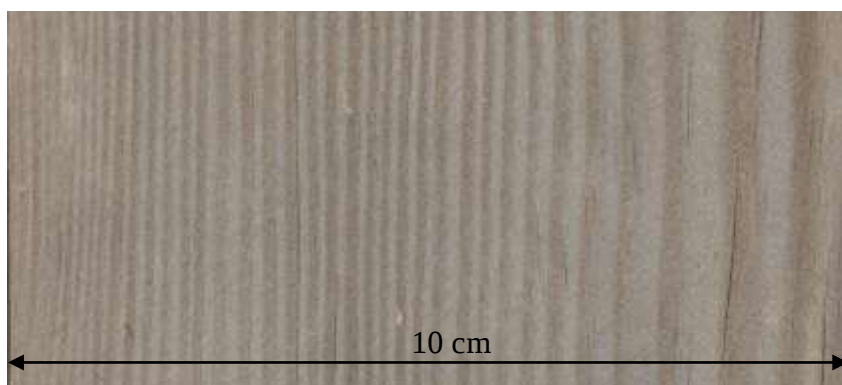
Premaz	Substrat	Ocene			
		Luščenje (ISO 4628/5)	Mehurčki (ISO 4628/2)	Razpoke (ISO 4628/4)	Plesen (SIST EN 927-3)
brez	D			4(S4)	
	C			5(S4)	
1	D	0	0	0	0
	C	0	0	0	0
2	D	0	0	2(S2)c	0
	C	3(S3)b	0	3(S3)c	0
3	D	0	0	3(S2)c	0
	C	3(S3)b	0	4(S3)c	1
4	D	0	0	0	0
	C	1(S1)b	0	1(S1)b	0
5	D	0	0	1(S2)c	1
	C	0	0	3(S3)c	2
6	D	0	0	1(S2)c	1
	C	3(S3)b	0	2(S2)c	2
7	D	2(S2)b	0	2(S2)c	2
	C	5(S5)b	0	5(S5)c	4
8	D	0	0	2(S3)c	1
	C	1(S1)b	0	2(S2)c	1
9	D	0	0	0	0
	C	1(S2)b	0	1(S2)c	2

Premazu 7 na nemodificiranem substratu sledijo premaz 2, premaz 3 in premaz 6. V teh primerih se je s površine nemodificiranega lesa odluščilo okrog 1 % filma, največja dolžina odluščenega filma pa je znašala 10 mm. 0,1 % filma se je odluščilo s površine nemodificiranega substrata pri premazih 4, 8 in 9. Pri premazu 4 in 8 je znašala dolžina odluščenega filma do 1 mm, medtem ko pri filmu premaza 9 do 3 mm. Odluščenosti filma pa nismo zasledili na modificiranem lesu v vseh primerih kot tudi na nemodificiranem substratu pri premazu 1 in 5 (preglednica 31).

Na vzorcih, izpostavljenih v Ratečah, zasledimo luščenje filmov premazov na nemodificiranem lesu kot tudi na modificirani podlagi. Največje odluščenje filma na nemodificiranem lesu smo opazili pri premazu 7 in sicer se je od podlage odluščilo več kot 15 % filma. Dolžina najdaljšega odluščenega filma je presegala 30 mm. Z nemodificirane podlage se je odluščilo 3 % filma premazov 2, 3 in 6, dolžina odluščenega filma je znašala do 30 mm. Od površine nemodificiranega lesa se je v dolžini med 1 mm in 3 mm odluščilo do 0,1% filmov premazov 8 in 9. Z DMDHEU modificiranega lesa sta se najbolj odluščila filma premaza 2 in 3 (0,3 %), dolžina odluščenja pa je znašala med 10 mm in 30 mm. Opazili smo tudi manjše odluščenje filma premazov 6, 7 in 8 (do 0,1 %). Posamezni deli, ki so bili odluščeni, so bili veliki med 1 mm in 3 mm. Film premaza 9 se od površine DMDHEU modificiranega lesa ni odluščil. Prav tako se niso odluščili filmi premazov 1, 4 in 5 tako od nemodificiranega kot tudi od modificiranega lesa (preglednica 32).

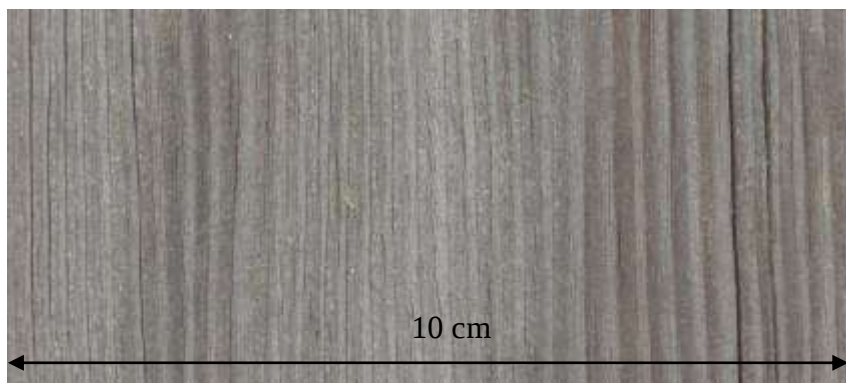
Po enoletni izpostavitvi v Ljubljani, kakor tudi v Ratečah nismo zasledili mehurjenja premazov ne na nemodificiranem kot tudi ne na modificiranem lesu (preglednici 31 in 32).

Nepremazan DMDHEU modificiran les je po naravnem staranju razpokal. Širina razpok je bila približno do 1 mm (slika 79). Nemodificiran les pa je še bolj razpokal, širina razpok je bila večja od 1 mm (slika 80). Gostota razpok na obeh substratih pa je bila velika, saj sta oba substrata dobila oceno S4 (preglednica 31). Razpoke, ki so se pojavile na nepremazanih substratih po naravnem staranju v Ratečah, so manjše kot tiste v Ljubljani.



Slika 79: DMDHEU modificiran les po naravnem staranju v Ljubljani (razpoke 4(S4))

Figure 79: DMDHEU modified wood after natural weathering in Ljubljana (cracking 4(S4))



Slika 80: Nemodificiran les po naravnem staranju v Ljubljani (razpoke 5(S4))

Figure 80: Non-modified wood after natural weathering in Ljubljana (cracking 5(S4))

Največje razpoke filma smo opazili pri premazu 7 na nemodificiranem lesu. V tem primeru so bile razpoke široke večkrat 1 mm ter zelo goste (S5). Do 1 mm so bile široke razpoke filma premaza 3 na nemodificiranem lesu, njihova gostota je bila srednja (S3). Srednje goste razpoke sta imela tudi filma premaza 2 in 5 (slika 81) na nemodificiranem lesu. S prostim očesom smo zasledili komaj opazne razpoke filma pri filmih premazov 6 in 8 na nemodificiranem lesu. Pod 10 $\times$ povečavo pa smo opazili razpoke filmov pri premazih 4 in 9, vendar je bilo na površini le nekaj razpok. Film premaza 4 niti ni razpokal do podlage, temveč samo do prvega sloja. Brez razpok pa je bil premaz 1 na nemodificiranem lesu.

Tako kot pri filmih na nemodificiranem lesu, smo po naravnem staranju opazili razpoke filme tudi na modificirani podlagi. Po izpostavitvi v Ljubljani je najizraziteje razpokal film premaza 3. Razpoke so bile jasno vidne, vendar precej manjše od širine enega milimetra. Nekaj komaj opaznih razpok v filmih smo s prostim očesom zaznali na površini premazov 2, 7 in 8, medtem ko smo pri premazih 5 in 6 morali uporabiti 10× povečavo, da smo lahko opazili nekaj razpok. Površina premazov 1, 4 in 9 na DMDHEU modificiranem lesu niso razpokale po enoletnem naravnem staranju v Ljubljani (preglednica 31).

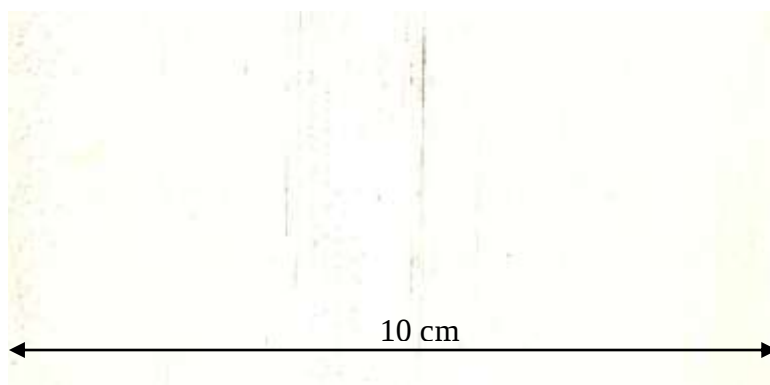
Preglednica 32: Ocene kvalitete površin sistemov po naravnem staranju v Ratečah

Table 32: Notes of quality of surface systems after natural weathering in Rateče

Premaz	Substrat	Ocene			
		Luščenje (ISO 4628/5)	Mehurčki (ISO 4628/2)	Razpoke (ISO 4628/4)	Plesen (SIST EN 927-3)
brez	D			3(S4)	
	C			4(S4)	
1	D	0	0	0	0
	C	0	0	0	0
2	D	2(S4)b	0	2(S3)c	0
	C	4(S4)b	0	5(S4)c	0
3	D	2(S3)b	0	1(S1)c	0
	C	4(S5)b	0	3(S3)c	1
4	D	0	0	0	0
	C	0	0	0	0
5	D	0	0	1(S2)c	1
	C	0	0	3(S3)c	2
6	D	1(S2)b	0	2(S3)c	1
	C	4(S5)b	0	3(S2)c	2
7	D	1(S2)b	0	1(S2)c	1
	C	5(S5)b	0	4(S4)c	2
8	D	1(S1)b	0	1(S2)c	1
	C	1(S1)b	0	1(S1)c	0
9	D	0	0	0	0
	C	1(S2)b	0	1(S2)c	1

Po enoletni izpostavitvi sistemov v Ratečah smo opazili največje razpoke (širina razpok do 1 mm in več) pri premazih 2 in 7 na nemodificiranem lesu. Dobro se bile opazne tudi razpoke filmov premazov 3, 5 in 6. Po površini premaza je bilo na nemodificiranem lesu kar precej razpok. Pri premazih 8 in 9 pa smo pod 10× povečavo zaznali zelo malo razpok filmov. Brez razpok na nemodificiranem lesu pa sta bila premaza 1 in 4. Na DMDHEU modificiranem lesu smo razpoke filmov premazov opazili z 10× povečavo pri premazih 3, 5, 7 in 8. S prostim očesom pa so bile vidne razpoke na premazih 2 in 6. Število razpok je bilo zelo nizko (ocene S1, S2, S3). Ni pa bilo razpok filmov na DMDHEU modificiranem lesu nismo zaznali pri premazih 1, 4 in 9 (preglednica 32).

Po izpostavitvi v Ljubljani in Ratečah smo na nekaterih vzorcih opazili plesni, ki so se najbolj razvile na transparentnih premazih ter na prekrivnem belem akrilnem premazu (slika 81) in poltransparentnem rjavem pigmentiranem akrilnem premazu. Obarvanje je bilo intenzivnejše na premazanem nemodificiranem lesu kot na DMDHEU modificiranem lesu. Prav tako je bila razrast intenzivnejša v Ljubljani v primerjavi s tistimi, ki so bili izpostavljeni v Ratečah (preglednici 31 in 32). Na sistemih, ki so bili premazani s premazi 1, 2 ali 4 pa se plesen ni razvila, ne na vzorcih v Ljubljani kot tudi ne na vzorcih v Ratečah.



Slika 81: Sistem »nemodificiran les – premaz 5« po naravnem staranju v Ljubljani (plesni, ocena 2)

Figure 81: System »non-modified wood – coating 5« after natural weathering in Ljubljana (mould growth, note 2)

Primerjava ocen kvalitete površin po naravnem staranju v Ljubljani in Ratečah nam kaže, da so filmi premazov, ki so bili nanесeni na DMDHEU modificiran les bolj odporni proti naravnemu staranju kot na nemodificiranem lesu. Filmi premazov, ki so bili na DMDHEU modificiranem lesu so se manj luščili, manj so razpokali ter manj plesneli tako po izpostavitvi v Ljubljani kot tudi v Ratečah. Obstaja pa razlika v intenzivnosti poškodb površin sistemov glede na lokacijo izpostavitve, saj smo večje poškodbe sistemov opazili na izpostavitvi v Ratečah kot v Ljubljani, razen za plesnivost (preglednici 31 in 32). To lahko pripišemo nižjim temperaturam v Ratečah, saj so bili ostali klimatski pogoji med lokacijama več ali manj podobni (preglednica 9).

4.6.2 Vplivi umetno pospešenega staranja (UPS)

4.6.2.1 Barva

Velikost spremembe barve sistemov po umetno pospešenem staranju je znašala med $\Delta E^* = 0,8$ (sistema D5 in C5) in $\Delta E^* = 17,9$ (sistem C7) (preglednica 33). Velike spremembe barve smo ugotovili pri nepremazanih substratih (D, $\Delta E^* = 13,5$ in C, $\Delta E^* = 12,8$). Najmanjše barvne spremembe pa smo zasledili pri premazih 4 in 5 in sicer na obeh podlagah (D4, $\Delta E^* = 1,1$; C4, $\Delta E^* = 1,6$ in D5, $\Delta E^* = 0,8$; C5, $\Delta E^* = 0,8$). Največje barvne spremembe smo ugotovili pri sistemih, ki so bili premazani s transparentnimi premazi (premazi, 6, 7, 8 in 9) (D8, $\Delta E^* = 5,2$; D7, $\Delta E^* = 10,0$ in C8, $\Delta E^* = 11,9$; C7, $\Delta E^* = 17,9$).

Preglednica 33: Sprememba barve sistemov po umetno pospešenem staranju.

Table 33: Change of colour after artificial weathering.

Premaz	Substrat	ΔE^*		ΔL^*		Δa^*		Δb^*	
		$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
brez	D	13,5	1,26	-0,8	1,83	-4,2	0,83	-12,6	1,12
	C	12,8	1,54	-12,5	1,55	0,8	0,50	-2,7	0,64
1	D	2,6	0,74	0,2	0,40	-2,4	0,86	-0,1	0,72
	C	5,1	2,25	0,2	0,54	-4,9	2,24	-1,1	0,67
2	D	1,8	0,69	0,7	0,40	-0,1	1,70	0,0	0,47
	C	3,4	1,35	0,5	0,52	-3,0	1,89	0,3	0,47
3	D	3,0	0,80	-1,2	0,65	-1,3	1,36	-1,7	1,15
	C	6,0	1,22	-3,4	0,80	0,3	1,63	-4,6	1,20
4	D	1,1	0,29	-0,7	0,28	0,7	0,23	-0,1	0,45
	C	1,6	0,35	-1,0	0,38	1,2	0,27	0,2	0,38
5	D	0,8	0,17	-0,6	0,18	0,4	0,18	-0,3	0,12
	C	0,8	0,10	-0,7	0,15	0,1	0,23	0,0	0,31
6	D	8,1	1,47	-6,3	1,27	3,2	1,15	-0,2	3,87
	C	16,3	1,75	-12,7	1,95	7,7	0,73	5,9	3,54
7	D	10,0	1,10	-7,1	2,46	3,8	1,63	3,9	3,72
	C	17,9	3,01	-15,0	0,89	6,6	2,97	3,5	6,75
8	D	5,2	2,00	-4,0	1,20	1,4	0,98	-1,3	3,15
	C	11,9	2,10	-9,8	2,08	5,2	1,20	4,2	1,10
9	D	9,0	3,18	-3,7	2,02	-2,0	1,12	-7,7	2,72
	C	13,2	1,11	-12,0	1,12	2,3	2,38	-0,7	4,60

Vsi nemodificirani vzorci so po umetnem pospešenem staranju nekoliko potemneli ($\Delta L^* < 0$), razen sistemov, ki so bili premazani s premazoma 1 ali 2 ($\Delta L^* > 0$). Barve površin so zaradi staranja pridobile na rdeči komponenti ($\Delta a^* > 0$), vendar je bilo nekaj izjem in sicer sistemi, ki so bili premazani s premazoma 1 ali 2 ter sistema D3 in nepremazan DMDHEU modificiran les, ki so malo pozeleneli ($\Delta a^* < 0$). Sprememba barve vzorcev je po umetno pospešenem staranju na rumeno modri osi pri posameznih sistemih zelo različna. Kar nekaj premazov je pridobilo na rumeno-modri osi ($\Delta b^* > 0$) (D2, C2, C4, C6, D7, C7 in C8), medtem ko se je vrednost na rumeno-modri osi pri ostalih sistemih znižala ($\Delta b^* < 0$). Po UPS sta najbolj spremenila barvo sistema C6 in C7. Tema dvema sledita nepremazan modificiran in nemodificiran les, ter preostali sistemi, ki so bili premazani s transparentnimi premazi. Najmanjše spremembe barve (ΔE^*) so opazne pri sistemih s pigmentirani premazi. Nadaljnja zanimivost je tudi ta, da se je barva sistemov »premaz – substrat« veliko bolj spremenila na nemodificiranem kot na DMDHEU modificiranem lesu. Tako lahko sklepamo, da so sistemi »premaz – DMDHEU modificiran les« bolj barvno stabilni kot sistemi »premaz – nemodificiran les« (preglednica 33).

4.6.2.2 Sijaj

Substrata (modificiran in nemodificiran les) sta brez sijaja, medtem ko znaša sijaj premaznih sistemov med 14,2 % in 86,0 %. Vzorci, ki so premazani z alkidnimi premazi (premazi 1, 2, 4, 6 in 8), imajo večji sijaj (47,0 % do 86,0 %) kot tisti, ki so bili premazani z akrilnimi premazi (premazi 3, 5, 7 in 9) (14,2 % do 28,8 %). Iz meritev sijaja pred UPS ali po njem smo ugotovili, da na sijaj vrsta podlage ne vpliva, temveč samo vrsta premaza. Pri nekaterih premazih (npr. pri premazu 4) smo izmerili celo enake vrednosti (86,0 %). Sklepamo lahko, da je sijaj odvisen samo od vrste premaza in ne od vrste substrata. Sijaj se je po umetno pospešenem staranju zmanjšal in sicer med 2,9 % (nepremazan nemodificiran les) in 70,5 % (C8). Najmanj se je sijaj zmanjšal samo za približno 50 % pri sistemih C4 in D4 (s 86,0 % na 48,0 % oziroma s 86,0 % na 52,2 %). Pri ostalih sistemih je bilo zmanjšanje sijaja za približno 70 % do 80 % (preglednica 34).

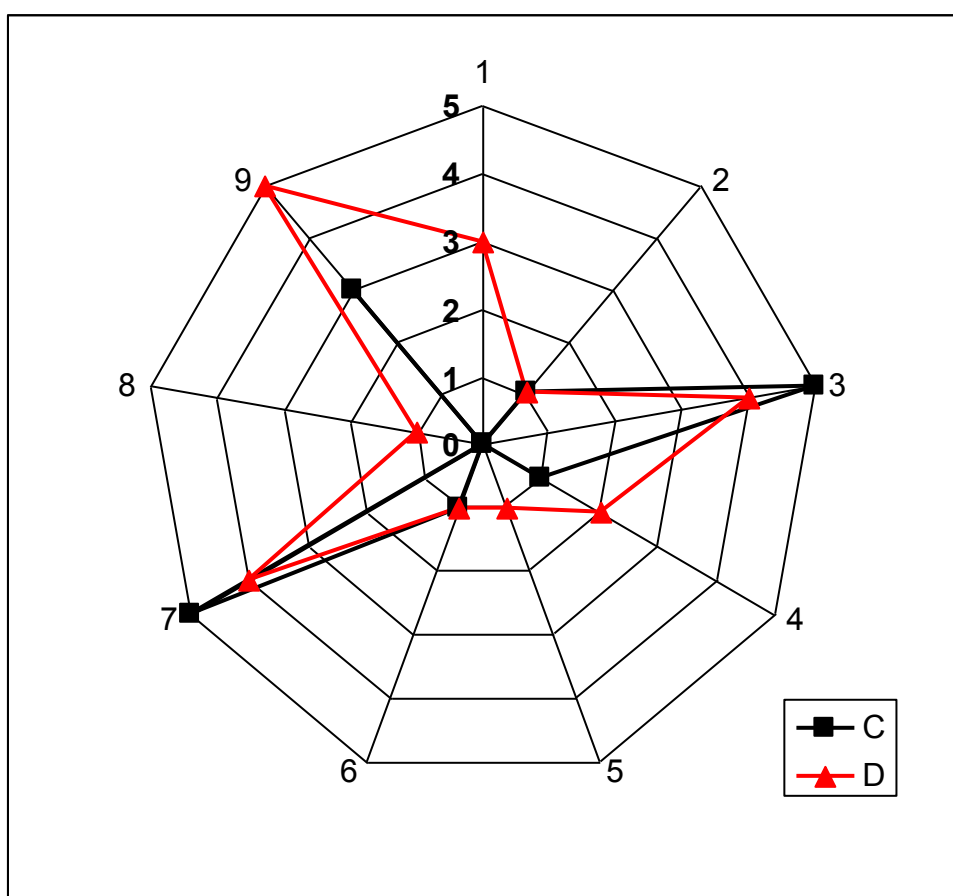
Preglednica 34: Sijaj pred UPS in po njem

Table 34: Gloss before and after artificial accelerated weathering

Premaz	Substrat	Pred UPS (%)		Po UPS (%)		Δ sijaja (%)	
		$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
brez	D	5,3	0,37	2,0	0,16	-3,3	0,24
	C	5,9	0,80	2,9	0,27	-2,9	0,75
1	D	71,9	16,84	14,9	4,28	-56,2	15,26
	C	75,7	6,80	21,2	4,58	-54,5	6,66
2	D	50,5	11,15	12,0	5,07	-39,3	8,17
	C	47,0	8,47	13,8	6,49	-33,2	5,70
3	D	14,2	1,13	2,8	1,10	-11,1	1,23
	C	15,2	1,19	2,8	0,84	-12,4	1,61
4	D	86,0	1,12	48,0	9,90	-38,2	9,97
	C	86,0	0,77	52,8	5,41	-33,2	5,40
5	D	28,8	2,52	14,5	2,45	-15,2	1,82
	C	25,0	1,68	16,0	1,63	-9,1	1,73
6	D	83,3	4,98	25,2	9,69	-59,8	10,04
	C	77,8	6,91	35,5	14,13	-42,4	12,31
7	D	23,9	3,83	6,6	1,70	-18,3	1,75
	C	19,7	5,38	6,7	1,52	-13,1	5,76
8	D	83,2	3,34	17,1	4,37	-66,2	4,48
	C	82,9	2,59	12,4	4,62	-70,5	4,88
9	D	26,2	2,04	3,6	0,46	-23,1	1,61
	C	24,5	1,55	4,9	0,89	-19,6	1,75

4.6.2.3 Oprijemnost

Največjo oprijemnost na nemodificiranem lesu po UPS izkazujejo premazi 1, 5 in 8 ter so dobili oceno 0. Tem sistemom sledijo sistemi (C2, C4 in C6) z oceno 1. Dokaj nizko oprijemnost na nemodificiranem lesu ima premaz 9 (ocena 4), medtem ko imata premaza 3 in 7 na nemodificiranem lesu še slabšo oprijemnost (ocena 5). Na DMDHEU modificiranem lesu sta imela najboljšo oprijemnost po umetno pospešenem staranju premaza 5 in 8 (ocena 1). Oceno 2 iz mokre oprijemnosti so dobili premazi 2, 4 in 6 na DMDHEU modificiranem lesu, medtem ko je premaz 1 dobil oceno 3. Še zadovoljujočo oprijemnost na DMDHEU modificiranem lesu po umetno pospešenem staranju imata premaz 3 in premaz 7 (ocena 4). Neustrezno mokro oprijemnost po umetno pospešenem staranju na DMDHEU modificiranem lesu smo oceno 5 prisodili premazu 9 (slika 82).



Slika 82: Povprečna oprijemnost premazov po umetno pospešenem staranju

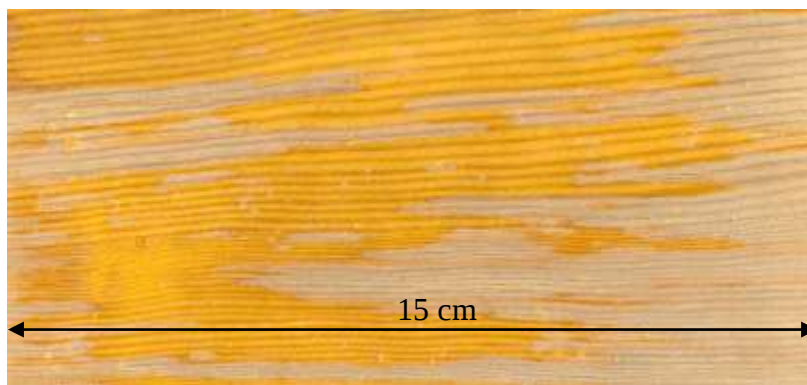
Figure 82: Average adhesion of coatings on modified and non-modified wood after artificial weathering

Ugotavljamo, da so imeli premazi po umetno pospešenem staranju večjo mokro oprijemnost na nemodificiranem lesu kot na DMDHEU modificiranem lesu. Prav tako so izkazovali boljšo oprijemnost alkidni premazi (premazi 1, 2, 4, 6 in 8) kot akrilni premazi (premazi 3, 7 in 9), razen od premaza 5 (prekrivni pigmentiran bel akrilni premaz), ki je

med proučevanimi sistemi pri posameznem substratu izkazoval najboljšo oprijemnost (slika 82).

4.6.2.4 Ocena kvalitete površine po UPS

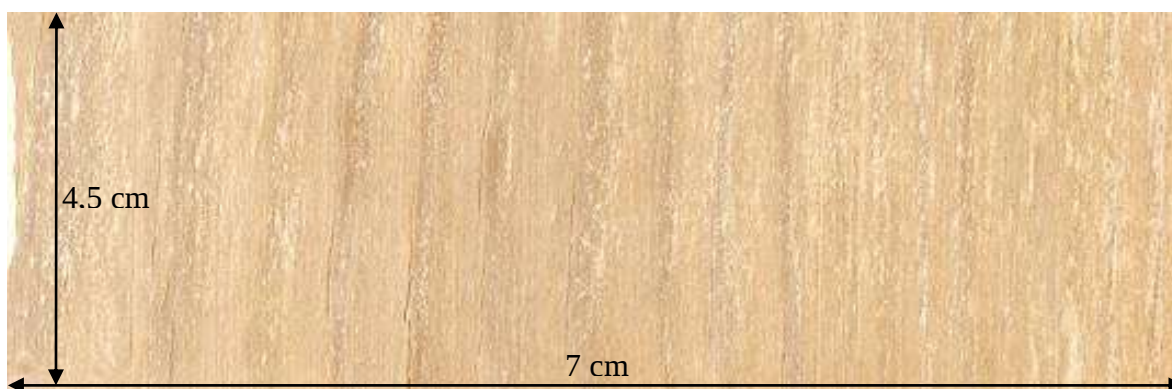
Po UPS smo ocenjevali luščenje filmov (ISO 4628/5, 1982), njihovo mehurjenje (ISO 4628/2, 1982) ter razpoke v filmu in substratu (ISO 4628/4, 1982) (preglednica 35). Najintenzivnejše luščenje po umetno pospešenem staranju smo zasledili pri akrilnih premazih. Tako se je od površine modificiranega lesa po UPS odluščilo več kot 15 % površine filmov premazov 3 in 9. Dolžina odluščenih kosov je presegala 30 mm. Prav tako se je s površine nemodificiranega lesa odluščilo več kot 15 % filma premaza 7 (slika 83), medtem ko smo na modificiranem lesu zasledili le do 3 % odluščene površine tega filma. Velikost najdaljšega dela odluščenega filma premaza 7 pa je na obeh substratih presegala 30 mm. Najmanjšo odluščenje je imel premaz 6 na nemodificiranem lesu (0,1 %). Stopnja dolžine odluščanja je bila do 1 mm, medtem ko se premaz 6 ni odluščil od DMDHEU modificiranega lesa. Odluščanja na obeh podlagah pa nismo zaznali pri premazih 1, 2, 4, 5 in 8 (preglednica 35).



Slika 83: Sistem »nemodificiran les – premaz 7« po UPS (luščenje 5(S5)b)

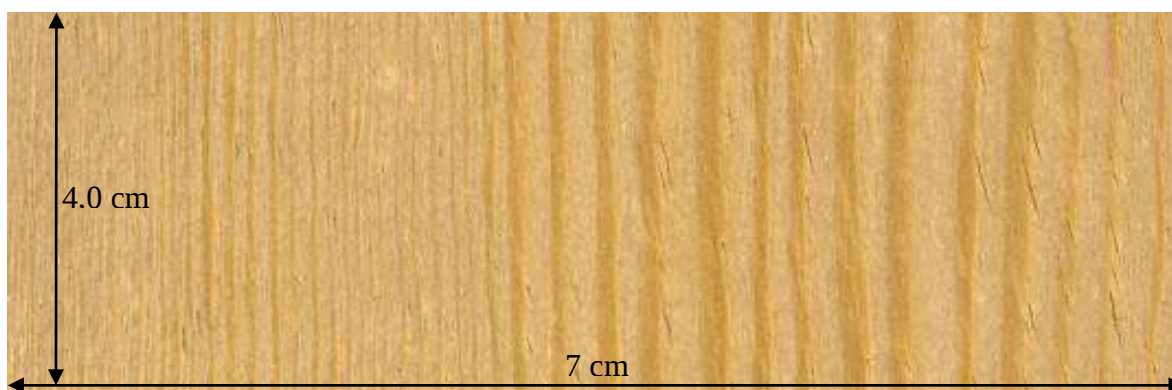
Figure 83: System »non-modified wood – coating 7« after accelerated weathering (flaking 5(S5)b)

Postopek umetno pospešenega staranja je povzročil razpoke tudi na nepremazanih substratih. Na DMDHEU modificiranem (slika 84) in nemodificiranem lesu (slika 85) se je pojavilo kar nekaj drobnih razpok, ki so bile dokajo opazne s prostim očesom, vendar precej manjše od širine 1 mm (preglednica 35).



Slika 84: DMDHEU modificiran les po UPS (razpoke 3(S3))

Figure 84: DMDHEU modified wood after accelerated weathering (cracking 3(S3))



Slika 85: Nemodificiran les po UPS (razpoke 3(S3))

Figure 85: Non-modified wood after accelerated weathering (cracking 3(S3))

Preglednica 35: Ocene kvalitete površin sistemov po UPS

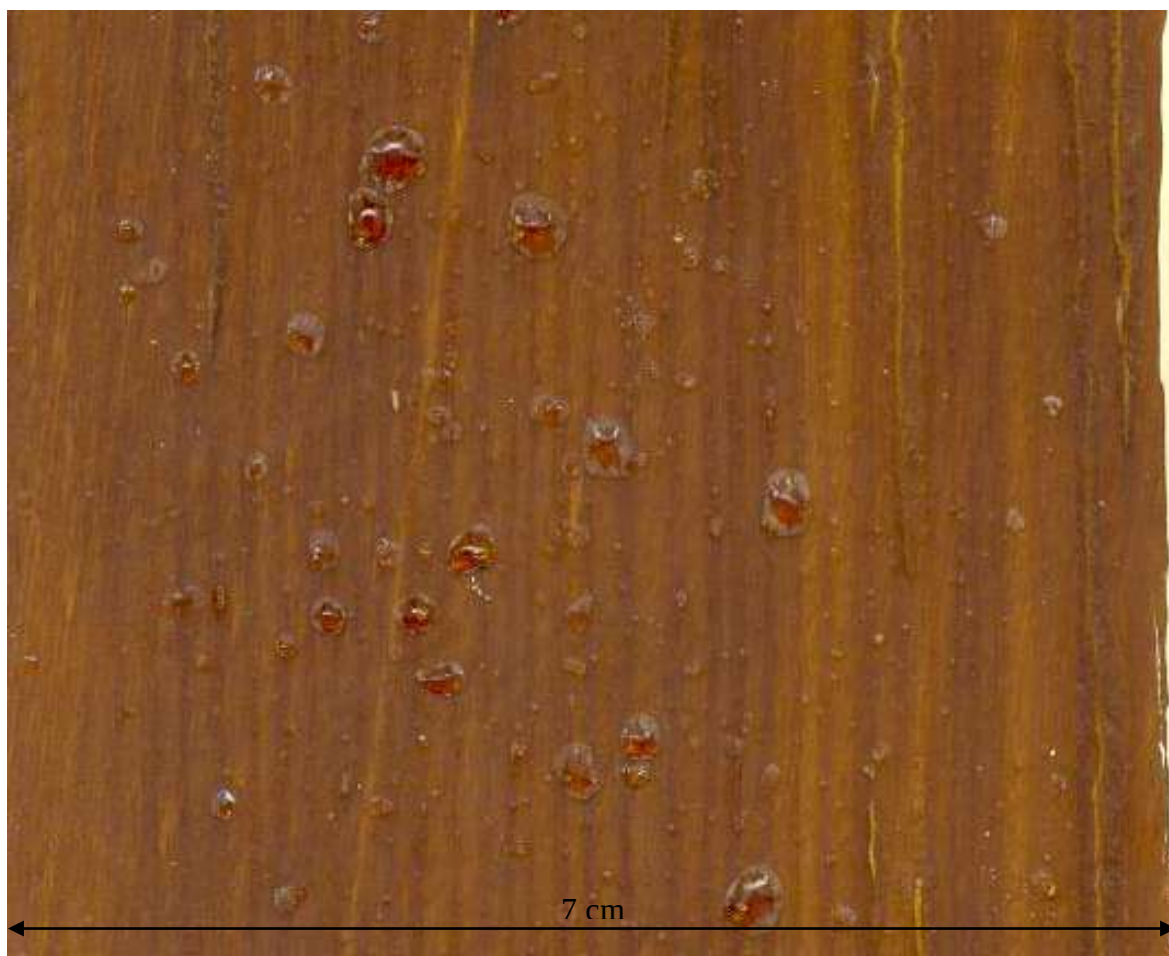
Table 35: Notes of quality of surface systems after artificial weathering

Premaz	Substrat	Ocene		
		Luščenje (ISO 4628/5)	Razpoke (ISO 4628/4)	Mehurčki (ISO 4628/2)
Brez	D	/	3(S3)	/
	C	/	3(S3)	/
1	D	0	1(S3)c	0
	C	0	0	0
2	D	0	2(S3)c	0
	C	0	0	1(S1)
3	D	5(S5)b	2(S3)c	0
	C	5(S5)b	2(S2)c	1(S3)
4	D	0	0	0
	C	0	0	0
5	D	0	0	0
	C	0	1(S1)c	1(S2)
6	D	0	1(S3)c	0
	C	1(S1)b	0	0
7	D	4(S5)b	0	0
	C	5(S5)b	2(S2)c	0
8	D	0	2(S2)c	0
	C	0	0	1(S2)
9	D	5(S5)b	2(S2)c	0
	C	5(S5)b	2(S2)c	0

Komaj opazne razpoke filma smo s prostim očesom zasledili pri premazih 3, 7 in 9 na nemodificiranem lesu. Premaz 5 na nemodificiranem lesu je tudi razpokal, vendar smo le-te opazili šele z 10× povečavo. Brez razpok na nemodificiranem lesu so bili premazi 1, 2, 4, 6 in 8 (preglednica 35).

Na DMDHEU modificiranem lesu je razpokalo več premazov kot na nemodificiranem lesu. Najbolj so razpokale površine premazov 2, 3, 8 in 9. Samo nekaj razpok smo opazili s prostim očesom. Zelo malo razpok filma premazov 1 in 6 na DMDHEU modificiranem lesu smo opazili pod povečavo. Na DMDHEU modificiranem lesu pa nismo opazili razpok pri filmih premazov 4, 5 in 7 (preglednica 35).

Do pojava mehurjenja filmov premazov je prišlo samo na nemodificiranem lesu. Mehurjenje se je pojavilo na površini premazov 2, 3, 5 in 8. Po podrobnejšem pregledu mehurjev smo ugotovili, da je bil vzrok mehurjenja v podlagi. Med umetno pospešenim staranjem so se nekatere snovi iz lesa prehajale skozi premaz, še posebej smola, ki je povzročala dvigovanje filma in tvorjenje mehurčkov v filmu (slika 86, preglednica 35).



Slika 86: Sistem »nemodificiran les – premaz 3« po UPS (mehurjenje 1(S3) ter smola)

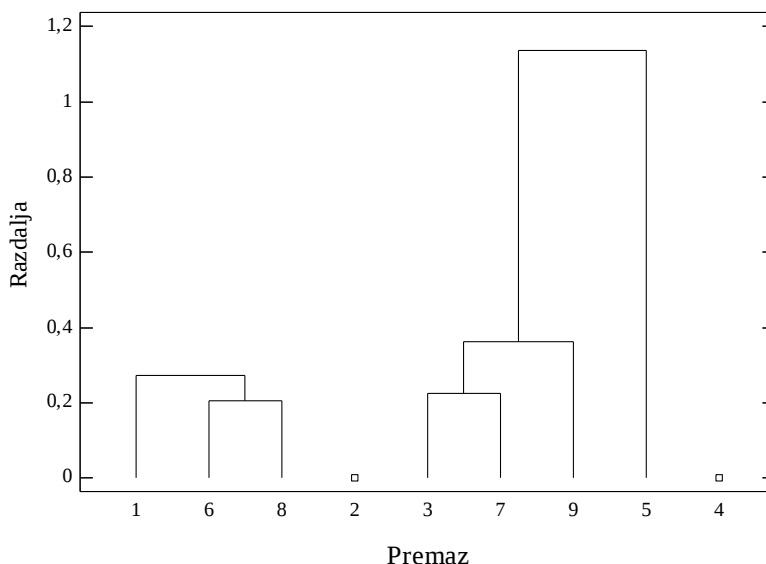
Figure 86: System »non-modified wood – coating 3« after accelerated weathering (blistering 1(S3) and resin)

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 LASTNOSTI PREMAZOV V TEKOČEM STANJU

V raziskavi smo uporabili devet različnih premazov, ki smo jih izbrali glede na vrsto veziva (alkid, akril), topila (voda, organsko topilo) in izgleda (transparenten, poltransparenten, pokriven). Iz FT-IR analize smo ugotovili, da so njihajni spektri enaki za akrilne 3, 5, 7 in 9 (slika 24) ter za alkidne premaze 1, 6 in 8 (slika 26). Premaza 2 in 4 (alkidna premaza) imata tudi enak njihajni spekter, vendar se v območju 900 cm^{-1} do 650 cm^{-1} razlikujeta (slika 27 na str. 59). To razliko lahko pripišemo pigmentu TiO_2 , ki v premazu 4 kaže velik absorpcijski trak pod 850 cm^{-1} (Perrin in sod., 2000).

Dendrogram, ki je na sliki 87, smo naredili na osnovi vrednosti, ki so podane v preglednicah 11, 12, 13 in 14 (viskoznost, delež suhe snovi, gostota, površinska napetost). Podatke smo analizirali s pomočjo računalniškega programa Statgraphics Plus (Anonymous, 1998). Premaze smo razvrstili v skupine s podobnimi fizikalnimi lastnostmi. S slike 87 je razvidno, da imamo štiri skupine. Eno tvorijo premazi 1, 6 in 8, drugo pa premazi 3, 5, 7 in 9. Dve preostali skupini pa tvorita ločeno premaza 2 in 4. Premazi 1, 6 in 8 so alkidni premazi, med katerimi je premaz 1 ICP, ki je pigmentiran, medtem ko sta ostala dva premaza transparentna. Premaz 8 se od premaza 6 razlikuje po tem, da vsebuje fotostabilizatorje. Premazi 3, 5, 7 in 9 so akrilni. Premaz 3 je poltransparenten, premaz 5 je prekriven medtem ko sta premaza 7 in 9 transparentna in nepigmentirana. Premaz 9 vsebuje tudi fotostabilizatorje. Premaz 2 je pol-transparenten rjav pigmentiran alkidni. Prav tako alkidni pa je prekriven pigmentiran bel premaz 4.



Slika 87: Dendrogram (evklidska razdalja)

Figure 87: Dendrogram (euclidean distance)

Najkrajši iztočni čas, najnižjo gostoto, najnižji delež suhe snovi ter najnižjo površinsko napetost ima premaz 2, v nasprotju pa ima premaz 4 najdaljši iztočni čas, največjo gostoto, in največji delež suhe snovi. Generalno gledano imajo akrilni premazi (premazi 3, 5, 7 in 9) daljši iztočni čas, nižji delež suhe snovi, večjo gostoto ter večjo površinsko napetost kot alkidni premazi (premazi 1, 6 in 8). Iz teh podatkov lahko sklepamo, da so lastnosti premazov zelo odvisne od veziva. Dodatki, ki se jih dodaja v premaz, pa spreminjajo posamezne fizikalne lastnosti premazov. Tako lahko opazimo pri premazu 4, da mu velik delež pigmentov poveča viskoznost, gostoto in hkrati tudi delež suhe snovi.

5.2 LASTNOSTI DMDHEU MODIFICIRANEGA LESA

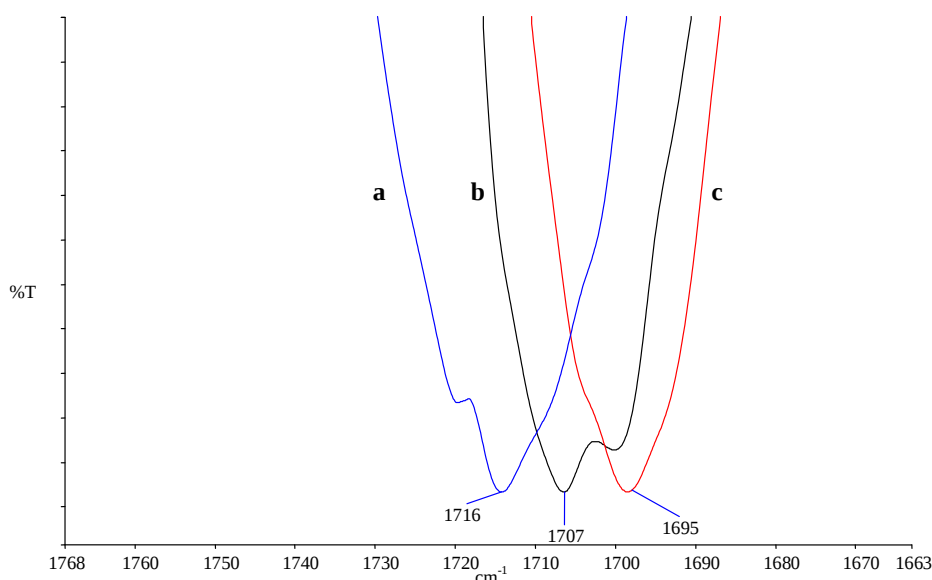
Ugotovili smo, da je ravnovesna vlažnost DMDHEU modificiranega lesa v primerjavi z nemodificiranim lesom nižja, kar se ujema s podatki, ki jih navajajo Krause in sod. (2003; 2004). Še posebej pride razlika do izraza v maksimalni vlažnosti, kjer v modificiranem lesu DMDHEU zavzame lumne celice in druge prostore, ki bi ga sicer zapolnila voda (Krause in sod., 2004).

Z elementno analizo DMDHEU modificiranega lesa smo dokazali, da je bilo po modifikaciji v lesu 13,0 %, po izpiranju modificiranega lesa pa še vedno 11,4 % DMDHEU. Razliko v vsebnosti DMDHEU v modificiranem lesu pred izpiranjem in po njem, so prav tako opazili tudi Xie in sod. (2005). Ugotovljeno razliko pripisujejo nezreagirani DMDHEU ali njenim oligomerom, ki se med procesom modifikacije niso kemično vezali na komponente lesa.

S plamensko atomsko absorpcijsko spektroskopijo (FLAAS) smo določili vsebnost magnezija v izpirku. Ugotovili smo, da je bila koncentracija magnezija v izpirku (vodi za izpiranje) modificiranega lesa kar 6,8 krat večja od koncentracije magnezija v vodi za izpiranje nemodificirane borovine, kar pomeni, da je po modifikaciji ostal katalizator magnezijev klorid v modificiranem lesu. Krause in sod. (2003) navajajo, da lahko katalizator magnezijev klorid poveča higroskopsnost modificiranega lesa.

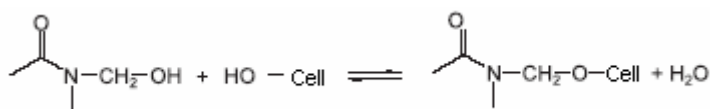
Ravnovesna vlažnost DMDHEU modificiranega lesa v primerjavi z nemodificiranim se ni veliko spremenila oziroma DMDHEU modificiran les izkazuje za približno 0,8 do 1,3 % nižjo ravnovesno vlažnost od nemodificiranega lesa v istih klimatskih pogojih. Strinjamo se z ugotovitvijo Krause in sod. (2004), da se ravnovesna vlažnost DMDHEU modificiranemu lesu le malo zmanjša. Vendar smo mi dodatno ugotovili, da modificiran les hitreje absorbira vodno paro v klimi z relativno zračno vlažnostjo 98 % in sicer iz kondicioniranega stanja ($T = (23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in $\varphi = (65 \pm 5) \%$). Predvidevamo, da hitrejša absorpcija modificiranega lesa v primerjavi z nemodificiranim posledica zreagiranih in nezreagiranih molekulam DMDHEU z lesnimi polimeri ter katalizatorju. DMDHEU molekula ima štiri proste hidroksilne skupine (slika 1 na str. 4), medtem ko vezana na lesne polimere pa med nič do tri (slika 3 na str. 5). Dodaten vnos hidroksilnih skupin v modificiran les je tudi magnezijev klorid. Zato lahko povečanje števila hidroksilnih skupin v modificiranem lesu povzroči hitrejšo absorpcijo vodne pare.

Bistvena razlika med nihajnim spektrom DMDHEU modificiranega lesa ter nemodificiranega lesa smo opazili pri traku 1707 cm^{-1} . Nihanje karbonilne funkcionalne skupine, ki je v molekuli DMDHEU, ima karakterističen trak pri 1695 cm^{-1} . Ob kondenzaciji nastale etrske vezi doprinešajo k povečanju traku z višjim valovnim številom (Krause in sod., 2003; Xie in sod., 2005), v našem primeru k traku z valovnim številom 1707 cm^{-1} . Ugotovili smo tudi, da se je trak 1707 cm^{-1} , pod vplivom obsevanja modificiranega lesa z UV svetlobo, premaknil k valovnemu številu 1716 cm^{-1} (slika 88). Xie in sod. (2005) poročajo, da je premik traku verjetno posledica kondenzacije prostih N-metilolnih skupin, ki niso zreagirale med procesom modifikacije (slika 89). To pomeni, da je UV svetloba v modificiranem lesu povzročila nadaljnjo reakcijo molekul (ali oligomerov) DMDHEU-ja s hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov. DMDHEU molekula ima razen karakterističnega traku pri 1695 cm^{-1} , še zelo značilna trakova pri 1475 cm^{-1} in 1236 cm^{-1} , ki ju lahko prisojamo CH_2 deformacijskemu (1475 cm^{-1}) ter C-O upogibnemu (1236 cm^{-1}) nihanju v molekuli. V modificiranem lesu sta oba trakova prekrita s trakom C-H nihanja pri celulozi (1453 cm^{-1}) in trakom upogibnega nihanja C-O-C vezi v acetilni skupini ksilana (1224 cm^{-1}) (Xie in sod., 2005).



Slika 88: Nihajni spekter DMDHEU modificiranega lesa pred obsevanjem z UV svetlobo (spekter b) in po njej (spekter a) in spekter DMDHEU (spekter c)

Figure 88: FTIR spectra of modified wood before exposure to UV light (spectrum b) and after exposure (spectrum a) and spectrum of DMDHEU (spectrum c)



Slika 89: Kondenzacija prostih N-metilolnih skupin s hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov

Figure 89: Condensation of free N-methylol groups with hydroxyl groups in wood

Modifikacija lesa z DMDHEU vpliva na njegovo dimenzijsko stabilnost. Ugotovili smo, da je DMDHEU modificiran les bolj dimenzijsko stabilen kot nemodificiran les. Od vakuumске impregnacije DMDHEU modificiranega lesa z vodo do absolutno suhega stanja je znašala protikrčitvena učinkovitost 26,8 %, kar pomeni, da se DMDHEU modificiran les v tangencialni smeri skrči za približno 27 % manj kot nemodificiran les. Z našim preskusom smo potrdili podatke iz literature, da je DMDHEU modificiran les dimenzijsko stabilnejši od nemodificiranega. Potrdili pa nismo tako visokih vrednosti kot jih navajajo Ashaari in sod. (1990), ki so dosegli do 23 % protikrčitveno učinkovitost DMDHEU modificiranega lesa. Yasuda in Minato (1994) poročata o 25 % do 55 % protikrčitveni učinkovitosti, medtem ko je Yusuf s sod. (1995) dosegel protikrčitvene vrednosti višje tudi od 60 %. Večje vrednosti od 50 % protikrčitvene učinkovitosti DMDHEU modificiranega lesa so dosegli tudi Van der Zee in sod. (1998) ter Krause in sod. (2003). Razliko med našim rezultatom ASE % in rezultatom drugih avtorjev lahko pripisujemo različnim postopkom modifikacije in tudi različnim koncentracijam DMDHEU vodne raztopine ter različnim katalizatorjem uporabljenih pri postopku modifikacije lesa.

Na splošno raziskave kažejo, da se elastični modul lesa po modifikaciji zmanjša, še posebej izrazito pri termično modificiranem lesu (Bengtsson in sod., 2002; Miltz, 2002; Rep in sod., 2004). Tako tudi modifikacija z DMDHEU vpliva na njegove mehanske lastnosti lesa. Iz nam znanih neobjavljenih podatkov smo prvi uporabili nedestruktivno dinamično vibracijsko metodo za merjenje modula elastičnosti DMDHEU modificiranega lesa. Ugotovili smo, da se povprečni elastični modul DMDHEU modificiranega lesa zmanjša. To pomeni, da bo pri enaki obremenitvi substratov deformacija DMDHEU modificiranega lesa večja v primerjavi z deformacijo nemodificiranega lesa. Enako poročajo tudi Yasuda in Minato (1994), ki sta v svoji študiji prav tako ugotovila, da se je elastični modul DMDHEU modificiranega lesa znižal, kar pa sta ga določila iz upogibne trdnosti lesa. Xie s sod. (2005) še dodaja, da se natezna trdnost DMDHEU modificiranega lesa zniža.

5.3 LASTNOSTI DMDHEU MODIFICIRAN LES – PREMAZ V TEKOČEM STANJU

5.3.1 Kontaktni kot

Tomažič in sod. (2005) pripisujejo različno omakanje modificiranega lesa in nemodificiranega lesa z vodo in premazi spremenjeni energiji površine modificiranega lesa v primerjavi z energijo površine nemodificiranega lesa. Kontaktni kot vode v eni sekundi

po nanosu kapljice na površino je večji na DMDHEU modificiranem lesu kot na nemodificiranem lesu, kar pomeni, da voda slabše omaka modificiran les od nemodificiranega lesa. S časovnim spremljanjem relativnega razmerja premera kapljice vode na substratu smo ugotovili, da se kapljica vode tudi dobro razliva po površini DMDHEU modificiranega lesa, saj se je premer kapljice bolj povečeval na DMDHEU modificiranem lesu kot na nemodificiranem lesu.

Povprečni kontaktni koti vodnih akrilnih premazov na obeh substratih so med $44,9^\circ$ in $57,1^\circ$. Pol-transparenten rjav pigmentiran akrilni premaz, transparenten nepigmentiran akrilni premaz brez fotostabilizatorjev, transparenten nepigmentiran akrilni premaz s fotostabilizatorji boljše omakajo DMDHEU modificiran les od nemodificirane podlage. Le prekrivni pigmentiran bel akrilni premaz enako omaka oba substrata. Ugotovili smo torej, da akrilni premazi boljše omakajo modificiran les od nemodificiranega, čeprav je v njih uporabljeno topilo voda, ki površino DMDHEU modificiranega lesa slabo omaka. Boljše omakanje akrilnih premazov v primerjavi z omakanjem z vodo lahko pripisujemo nižji površinski napetosti le teh ($33,3 \text{ mN/m}$ do $35,5 \text{ mN/m}$) glede na površinsko napetost vode ($72,8 \text{ mN/m}$) (De Meijer, 2004). Nižja površinska napetost premazov je posledica sestave premazov (vezivo, reološki dodatki).

Alkidni premazi na osnovi organskih topil zelo dobro omakajo oba substrata, še posebej pol-transparenten rjav pigmentiran alkidni premaz, transparenten nepigmentiran alkidni premaz brez fotostabilizatorjev in transparenten nepigmentiran alkidni premaz s fotostabilizatorji. Vsi ti premazi izkazujejo po eni sekundi od nanosa kontaktni kot s podlago, ki je manjši od 10° .

Alkidni ICP premaz tudi zelo dobro omaka modificiran in nemodificiran les. Kontaktni kot na DMDHEU modificiranem lesu $16,2^\circ$, na nemodificiranem lesu pa $17,7^\circ$. Najslabše omakanje med alkidnimi premazi na osnovi organskih topil ima prekrivni pigmentiran bel alkidni premaz in sicer na DMDHEU modificiranem lesu $58,0^\circ$ ter na nemodificiranem lesu $53,7^\circ$. Slabše omakanje tega alkidnega premaza na osnovi organskih topil v primerjavi z ostalimi, lahko pripišemo njegovi višji viskoznosti. Višja viskoznost premaza onemogoča hitro razlivanje premaza po površini substrata (Liptáková in sod., 2000).

Zaključimo lahko, da alkidni premazi na osnovi organskih topil izkazujejo nižje kontaktne kote na obeh substratih kot vodni akrilni premazi, oziroma alkidni premazi boljše omakajo substrata kot akrilni premazi. Liptáková in sod. (2000) so opazovali kontaktne kote različnih lakov pri enaki viskoznosti in prišli do rezultata, da so imeli vodni akrilni premazi višje kontaktne kote kot alkidni premazi na osnovi organskih topil. V našem primeru smo ta rezultat potrdili, razen v primeru pokrivnega alkidnega premaza na osnovi organskih topil, ki ima dokaj visok kontaktni kot na obeh podlagah, kar pa je posledica višje viskoznosti premaza.

Alkidni premazi na osnovi organskih topil in vodni akrilni premazi zelo dobro omakajo površino DMDHEU modificiranega lesa, v večini primerov še boljše kot nemodificiran les. To pa pomeni, da omakanje ni problem, zaradi katerega bi bilo potrebno prilagajati sestavo komercialnih premazov za uporabo na nemodificiranem lesu.

5.3.2 Penetracija

Penetracija premazov v aksialni smeri je bila pri DMDHEU modificiranem lesu boljša kot pri nemodificiranem substratu. Premazi so globlje penetrirali v DMDHEU modificiran les kot v nemodificiran, kar je gotovo posledica boljšega omakanja DMDHEU modificiranega lesa s premazi. Penetracija v aksialni smeri je bila tudi globlja za alkidne premaze na osnovi organskih topil kot za vodne akrilne premaze kar poročajo tudi De Meijer in sod. (1998) ter Rijckaert in sod. (2001). Nadaljnja razlika med alkidnimi na osnovi organskih topil in vodnimi akrilnimi je tudi mesto izmerjene najgloblje penetracije. Vodni akrilni premazi so penetrirali samo v rani les, medtem ko so alkidni na osnovi organskih topil penetrirali v rani ter tudi najgloblje v kasni les. To kaže, da je osnovni mehanizem penetracije odvisen od vrste premaza in sicer v največji meri od sestave premaza oziroma od njegovih fizikalnih lastnosti. Premazi z nižjo površinsko napetostjo, z nižjo gostoto ter krajšim iztočnim časom (alkidni premazi na osnovi organskih topil) so penetrirali globlje kot premazi z višjo površinsko napetostjo in z višjo gostoto ter daljšim iztočnim časom (vodni akrilni premazi). Naša ugotovitev se sklada z navedbami Rijckaert in sod. (1998), ki pa še dodajajo, da če je tok premaza v lesnih kapilarah omejen z viskoznostjo (višja viskoznost – daljši iztočni čas), lahko pričakujemo večjo penetracijo v kapilarah z večjim polmerom. Prav tako se naša ugotovitev ujema z navedbami De Meijer in sod., (2001), ki poročajo da na globino penetracije najbolj vplivajo: viskoznost, površinska napetost tekočega premaza, sušenje premaza ter premer kapilar v lesu.

V našem primeru smo potrdili soodvisnosti med penetracijo premaza in viskoznostjo, ter dodatno ugotovili odvisnost med penetracijo in gostoto premaza. Iz enačbe o kapilarnem toku, vidimo, da je globina penetracije obratno sorazmerna s premerom kapilare, zemeljskega pospeška in gostote tekočine in premosorazmerna s površinsko napetostjo tekočine (enačba (8) na str. 13). Naši rezultati globine penetracije ustrezajo temu modelu, saj smo kot osnovo za metodo uporabili kapilarni vlek oziroma dvig tekočine v kapilari.

Sklenemo lahko, da premazi (alkidni ali akrilni) penetrirajo boljše v DMDHEU modificiran les kot v nemodificiran, prav tako globlje v oba substrata prodrejo alkidni premazi na osnovi organskih topil kot vodni akrilni premazi. Optimizacija premazov s stališča zmožnosti penetriranja premaza v DMDHEU modificiran les ne bo potrebna, saj so premazi globlje penetrirali v DMDHEU modificiran les kot v nemodificiran les.

5.4 LASTNOSTI SISTEMOV DMDHEU MODIFICIRAN LES – UTRJEN PREMAZ

5.4.1 Prepustnost za vodno paro in tekočo vodo

Absorpcija vodne pare je znašala med 179 g/m^2 (sistem nemodificiran les - prekrivni pigmentiran bel alkidni premaz) in 1292 g/m^2 (nepremazan DMDHEU modificiran les). Najmanjšo absorpcijo vodne pare so izkazovali substrati (modificiran in nemodificiran les), ki so bili premazani s prekrivnim pigmentiranim belim alkidnim premazom na osnovi organskih topil (premaz 4). Največjo absorpcijo od premaznih sistemov pa je izkazal sistem s poltransparentnim rjavim pigmentiranim alkidnim premazom na osnovi organskih topil (premaz 2). Razlike v absorpciji vodne pare so nastale predvsem zaradi vrste premaza delno tudi zaradi tipa podlage. Najmanjšo absorpcijo vodne pare so v splošnem izkazovali

sistemi, ki so bili premazani z alkidnimi premazi na osnovi organskih topil. Tem sistemom sledijo premazni sistemi, ki so bili premazani z vodnimi akrilnimi premazi. Posamezni premazni sistem, pa je imel večjo absorpcijo, če je bil premaz nanesen na DMDHEU modificiran les. Največjo absorpcijo sta imela kontroli nemodificiran les (1017 g/m^2) ter DMDHEU modificiran les (1292 g/m^2). Večjo absorpcijo DMDHEU modificiranega lesa lahko pripisujemo zreagiranim in nezreagiranim molekulam DMDHEU z lesnimi polimeri ter katalizatorju, ki so prisotni v modificiranem lesu. DMDHEU molekula ima štiri proste hidroksilne skupine (slika 1 na str. 4), medtem ko vezana na lesne polimere pa med nič do tri (slika 3 na str. 5). Dodaten vnos hidroksilnih skupin v modificiran les povzroči tudi magnezijev klorid kot katalizator. To kaže na dejstvo, da je v DMDHEU modificiranem lesu več hidroksilnih skupin v primerjavi z nemodificiranim lesom, ki povzročijo hitrejšo absorpcijo vodne pare v klimi z relativno zračno vlažnostjo 98 % in sicer iz kondicioniranega stanja ($T = (23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in $\varphi = (65 \pm 5) \%$).

Desorpcija vodne pare je bila pri vseh premaznih sistemih manjša kot absorpcija. Na modificirani in nemodificirani podlagi so izkazovali manjšo desorpcijo sistemi z alkidni premazi na osnovi organskih topil v primerjavi s sistemi z vodnimi akrilnimi premazi. Največjo desorpcijo sta izkazovala nepremazana nemodificiran (814 g/m^2) in DMDHEU modificiran (1080 g/m^2) les.

Dinamična permeabilnost premazov je bila prav tako manjša pri sistemih z alkidnimi premazi kot pri sistemih z akrilnimi premazi kot so tudi ugotovili Ahola in sod. (1999) ter De Meijer (2000). Če primerjamo posamezne povprečne vrednosti pri istem premazu na različnih substratih, pa ugotovimo, da nakazujejo premazi večjo absorpcijo, desorpcijo in dinamično permeabilnost na DMDHEU modificiranem lesu kot na nemodificiranem lesu.

Največ tekoče vode je v 72 urah absorbiral nepremazan DMDHEU modificiran les. Razliko v večji absorpciji modificiranega lesa nemodificiranemu lahko iščemo v postopku modifikacije lesa oz. v prej omenjenih zreagiranih in nezreagiranih molekulah DMDHEU z lesnimi polimeri ter katalizatorju, ki so prisotni v modificiranem lesu. Ti povzročijo višjo absorpcijo vode v DMDHEU modificiran les kot v nemodificiranem lesu.

Posledica večje absorpcije DMDHEU modificiranega lesa je, da je tudi premazan modificiran les absorbiral več vode kot premazan nemodificiran les. Med sistemi z alkidnimi premazi na osnovi organskih topil je izkazoval najnižjo absorpcijo sistem s prekrivnim pigmentiranim belim alkidnim premazom na osnovi organskih topil (premaz 4). Film premaza 4 je bil tudi najbolj debel. Največjo absorpcijo med sistemi z alkidnimi premazi pa je imel sistem s poltransparentnim rjavim pigmentiranim alkidnim premazom na osnovi organskih topil (premaz 2).

De Meijer (2000) poroča, da je permeabilnost zelo odvisna od formulacije premaza. V našem primeru smo pri alkidnih premazih ugotovili, da na absorpcijo razen debelina filma, vpliva vsebnost pigmenta. Ekstedt (2003) je dokazal, da na permeabilnost sistema vplivajo dodatki v premazih. Z naraščanjem koncentracije pigmentov do kritične volumnske pigmentne koncentracije se absorpcija premaznega sistema zmanjšuje. Premaz 4 vsebuje največji delež pigmentov (19 %), temu sledi premaz ICP (6 %) ter transparentna alkidna premaza (0 %). Ugotovili smo torej, da se z naraščanjem deleža pigmentov absorpcija premaznega sistema zmanjšuje.

Sistemi z vodnimi akrilnimi premazi so imeli večjo absorpcijo na obeh podlagah kot sistemi z alkidni premazi na osnovi organskih topil kar pa tudi potrjuje ugotovitve avtorjev Graystone (1998), Ahola in sod. (1999), De Meijer (2000) in Ekstedt (2001), ki vsi poročajo, da imajo alkidni premazi na osnovi organskih topil nižjo permeabilnost kot vodni akrilni premazi ter hkrati trdijo, da je permeabilnost odvisna tudi od debeline filma.

DMDHEU, premazan z vodnimi akrilnimi premazi je izkazal večjo absorpcijo vode kot nemodificirana borovina, obdelana prav tako z akrilnimi premazi. Pri akrilnih premazih nismo ugotovili podobne odvisnosti absorpcije od količine pigmentov v premazu, tako kot pri alkidnih premazih.

5.4.2 Oprijemnost

Mokro oprijemnost premazov smo izmerili pred staranjem in po umetno pospešenem ter naravnem staranju. Ugotovili smo, da premazi v vseh primerih izkazujejo višjo oprijemnost na DMDHEU modificiranem kot na nemodificiranem lesu. Tudi Mahlberg je s sod. (2001) ugotovil, da lahko modifikacija lesa povzroči zvišanje oprijemnosti premazov, kar se sklada z našo ugotovitvijo. Bardage in Bjurman (1998) ter Rijckaert in sod. (1998) poročajo, da je vzrok za večjo adhezijo verjetno večje mehansko sidranje premaza v substrat, ki pa je posledica boljše omočljivosti površine s premazom in posledično tudi globlje penetracije premaza v substrat. Prav to pa potrjuje naša raziskava, saj smo ugotovili, da DMDHEU modificiran les, premazi boljše omakajo in vanj tudi globlje penetrirajo kot v nemodificiran les. Opazili smo tudi, da so izkazovali alkidni premazi na osnovi organskih topil višjo oprijemnost kot vodni akrilni premazi. Prav tako poročajo Williams in sod. (1990) ter De Meijer in Militz (1998, 2000). Alkidni premazi namreč v les globlje penetrirajo ter substrat boljše omakajo kot akrilni premazi. Oprijemnost premazov se je po umetno pospešenem staranju zvišala, prav tako tudi po naravnem staranju, razen v primerih transparentnih premazov na nemodificiranem lesu. Oprijemnost le-teh se je po staranju poslabšala. Pigmentirani premazi, še posebej prekrivni pigmentiran bel alkidni premaz na osnovi organskih topil in prekrivni pigmentiran bel vodni akrilni premaz, sta imela na obeh podlagah najvišjo oprijemnost. Ugotovili smo tudi, da se oprijemnost alkidnih premazov na osnovi organskih topil kot vodnih akrilnih premazov z višanjem koncentracije deleža pigmentov viša.

Generalno gledano, premazi na DMDHEU modificiranem lesu izkazujejo večjo oprijemnost kot na nemodificiranem lesu pred in po staranju.

5.4.3 Odpornost proti glivam modrivkam

Odpornost sistemov proti glivam modrivkam smo preskušali po dveh metodah in sicer po standardu SIST EN 152-2 (1996) ter po obrnjeni metodi. DMDHEU modificiran les izkazuje veliko odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami, medtem ko je beljava nemodificiranega lesa neodporna. To je pokazala študija po obeh metodah. Tudi umetno staran DMDHEU modificiran les je še vedno izkazoval odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami, medtem so staran nemodificiran les glive modrivke še intenzivneje obarvale. Odpornost z DMDHEU modificiranega lesa pred obarvanjem z glivami modrivkami lahko prupisujemo temperaturi (120 °C) modifikacije lesa, ki lahko v lesu povzroči razpad hranljivih snovi za glive modrivke. Dodatno lahko zavira rast gliv

modrivk tudi nastanek prostega formaldehida (slika 3 na str. 5) v DMDHEU modificiranem lesom. Videlov (1989) ter Van der Zee s sod. (1998) poročajo, da med zamreženjem DMDHEU z lesnimi polimeri pride do nastanka prostega formaldehida, ki pa ima toksičen, alergeni, mutageni in kancerogeni učinek (Katović in Soljačić, 1983). Videlov (1989) poroča, da je lahko vzrok za odpornost DMDHEU modificiranega lesa pred glivami rjave trohnobe zaradi sprememb v kemijski strukturi lesa in tudi zaradi toksičnosti substanc v lesu.

Nestarani sistemi »nemodificiran les – premazi« niso bili dobro odporni pred modrenjem, a vseeno bolj kot sam nemodificiran les. Še posebej so modrivke obarvale vzorce, ki so bili premazani s transparentnimi premazi. Sklepamo lahko, da pigmentirani premazi zavirajo obarvanje bolj kot nepigmentirani premazi. Enako se je izkazalo tudi po staranju. Po staranju se je povečala tudi globina prodora hif gliv modrivk v nemodificiran substrat ter v staran sistem »nemodificiran les – premaz«. Ugotovili smo, da so zaradi staranja nastale v filmu mikrorazpoke ter razni mehurčki, skozi katere so prodrle hife gliv modrivk. Do enakega zaključka sta prišla tudi Zabel in Morrell (1992), ki razlagata, da so površinski premazi zelo učinkoviti v kratkotrajni zaščiti lesa pred glivami modrivkami, vendar ko se v filmu pojavijo poškodbe, micelij ter spore prodrejo skozi razpoke v les. Ugotovili smo tudi, da na okužbo z glivami modrivkami bistveno ne vpliva vrsta premaza, ampak bolj vrsta substrata (modificiran – nemodificiran les) ter stanje sistema (staran – nestaran), kar potrujeta tudi Wegen in Hellwig (2000). Ugotovila sta, da modrivke intenzivneje penetrirajo skozi staran poškodovan film. Navajata tudi, da okužen les, izkazuje višjo vlažnost, ki pa lahko vodi k večjemu krčenju in nabrekanju ter k nastanku še večjih razpok v filmu in lesu. Bjurman (1992) trdi, da se s staranjem permeabilnost sistema spremeni, kar lahko vpliva na povečan transport hranljivih snovi skozi premaz ter posledično do večjega obarvanja z glivami modrivkami. V našem primeru se je po umetno pospešenem staranju zelo močno povečalo modrenje površine nemodificiranega lesa. Prav tako pa se je povečalo modrenje nemodificiranega lesa, ki je bil premazan s transparentnimi premazi. Nismo pa ugotovili razlike v intenziteti obarvanja površin akrilnih ali alkidnih premazov na posameznem substratu. Iz med vseh premazov izstopajo pigmentirani premazi, ki izkazujejo nižje stopnje obarvanja kot transparentni premazi, ne glede na vrsto substrata ter tudi vrsto stanja (staran – nestaran). Zaključimo lahko, da je staran ali nestaran DMDHEU modificiran les odporen pred obarvanjem z glivami modrivkami. Sistemi »premaz – DMDHEU modificiran les« tudi izkazujejo večjo odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kot sistemi »premaz – nemodificiran les«.

5.4.4 Odpornost sistema proti UV sevanju

Xie je s sodelavci (2005) predvideval boljšo barvno stabilnost DMDHEU modificiranega lesa v primerjavi z nemodificiranim lesom. Mi smo v naši raziskavi to dokazali. Sisteme smo izpostavili 225 urnemu obsevanju z UV svetlobo. V tem času smo spremljali barvo in nihajne spektre podlage in premazov. Po izpostavitvi UV sevanju je DMDHEU modificiran les precej manj spremenil barvo kot nemodificiran les. Prav tako so v primerjavi s sistemi »transparenten premaz – substrat« manj spremenili barvo sistemi »pigmentiran premaz – substrat«. Transparentna premaza z dodatki fotostabilizatorjev (transparenten nepigmentiran alkidni premaz s fotostabilizatorji in transparenten nepigmentiran akrilni premaz s fotostabilizatorji) sta na obeh podlagah izkazovala manjše

barvne spremembe kot transparentna premaza brez fotostabilizatorjev. To kaže, da fotostabilizatorji, ki jih vsebujeta ta dva transparentna premaza, učinkovito stabilizirajo barvno obstojnost filmov. Ena izmed najpomembnejših ugotovitev barvnih študij pa je, da je bila sprememba barve sistemov »premaz – DMDHEU modificiran les« po obsevanju z UV svetlobo vedno manjša od spremembe barve sistemov »premaz – nemodificiran les«. Če naše ugotovitve strnemo, pridemo do sklepa, da ima DMDHEU modificiran les povečano odpornost na fotodegradacijo, kar potrjujejo podatki, ki so jih objavili Yusuf in sod. (1995). Hkrati se poveča tudi odpornost celotnega sistema »premaz – DMDHEU modificiran les« na spremembo barve.

Najočitnejšo razliko med nihajnima infrardečima spektroma DMDHEU modificiranega lesa ter nemodificiranega lesa smo opazili pri traku 1707 cm^{-1} , ki ga prisojamo karbonilni skupini zreagirane DMDHEU z lesnimi polimeri (Xie in sod., 2005). Pik 1707 cm^{-1} se je pod vplivom UV svetlobe premaknil na valovno število 1716 cm^{-1} . Premik je verjetno posledica kondenzacije prostih N-metilolnih skupin, ki med procesom modifikacije niso zreagirale (Xie in sod., 2005). UV obsevanje modificiranega lesa povzroči nadaljnjo reakcijo N-metilolnih skupin s hidrosilnimi skupinami lesa ali z DMDHEU v modificiranem lesu. Prav tako je zaradi obsevanja zelo očitna sprememba nihajnega spektra DMDHEU modificiranega lesa ter lesa rdečega bora z UV svetlobo trak 1505 cm^{-1} , ki izgine in ga pripisujemo valenčnemu nihanju aromatskega obroča pri ligninu (Colom in sod., 2003). Po obsevanju nemodificiranega lesa z UV svetlobo se je pojavil trak pri 1725 cm^{-1} . Nastanek tega traku pri nemodificiranem lesu je lahko posledica oksidacije lignina, ki nastane zaradi vpliva UV sevanja ter povzroči formacijo nenasičenih aromatskih struktur (Xie in sod. 2005). Sklepamo lahko, da UV sevanje različno vpliva na degradacijo površine lesa rdečega bora in lesa, modificiranega z DMDHEU. Pri obeh pride do sprememb na ligninu, vendar na različnih mestih. Medtem ko se pri modificiranem lesu pojavljajo tudi spremembe pri nezreagiranih molekulah DMDHEU, pa jih pri modificiranem lesu ni opaziti. Če naše ugotovitve iz spektrov povežemo z barvnimi spremembami, pridemo do sklepa, da so kemijske spremembe na ligninu bolj vidne kot na lesu modificiranem z DMDHEU (kemijske spremembe na ligninu in na molekuli DMDHEU). To kaže na to, da DMDHEU molekula poveča odpornost lesa pred fotodegradacijo.

Prav tako smo snemali nihajne spektre sistemov »modificiran les – premaz« in »nemodificiran les – premaz« pred izpostavitvijo UV sevanju in po njem. Predhodno pa smo posneli spektre prostih utrjenih premazov na modificirani in na nemodificirani podlagi. Vsi trije spektri iste vrste premaza so bili enaki, kar kaže na to, da tip podlage ne vpliva na kemijsko zgradbo utrjenega filma. Po 225 urni izpostavitvi UV sevanju se nihajni spektri premazov na posameznem substratu niso spremenili oziroma so ostali enaki kot pred izpostavitvijo. Če bi se razlike pojavile, bi nakazovale na razgradnjo polimera v filmu (MacLeod in sod., 1995). Čeprav so transparentni premazi brez dodatka fotostabilizatorjev zelo spremenili barvo, se ta sprememba na nihajnih spektrih ni odražala. Iz primerjave nihajnih spektrov transparentnega nepigmentiranega vodnega akrilnega premaza s fotostabilizatorji ter brez njih na obeh substratih, navkljub barvnim spremembam, tudi nismo ugotovili v spektrih nobenih razlik. Sundell in sod. (2000) so ugotovili, da je obstojnost barve transparentnega premaza na acetiliranem lesu boljša kot na nemodificiranem lesu.

Podobno lahko potrdimo tudi za transparenten nepigmentiran alkidni premaz s fotostabilizatorji ali brez njih.

Prekrivna pigmentirana premaza (alkidni premaz na osnovi organskih topil in vodni akrilni premaz) po 225 urnem sevanju z UV svetlobo izkazujeta odpornost pred spremembo barve. Velika količina pigmenta titanovega dioksida v obeh premazih (19 %) preprečuje fotodegradacijo premaznega filma (Valet, 1997). Premaza oziroma pigment kažeta velik absorpcijski trak pod 850 cm^{-1} . Medtem pa Perrin in sod. (2000) poročajo, da je za titanov dioksid značilen absorpcijski trak pod 700 cm^{-1} .

Če povzamemo, lahko ugotovimo, da je premaz bolj odporen proti UV obsevanju, če je nanesen na substrat, modificiran z DMDHEU, saj je bila barvna sprememba pri vseh sistemih premaz – modificiran les manjša kot pri sistemih premaz – nemodificiran les. Iz FTIR spektrov nismo zaznali razlik pred in po obsevanju z UV svetlobo. MacLeod in sod. (1995) so po 50 tednih izpostavitve naravnemu staranju sistema »cedra (*Thuja plicata*) – transparenten akrilni premaz« tudi opazili, da se nihajni spektri sistema ne razlikujejo pred in po izpostavitvi staranju. To pomeni, da ne pride do degradacije polimernega filma, kar velja tudi za naše polimere iz česar sklepamo, da se po izpostavitvi 225 urah UV obsevanju premazi ne razgrajujejo. Razlike v nihajnih spektrih po obsevanju z UV svetlobo pa smo opazili samo pri nepremazanih substratih, kar kaže na različne kemijske spremembe na površini obeh substratov.

5.4.5 Odpornost sistemov proti naravnemu in umetno pospešenemu staranju

5.4.5.1 Sprememba barve

Naravno staranje premaznih sistemov je tako v Ratečah kot v Ljubljani povzročilo približno enake poškodbe. Tudi barva zaradi staranja se je spreminjala podobno. Po enoletnem naravnem staranju v Ljubljani in Ratečah se je najbolj spremenila barva nepremazanega DMDHEU modificiranega in nemodificiranega lesa. Prav tako se je najbolj spremenila barva nepremazanega modificiranega in nemodificiranega lesa po umetnem pospešenem staranju.

Pri sistemih s premazi smo največje spremembe barve po naravnem staranju in po UPS zaznali pri transparentnih premazih. Uporabljeni fotostabilizatorji v transparentnem akrilnem premazu niso imeli pričakovanega učinka, saj je bila barvna sprememba tega premaza enaka z ali brez dodanih fotostabilizatorjev. Medtem pa so pri transparentnem alkidnem premazu fotostabilizatorji izkazali pričakovan učinek. Barvo so stabilizirali oziroma so njeno odpornost proti UV svetlobi zvišali. Po drugi strani sta naravno ter umetno pospešeno staranje najmanj vplivala na spremembe barve pigmentiranih premazov, na obeh substratih.

Ugotovili smo tudi, da se je barva premaznim sistemom (substrat – premaz) po naravnem staranju v Ratečah in Ljubljani ter po umetnem pospešenem staranju manj spreminjala na DMDHEU modificiranem lesu kot na nemodificiranem. Plackett in sod. (1992), so ugotovili, da se je barva premazom podobno spremenila na acetiliranem premazanem lesu kot na netretiranem, vendar pa je bilo razbarvanje acetiliranega lesa manj intenzivno kot

razbarvanje nemodificiranega, kar pomeni, da je sistem »premaz – DMDHEU modificiran les« barvno bolj stabilen od sistema »premaz – acetiliran les«.

Zaključimo lahko, da največjo odpornost proti spreminjanju barve med naravnim in umetnim staranjem kažejo premazi, ki vsebujejo pigmente, medtem ko transparentni premazi izkazujejo manjšo barvno stabilnost. Manjšo spremembo barve premazov smo vedno zasledili na DMDHEU modificiranem lesu in ne na nemodificiranem lesu. To so predvideli že Xie in sod (2005) ki poročajo, da DMDHEU molekula zaščiti les pred degradacijo, ki jo povzročajo vremenski vplivi ter predvidevajo, da bi naj ta vpliv zaščite izboljšal lastnosti transparentnih premazov na modificiranem lesu. Z našimi raziskavami, pa smo njihovo predvidevanje potrdili, saj so imeli transparentni premazi vedno manjšo spremembo barve na modificiranem lesu kot na nemodificiranem.

5.4.5.2 Sprememba sijaja

Sistemi premazani z alkidnimi premazi so imeli večji sijaj kot sistemi, ki so bili premazani z akrilnimi premazi. Sijaj vseh sistemov pa se je po naravnem in umetnem pospešenem staranju spremenil, vendar sprememba sijaja ni bila odvisna od tipa substrata temveč le od vrste premaza. Najbolj se je sijaj zmanjšal vodnim akrilnim premazom, manjše spremembe pa so bile pri alkidnih premazih na osnovi organskih topil. Prav tako nismo zaznali statistično značilnih razlik med zmanjšanjem sijaja premazov glede na mesto izpostavitve (Ljubljana ali Rateče). Tudi pri umetnem pospešenem staranju na sijaj vpliva le vrsta premaza. Dawson in sod. (2004), ki so izpostavili različne premaze (alkidi in akrili) na boru naravnemu staranju v Nemčiji in Novi Zelandiji, so prav tako ugotovili, da sam substrat ni imel vpliva na spremembo sijaja. Braun in Cobranchi (1995) ter Perrin in sod. (2001) navajajo, da je sprememba sijaja posledica strukturnih in kemijskih spremembah premazov oz. veziv. Vendar pri naših raziskavah po 225 urni izpostavitvi sistemov UV sevanju sprememb v nihajnih spektrih površin, ki bi lahko nakazovale na kemijske spremembe v premazih, nismo zaznali. Predvidevamo, da je zmanjšanje sijaja posledica povečanja hrapavosti površin kar tudi poroča Lee s sodelavci (2003).

5.4.5.3 Pojav napak zaradi staranja

Po obeh postopkih staranja so se pojavile razpoke tako na DMDHEU modificiranem kot tudi na nemodificiranemu lesu. Vendar pa so bile razpoke manj opazne na DMDHEU modificiranem kot na nemodificiranemu lesu. Enako so tudi ugotovili Yusuf in sod. (1995), ki so uporabili DMDHEU modificiran les z drugim katalizatorjem. Poročajo, da so se na netretiranem lesu pojavile širše razpoke. Manjše razpoke na DMDHEU modificiranem lesu lahko pripišemo boljši dimenzijski stabilnosti.

Premaz ICP se je po obeh postopkih staranja zelo dobro obnesel na obeh substratih, saj so vsi sistemi dobili oceno 0 (luščenje, razpoke, mehurčki, plesen). Le po UPS smo pri tem premazu na DMDHEU modificiranem lesu opazili nekaj razpok.

Pol-transparenten rjav pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil je izkazoval po staranju precej slabšo kvaliteto na nemodificiranem lesu kot na DMDHEU modificiranem lesu. Zaznali smo intenzivnejše luščenje tega premaza z nemodificiranega

kot z modificiranega lesa. Hkrati smo opazili tudi obsežne razpoke, še posebej na nemodificiranem lesu. Bolje pa se je obnesel premaz na nemodificiranem lesu po umetnem pospešenem staranju, saj razpok nismo opazili, medtem ko jih film na DMDHEU modificiranem lesu imel. Po naravnem staranju v Ljubljani smo na površini tega filma na nemodificiranem lesu opazili tudi plesni.

Poltransparenten rjav pigmentiran vodni akrilni premaz je med vsemi uporabljenimi premazi po naravnem staranju izkazal najslabše lastnosti. Film se je z modificiranega lesa močno luščil, obenem pa smo tudi opazili velike razpoke in razvoj plesni. Ta premaz je izkazal precej boljše lastnosti na DMDHEU modificiranem lesu po naravnem staranju, medtem ko nismo zaznali nobenih prednosti substrata po umetnem pospešenem staranju. Najlepše se pokažejo prednosti DMDHEU modificiranega lesa med zunanjo izpostavitvijo: sistem »DMDHEU modificiran les – akrilni vodni premaz« se je med naravnim staranjem izkazal bistveno bolje kot sistem »nemodificiran les – akrilni premaz«.

Prekrivni pigmentiran bel alkidni premaz na osnovi organskih topil je po naravnem staranju in po UPS izkazoval najboljšo kvaliteto površine na DMDHEU modificiranem lesu, saj na njem nismo opazili nobenih razpok, luščenja in mehurjenja, kakor tudi ne razvoja plesni. Premaz se je dobro obnesel tudi na nemodificiran lesu, vendar smo tam opazili nekaj majhnih razpok filma, film pa se je začel tudi luščiti.

Po umetnem pospešenem staranju prekrivnega pigmentiranega belega vodnega akrilnega premaza na obeh podlagah nismo zasledili nobenih napak filma. Naravno staranje sistema substrat – premaz je povzročilo nastanek nekaj razpok filma na DMDHEU modificiranem lesu ter malo več razpok filma na nemodificiranem lesu.

Na filmu transparentnega nepigmentiranega alkidnega premaza brez fotostabilizatorjev na osnovi organskih topil smo po naravnem staranju v Ratečah in Ljubljani opazili razvoj plesni, in sicer več na nemodificiranem kot na DMDHEU modificiranem lesu. Na obeh substratih smo opazili tudi luščenje in razpoke filma, vendar je imel film spet manjše poškodbe na DMDHEU modificiranem kot na nemodificiranem lesu. Poškodbe filma, ki so nastale po UPS so bile manjše kot nastale poškodbe po naravnem staranju.

Najslabšo kvaliteto po staranju je izkazoval transparenten nepigmentiran vodni akrilni premaz brez fotostabilizatorjev na nemodificiranem lesu, medtem ko je film premaza na DMDHEU modificiranem lesu izkazoval dobro kvaliteto površine. Premaz na nemodificiranem lesu je po naravnem staranju zelo močno splesnil. Film je tudi močno razpokal in se zelo luščil od podlage. Razpoke in luščenje filma premaza smo opazili tudi na DMDHEU modificiranem lesu, vendar so bile te poškodbe precej manjše. Pri sistemu »DMDHEU modificiran les – transparenten nepigmentiran vodni akrilni premaz brez fotostabilizatorjev« se najlepše pokaže prednost modificiranega lesa med naravnim staranjem. Sam ta premaz je brez kakršnekoli zaščite pred UV obsevanjem, saj v svoji sestavi ne vsebuje pigmentov in fotostabilizatorjev, ki bi uničujočo UV obsevanje umilili. Vendar je modificiran les izboljšal kvaliteto površine sistema »DMDHEU modificiran les – transparenten nepigmentiran vodni akrilni premaz brez fotostabilizatorjev«. Izboljšano kvaliteto tega sistema lahko pripisujemo povečani dimenzijski stabilnosti modificiranega lesa, boljšem omakanju modificiranega lesa s premazom, globlji penetraciji premaza v

modificiran les ter izboljšani barvni stabilnosti modificiranega lesa v primerjavi z nemodificiranim lesom.

Film transparentnega nepigmentiranega alkidnega premaza na osnovi organskih topil z dodatkom fotostabilizatorjev je zelo dobro prenesel naravno in umetno pospešeno staranje na obeh substratih. Pojavilo se je nekaj razpok in film se je le malenkostno luščil, vendar je na splošno gledano med transparentnimi premazi po staranju imel najboljše lastnosti.

Med transparentnimi premazi pa je ohranil nepigmentiran vodni akrilni premaz s fotostabilizatorji, ki je bil nanesen na DMDHEU modificiran les, po naravnem staranju najboljšo kvaliteto površine, saj po enoletnem naravnem staranju nismo zaznali poškodb. Nekaj poškodb smo zaznali le na filmu premaza na nemodificiranem lesu. UPS pa je povzročilo, da se je ta premaz zelo močno luščil z obeh substratov ter hkrati tudi razpokal. Opazili smo tudi, da je film izkazoval boljšo kvaliteto na DMDHEU modificiranem lesu kot na nemodificiranem.

Primerjava ocen kvalitete površin po naravnem staranju v Ljubljani in Ratečah ter primerjava z umetnim pospešenim staranjem nam je torej v splošnem pokazala, da so filmi premazov, ki so bili nanсени na DMDHEU modificiran les proti staranju bolj odporni kot na nemodificiranem lesu. Filmi premazov so se na DMDHEU modificiranem lesu manj luščili, manj so razpokali, okužbe z glivami (plesnimi) so bile manj izrazite. Nekoliko večje poškodbe smo opazili na sistemih izpostavljenih v Ratečah kot v Ljubljani. To jih lahko pripišemo nižjim temperaturam v Ratečah. Creemers in sod. namreč (2002) poudarjajo, da je v začetni fazi naravnega staranja sistemov še posebej pomembna minimalna nočna temperatura. Po postopku UPS smo v primerjavi z naravno staranimi vzorci opazili obsežnejše poškodbe, ki so pa posledica priprave vzorca. Vzorci, ki so bili uporabljeni pri UPS, so bili z vseh strani zaprti z nepermeabilnim premazom (EPOLOR HB, proizvajalca COLOR), medtem ko so bili vzorci za naravno staranje odprti. Posledica tega je, da se je vlaga med UPS akumulirala v vzorcih ter povzročala nabrekanje vzorca, kar je pa povzročilo intenzivnejše poškodbe sistemov po UPS kot pri naravnem staranju, kjer je lahko vodna para izhlapevala z zadnje strani.

Kvaliteta površin sistemov po naravnem in umetnem pospešenem staranju nakazuje, da so pigmentirani premazi v primerjavi s transparentnimi premazi odpornejši kar opisujejo tudi Roux in sod. (1988). Sell in Feist (1986) poročata, da se bi lahko trajnost premazov med naravnim staranjem povečala, če bi na kakršenkoli način modificirali površino lesa in s tem povečali dimenzijsko stabilnost ter boljšo obstojnost pred UV obsevanjem. Naša najpomembnejša ugotovitev pa je ta, da se trajnost filmov premazov poveča, če so premazi nanсени na DMDHEU modificiran les. Vzrok lahko iščemo v modificiranem substratu, ki izkazuje povišano dimenzijsko stabilnost (ASE % v tangencialni smeri pribl. 27%). Prav tako je modificiran les obstojnejši oziroma barvno stabilnejši pred obsevanjem z UV svetlobo. Premazi tudi boljše omakajo ter penetrirajo v DMDHEU modificiran les kot v nemodificiran les. Hkrati izkazujejo tudi višjo oprijemnost na DMDHEU modificiranem lesu kot na nemodificiranem lesu. Torej povišana dimenzijska stabilnost substrata ter povečana interakcija med tekočim premazom in substratom nakazuje na boljšo obstojnost med naravnim staranjem, kar smo pa v našem primeru potrdili, saj so sistemi »DMDHEU

modificiran les – premazi» izkazovali precej boljše lastnosti po naravnem staranju kot sistemi »nemodificiran les – premazi«.

5.5 SKLEPI

Modifikacija lesa z DMDHEU vpliva na spremembo kemijske zgradbe lesa, kar smo lahko potrdili iz nihajnih spektrov modificiranega borovega lesa. Z elementno analizo smo dokazali, da se je koncentracija dušika in ogljika po modifikaciji lesa v modificiranem lesu spremenila, hkrati smo z metodo atomske absorpcijske spektroskopije dodatno ugotovili povišano raven magnezija v DMDHEU modificiranem lesu. S pomočjo nedestruktivne vibracijske metode smo dodatno potrdili našo hipotezo, da modifikacija lesa z DMDHEU vpliva tudi na njegove mehanske lastnosti, saj se je elastični modul DMDHEU modificiranega lesa znižal glede na elastični modul nemodificiranega lesa.

Potrdili smo že objavljene podatke o dimenzijski stabilnosti DMDHEU modificiranega lesa. Ugotovili smo tudi, da pri enakih klimatskih pogojih DMDHEU modificiran les dosega nekoliko nižjo ravnovesno vlažnost kot nemodificiran les.

Ugotovili smo, da so spremenjene lastnosti DMDHEU modificiranega lesa vplivale na interakcije s premazi v tekočem stanju, saj so vsi premazi DMDHEU modificiran les boljše omakali ter hkrati tudi vanj globlje penetrirali v primerjavi z nemodificiranim lesom. S stališča uporabnosti je to pomemben podatek, ki pove, da za uporabo na DMDHEU modificiranem lesu ne bo potrebno spreminjati sestave obstoječih komercialnih premazov. To pomeni, da so komercialni premazi primerni za uporabo z DMDHEU modificiranim lesom in ne bo potrebno razvijati premazov za te vrste modificiranega lesa.

Ugotovili smo tudi, da je bila prepustnost za vodo in vodno paro nekoliko višja pri sistemih »premaz – DMDHEU modificiran les« kot pri sistemih »premaz – nemodificiran les«. Razlika med modificiranim in nemodificiranim lesom je, da je modificiran les dimenzijsko stabilnejši v primerjavi z nemodificiranim lesom, kar pomeni manjše krčenje in nabrekanje modificiranega lesa v primerjavi z nemodificiranim lesom. Manjše krčenje in nabrekanje modificiranega lesa v primerjavi z nemodificiranim lesom, pa je vplivalo na večjo trajnost premazov po staranju na modificiranem lesu kot na nemodificiranem lesu.

Vsi v raziskavi uporabljeni premazi so imeli višjo oprijemnost na DMDHEU modificiranem lesu kot na nemodificiranem. Višja oprijemnost premazov na modificiranem lesu kot na nemodificiranem je ugodno vplivala na staranje celotnega sistema substrat – premaz, saj se je trajnost premazov na DMDHEU modificiranem lesu v primerjavi z nemodificiranim lesom povečala.

DMDHEU modificiran les je odporen pred okužbo z glivami modrivkami. Prav tako so bili pred obarvanjem z glivami modrivkami odporni tudi premazi na DMDHEU modificiranem lesu. Ugotovili smo tudi, da se s staranjem sistemov ogroženost premazanega nemodificiranega lesa pred obarvanjem z glivami modrivkami povečuje, medtem ko premazi na DMDHEU modificiranem lesu tudi po staranju še vedno izkazujejo dobro odpornost pred glivami modrivkami. Dodatno smo tudi ugotovili, da so sistemi s transparentnimi premazi bolj podvrženi obarvanju z glivami modrivkami kot pigmentirani

sistemi ter prav tako, da so glive modrivke bolj obarvale les z vodnimi akrilnimi premazi kot sisteme z alkidnimi premazi na osnovi organskih topil.

Sistemi so po staranju manj spremenili barvo, če so bili premazi naneseni na DMDHEU modificiran les. Ugotovili smo tudi, da so bile poškodbe filmov premazov po staranju precej manjše na DMDHEU modificiranem kot na nemodificiranem lesu. Prav tako je bila oprijemnost premazov po staranju na DMDHEU modificiran lesu precej večja kot na nemodificiranem lesu. Tako lahko sklepamo, da se trajnost premazov na DMDHEU modificiranem lesu podaljša.

Naše raziskave so pokazale, da ima DMDHEU modificiran les za uporabo na prostem boljše lastnosti kot nemodificiran les. Prav tako vsi naši rezultati kažejo na daljšo trajnost površinskih premazov na modificiranem lesu. Premazi tudi boljše omakajo ter penetrirajo v DMDHEU modificiran les kot v nemodificiran les. Hkrati izkazujejo tudi višjo oprijemnost na DMDHEU modificiranem lesu kot na nemodificiranem lesu. Torej povišana dimenzijska stabilnost substrata ter povečana interakcija med premazom v tekočem stanju in substratom nakazuje na boljšo obstojnost med naravnim staranjem. Posledica vsega je, da bodo lahko daljši intervali med obnavljanjem premazov na modificiranem lesu v primerjavi obnove premazov na nemodificiranem lesu, kar bo naredilo DMDHEU modificiran les konkurenčnejši z drugimi materiali.

6 POVZETEK

Les je kot naravno razgradljiv material konstantno izpostavljen degradacijskim procesom, abiotske in biotske narave. Stopnja degradacije je odvisna od okolja, kjer se ta material uporablja. Trajnost lesa na prostem lahko povečamo, če ga dimenzijsko stabiliziramo oziroma zmanjšamo njegovo krčenje in nabrekanje. Ena izmed snovi za povečanje dimenzijske stabilnosti lesa je vodotopna smola 1,3-bis(hidroksimetil)-4,5-dihidroksi-2-imidazolidinon, bolj znana kot dimetilol-dihidroksietilenurea (DMDHEU), s katero les modificiramo. Z DMDHEU modificiran les je dokaj nov material. Nekatere njegove lastnosti so že bile raziskane, medtem ko je precej lastnosti o DMDHEU lesu še potrebno proučiti.

Za zaščito lesa pred abiotskimi dejavniki razkroja se v uporabi na prostem uporabljajo površinski premazi. Le-ti imajo poleg zaščitne tudi dekorativno funkcijo. Pričakujemo lahko, da bo odpornost DMDHEU modificiranega lesa, ki ga dodatno zaščitimo s površinskimi premazi, drugačna. Z drugimi besedami, premazi na dimenzijsko stabilizirani podlagi – DMDHEU modificiran les so trajnejši in so lahko intervali obnavljanja daljši.

Z namenom čim boljše preučiti kompatibilnost premazov z DMDHEU modificiranim lesom smo v raziskavi uporabili devet različnih premazov in sicer:

- ICP (Internal Comparison Product alkyd stain) (SIST EN 927-3),
- poltransparenten rjav pigmentiran alkidni premaz,
- poltransparenten rjav pigmentiran akrilni premaz,
- prekrivni pigmentiran bel alkidni premaz,
- prekrivni pigmentiran bel akrilni premaz,
- transparenten nepigmentiran alkidni premaz brez fotostabilizatorjev,
- transparenten nepigmentiran akrilni premaz brez fotostabilizatorjev,
- transparenten nepigmentiran alkidni premaz s fotostabilizatorji in
- transparenten nepigmentiran akrilni premaz s fotostabilizatorji.

Temo disertacije smo razdelili v štiri sklope in sicer:

- proučevanje lastnosti premazov v tekočem stanju za zunanjo uporabo in lastnosti DMDHEU modificiranega lesa rdečega bora (*Pinus sylvestris* L.),
- študij lastnosti sistema [DMDHEU modificiran les rdečega bora – površinski premaz v tekočem stanju],
- preiskave lastnosti sistema [DMDHEU modificiran les rdečega bora – utrjen površinski premaz]
- ugotavljanje odpornosti sistema [DMDHEU modificiran les rdečega bora – površinski premaz] proti naravnemu in umetno pospešenemu staranju.

Ugotovili smo, da DMDHEU modificiran les izkazuje 0,8 % do 1,3 % nižjo ravnovesno vlažnost kot nemodificiran les. Prav tako je DMDHEU modificiran les dimenzijsko stabilnejši za približno 27 %, kar je veliko manj kot jo navajajo v literaturi (do 60 %). Z elementno analizo smo določili vsebnost dušika v modificiranem lesu (2,1 %; v nemodificiran lesu je vsebnost dušika pod mejo detekcije aparata) ter z atomsko absorpcijsko spektroskopijo koncentracijo magnezija v vodi, s katero smo izpirali DMDHEU modificiran les. Le-ta je bila 6,8 krat višja kot v vodi, s katero smo izpirali

nemodificiran les. Iz nihajnih spektrov smo ugotovili, da obdelava lesa z DMDHEU vpliva na spremembo kemijske zgradbe lesa oz. z drugimi besedami povedano, da ga DMDHEU modificira. Z vibracijsko nedestruktivno metodo smo dokazali, da so se mehanske lastnosti DMDHEU modificiranega lesa spremenile oziroma da je elastični modul modificiranega lesa manjši od modula nemodificiranega lesa, kar kaže na to, da je z DMDHEU potekla kemijska modifikacija lesa.

Vsi uporabljeni premazi so boljše omakali DMDHEU modificiran kot nemodificiran les. Prav tako so premazi v DMDHEU modificiran les globlje penetrirali kot v nemodificirano podlago in so posledično izkazovali višjo mokro oprijemnost. Med premazi so na obeh substratih boljše omakanje, globljo penetracijo ter boljšo mokro oprijemnost izkazali alkidni premazi v primerjavi z akrilnimi.

Večjo permeabilnost so imeli sistemi s premazi, nanesenimi na DMDHEU modificiran les. Višjo permeabilnost sistemov na modificiranem lesu kot na nemodificiranem lesu, lahko pripisujemo zreagiranim in nezreagiranim molekulam DMDHEU z lesnimi polimeri ter katalizatorju, ki so prisotni v modificiranem lesu. DMDHEU molekula ima štiri proste hidroksilne skupine, medtem ko vezana na lesne polimere med nič do tri. Na hidroksilne skupine molekule DMDHEU pa se lahko veže voda. Dodatno pa higroskopsnost in posledično tudi permeabilnost poveča še katalizator. Prav tako so višjo permeabilnost za vodo in vodno paro v primerjavi z alkidnimi lazurami izkazovali akrilni premazi, še posebej transparentni.

DMDHEU modificiran les v kombinaciji s premazi je odporen proti obarvanju z glivami modrivkami, medtem ko so nemodificiran les in premazi na njem na modrenje neodporni. Še posebej se okužba nemodificiranega lesa z glivami modrivkami poveča po staranju, medtem ko DMDHEU modificiran les in premazi na njem tudi po staranju še vedno izkazujejo odlično odpornost pred modrenjem.

Po naravnem in umetnem pospešenem staranju so barvo manj spremenili sistemi, ki so kot substrat vsebovali DMDHEU modificiran les. Najmanj so spremenili barvo pigmentirani premazi, medtem ko smo zasledili večje spremembe barve pri transparentnih premazih. Poškodbe (luščenje, razpoke, mehurjenje, plesni) so bile precej bolj izrazite na nemodificiranem lesu kot na DMDHEU modificiranem lesu.

DMDHEU modificiran les ima velike potencialne za uporabo v eksterierju. Vse proučevane lastnosti so se pri DMDHEU modificiranem lesu glede na lastnosti nemodificiranega lesa izboljšale. Tudi premazi na DMDHEU modificiranem lesu izkazujejo precej boljše lastnosti kot na nemodificiranem lesu. Sklepamo, da se bodo intervali obnavljanja lazur na modificiranem lesu podaljšali, kar pomeni večje konkurenčne možnosti pred nemodificiranem lesu ter pred drugimi materiali, ki jih uporabljamo na prostem (npr. plastika za stavbno ali vrtno pohištvo).

7 SUMMARY

Wood is a natural material that is exposed to abiotic and biotic degradation processes. Degree of wood degradation depends on exposure conditions. Durability of wood can be increased, if we make it more dimensionally stable. One possibility to do so, is wood modification. Among chemical modification processes, modification with a water-soluble resin 1,3-bis(hydroxymethyl)-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinone, usually known as dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) has also been reported. DMDHEU modified wood is a new material. Some of its properties have already been investigated, but many other properties still have to be examined.

For protection of wood, which is exposed outdoors, surface coatings are usually applied. They have a decorative and protective function. It is expected that durability of DMDHEU wood may be further increased by surface finishing or with the other words, surface coatings on DMDHEU modified wood perform better and maintenance intervals may be prolonged.

In this thesis we studied compatibility between surface coatings and DMDHEU modified wood. We tested nine different coatings and these were:

- ICP (Internal Comparison Product alkyd stain) (SIST EN 927-3, 2000),
- semi-transparent brown pigmented medium build alkyd solventborne stain;
- commercially obtained, semi-transparent brown pigmented medium build acrylic waterborne stain;
- commercially obtained, opaque white pigmented medium build alkyd solventborne paint;
- commercially obtained, opaque white pigmented medium build acrylic waterborne paint;
- commercially obtained, transparent non-pigmented medium build alkyd solventborne stain (without UV filters or absorbers),
- transparent non-pigmented medium build acrylic waterborne stain (without UV filters or absorbers),
- transparent non-pigmented medium build alkyd solventborne stain (with UV filters or absorbers) and
- transparent non-pigmented medium build acrylic waterborne stain (with UV filters or absorbers).

Our research was divided into four topics:

- study of properties of liquid coatings for exterior use and study of properties of DMDHEU modified wood,
- study of the systems DMDHEU modified wood – liquid coatings,
- study of the systems DMDHEU modified wood – dried coatings
- determination of resistance of the systems DMDHEU modified wood – dried coatings against natural and artificial weathering.

We stated that the DMDHEU modified wood exhibited between 0,8 % to 1,3 % lower equilibrium moisture content than unmodified wood. We proved that it is dimensionally stable (anti shrink efficiency, ASE was 27%), but not so much, as reported in the literature

(up to 60 %). Elemental analysis of DMDHEU modified wood exhibited 2.1 % content of nitrogen, in contrast to undetected nitrogen in unmodified wood (it was below the detection limit). With the atomic absorption spectroscopy we defined concentration of Mg in the leachate of modified wood, which was 6.8 times than in the leachate from unmodified wood. FTIR spectra of DMDHEU modified wood clearly showed that during modification chemical reaction between DMDHEU and wood components occurred. Chemical reaction with wood components was additionally proven by the modulus of elasticity determination with the vibration non-destructive method. Modulus of elasticity of modified wood was lower than that of unmodified wood.

Wetting of DMDHEU modified wood with all coatings was better than wetting of unmodified wood. Penetration depth into the modified substrate was higher. Consequently, the dried coatings on DMDHEU modified wood exhibited increased adhesion. Another conclusion of our research is also that alkyd coatings show wetting, penetration depth and wet adhesion than the acrylic ones on both substrates.

Water vapour permeability of the systems DMDHEU modified wood – coatings was higher than in the case of coatings on unmodified substrate. We believe that higher permeability of modified and coated modified wood originates in additional three (to zero) unreacted free hydroxyl groups per one molecule of DMDHEU in modified wood and in increased higroscopicity due to remainings of the catalyst, $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. The higher permeability exhibited also the acrylic coatings, especially the transparent ones, compared to the permeability of the alkyd stains.

DMDHEU modified wood is resistant against blue stain. The same conclusion could be drawn for the systems modified wood – coatings, also after natural and artificial accelerated ageing.

After natural and artificial weathering the change of colour was lower for the coatings which on modified wood than on unmodified wood. The lowest change of colour was found for pigmented coatings; in the meantime transparent coatings exhibited higher change of colour. On the systems modified wood – coatings, after artificial and natural weathering, there was less cracking, flaking, lower change of colour and gloss, and better adhesion of coatings than on non-modified wood. .

DMDHEU modified wood has a great potential to be used in exterior. All studied properties of DMDHEU modified wood were better with regard to unmodified wood. Coatings on DMDHEU modified wood exhibited enhanced performance. We can conclude, that longer maintenance intervals of coatings will on DMDHEU modified wood be needed This brings up to the conclusion, that DMDHEU modified wood is a competitive material to some other non-wooden materials which are used outdoors, such as synthetic polymers or concrete.

8 VIRI

- Ahlstrand O. 1999. Ikea specification IOS-MAT-0043.
- 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
- Alić O. 1997. Površinska obrada drveta. Sarajevo, Mašinski fakultat Sarajevo: 284 str.
- Altana Chemie. 2006. Color.
http://www.bykgardner.com/index.php?content=/englisch/color_systems.php&service=englisch/service.php (15. feb. 2006)
- Ambrosi P., Offredi P. 1996. The painter's manual. Milan, Hb Pi.erre editrice: 209 str.
- Anonymous. 1998. Statgraphics Plus. Standard edition, version 4.0. The software package manual. Manugistics. Inc., Rockville, USA.
- ARSO, 2005. Meteorološki podatki (14.4.2004 – 13.4.2005). Arhiv Urada za meteorologijo, Ljubljana
- Ashaari Z., Barnes H.M., Vasishth R.C., Nicholas D.D., Lyon D.E. 1990. Effect of Aques on Polymer Treatments on Wood Properties. Part I: Treatability and Dimensional Stability. The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 80-3610
- ASTM D 2244-93. Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates. 1993: 4 str.
- Baker M., Reyden D., Ravenel N. 1989. FTIR Analysis of Coated Papers. V: Book and Paper Specialty session of the Annual Meeting of the American Institute for Conservation of Art and Historic Artifacts, Cincinnati, June, 1989.
<http://aic.stanford.edu/sg/bpg/annual/v08/bp08-01.html> (17. mar. 2006)
- Banks W.B. 1981. Addressing the Problem of Non-Steady Liquid Flow in Wood. *Wood Science and Technology*, 15: 171-177
- Bardage S.L., Bjurman J. 1998. Adhesion of Waterborne Paints to Wood. *Journal of Coatings Technology*, 70, 878: 39-47
- Beesley J., Creffield J.W., Saunders I.W. 1983. An Australian test for decay in painted timbers exposed to the weather. *Forest Product Journal*, 33, 5: 57-63
- Bengtsson C., Jermer J., Brem F. 2002. Bending strenght of heat-treated spruce and pine timber. International Research Group on Wood Preservation, Document no. IRG/WP 02-40242
- Berovič M. 1995. Tekočine in raztopine II. www2.arnes.si/~ljdrs1/kemija2.doc (21. dec. 2005)
- BioSite. 2006. <http://www.biosite.dk/leksikon/imidazol.htm> (06. jan. 2006)
- Bjurman J. 1992. The protective effect of 23 paint systems on wood against attack by decay fungi. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 50: 201-206
- Bjurman J., Herder C. 1992. Susceptibility of painted wood to discolouring fungi – influence of binder, solvent and surfactant. International Research Group on Wood preservative, Doc. No IRG\WP\3714
- Bogner A. 1990. Modification of wood surface for the purpose of a better gluing. *Drvna industrija*, 41, 5-6: 85-9.
- Bolker N.I., Somerville N.G. 1963. Infrared spectroscopy of lignins. Part II. Lignins in unbleached pulp. *Pulp and paper Canada*, 4, 4: 187-193

- Bottcher P. 1975. Zum Verhalten unterschiedlich feuchtedurchlassiger Anstriche auf einigen einheimischen Holzarten bei natürlicher Bewitterung. Holz als Roh- und Werkstoff, 33: 116-120
- Braun J.H., Cobranchi D.P. 1995. Durability and gloss. Journal of Coatings Technology, 67, 851: 55-62
- Brock T., Groteklaes M., Mischke P. 2000. European Coatings Handbook. Hannover, Vincentz Verlag: 410 str
- Bulian F., Magagnoli C., Tirelli P. 2004. The Effects of Ageing on Mechanical and Spectroscopic Properties of Free Films of Exterior Wood Varnishes. Developments for a sustainable future : 25-27 October 2004 Hague, Netherlands : Congress papers. Hague; Teddington: Paint research association, cop. 2004, str. 1-12 (Paper 27)
- Cameron C. 2002. UV Curing and Light Stabilizer Advances Can Help Drive Automotive Profits.
http://www.pcimag.com/pci/cda/articleinformation/features/bnp__features__item/0,1846,25119,00.html (11. jun. 2003)
- Capanescu C., Corneliu C. 2002. UV Inhibitors in Polyester Gelcoats.
http://www.pcimag.com/pci/cda/articleinformation/features/bnp__features__item/0,1846,83508,00.html (11. jun. 2003)
- Chang S.T., Chang H.T. 2001. Comparison of the photostability of esterified wood. Polymer Degradation and Stability, 71, 2: 261-266
- Collet B.M. 1972. A review of surface and interfacial adhesion and interfacial adhesion in wood science and related fields. Wood Science and Technology, 6: 1-42
- Colom X., Carrillo F., Nogués F., Garriga P. 2003. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. Polymer Degradation and Stability, 80, 3: 543-549
- 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
- Côté W.A. 1983. Wood as substrate for coatings. Journal of Coatings Technology, 55, 699: 25-35
- Crang R.E., Pechak D. 1979. Growth Of *Aureobasidium pullulans* On Artificially Weathered Paint Films. Journal of Coatings Technology, 51, 655: 33-36
- 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. 2004. A Comparative Weathering Study on Pine Species in Germany and New Zealand. Developments for a sustainable future : 25-27 October 2004 Hague, Netherlands : Congress papers. Hague; Teddington: Paint research association, cop. 2004, str. 1-15 (Paper 31)
- 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., Militz H. 1998. Wet adhesion measurements of wood coatings. Holz als Roh- und Werkstoff, 56: 306

- De Meijer M., Thurich K., Militz H. 1998. Comparative Study on Penetration Characteristics of Modern Wood Coatings. *Wood Science and Technology*, 32: 347-365.
- 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., 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
- De Meijer M., Militz H. 2000a. Wet adhesion of low-VOC coatings on wood. A quantitative analysis. *Progress in Organic Coatings*, 38: 223-240
- De Meijer M., Militz H. 2000b. Moisture transport in coated wood. Part 2. Influence of coating type, film thickness, wood species, temperature and moisture gradient on kinetics of sorption and dimensional change. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 58: 467-475
- De Meijer M. 2002. Mechanisms of Failure in Exterior Wood Coatings. V: *Woodcoatings foundations for the future* : 28-30 October 2002 Hague, Netherlands : Conference papers. Hague; Teddington: Paint research association, 2002.
- De Meijer M., Nienhuis J. Measurement of Hygrothermal Stress in Exterior Wood Coatings. Copenhagen: COST E-18, feb. 2004
- De Meijer M. 2004. Wood Coating Interaction (State of the Art through COST E 18). V: *Fourth International Woodcoatings Congress. Woodcoatings. Developments for a Sustainable Future*: 25-27 October 2004, Hague, Netherlands, Congress papers. Hague; Teddington: Paint research association, 2004
- Derbyshire H., Miller E.R. 1982. The Photodegradation of Wood During Solar Irradiation. Part I: Effects on the Structural Integrity of Thin Wood Strips. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 39: 341-350
- DIN 53 211. Lacke, Anstrichstoffe und ähnliche Beschichtungsstoffe – Bestimmung der Auslaufzeit mit dem DIN-Becher. 1987: 5 str.
- 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. 2003. Influence of Coating System Composition on Moisture Dynamic Performance of Coated Wood. *Journal of Coatings Technology*, 75, 938: 27-37
- EN 2409 (1994). Paints and varnishes – Cross cut-test (ISO 2409: 1992)
- EN 24624 (1997). Paints and varnishes – Pull-off test (ISO 4624: 1978)
- Faoro G. 2001. UV Protection and Coatings for Plastics in the Automobile Industry. Fourth International Coatings for Plastics Symposium, Troy, MI. <http://www.pcimag.com> (6. jun 2003)
- 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 RM (ur.) Washington, DC, American Chemical Society: 401 - 451
- Feist W.C. 1988. Role of pigment concentration in the weathering of semitransparent stains. *Forest product Journals*, 38, 2: 41-44

- George B., Suttie E., Merlin A., Deglise X. 2005. Photodegradation and photostabilisation of wood – the state of the art. *Polymer Degradation and Stability*, 88: 268-274
- Gindl M., Sinn G., Gindl W., Reiterer A., Tschegg S. 2001. A comparisons of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 181: 279-287
- 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
- Graystone J. 1998. Moisture Transport Trough 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: 1998
- Grelier S., Castellan A., Kamden D.P. 2000. Photoprotection of cooper-amine treated pine. *Wood and Fibre Science*, 32, 4: 196-202
- Gunde K.M. 2001. Svetloba in barve – Fizikalni vidik. V: Interdisciplinarnost Barve. I. Del V znanosti, Maribor, 2001. Jeler S., Kumar M. (ur.). Ljubljana, Tiskarna Pleško: 13-57
- Harrick 2006. Video meridianTM.
http://www.harricksci.com/accessories/H_videomeridiandiamondATR.cfm (17.mar. 2006)
- Harrington K.J., Higgins H.G., Michell A.J. 1964. Infra red spectra of Eucalyptus regnans F. Muell. and Pinus radiata D.Dan. *Holzforschung*, 18, 2: 108-113
- Hatcher H., Tocher A., Matthey J. 2001. The Role of High-Performance Inorganic Pigments in Surface Coatings.
<http://www.pcimag.com/pci/cda/articleinformation/coverstory/bnpcoverstoryitem/0,1848,72881,00.html> (6.jun.2003)
- Herczeg A. 1965. Wettability of wood. *Forest Product Journal*, 15(11): 63-74
- 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.
- Hora G., Hennecke S. Measuring. 2004. Wet Adhesion of Wood Coatings by Pull-off Test. Developments for a sustainable future : 25-27 October 2004 Hague, Netherlands : congress papers. Hague; Teddington: Paint research association, cop. 2004, str. 1-10 (Paper 11)
- Institut für Fenstertechnik e.V. 1999. R9 Nasshaftung. In: VFF Merkblatt HO.03. Anforderungen an Beschichtungs-systeme von Holzfenster und Hausturen. Frankfurt March 1999. VFF, 51-53
- 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.
- Katović D., Soljačić I. 1983: Formaldehid – toksičnost i primjena u tekstilnoj industriji. *Tekstil*, 32, 4: 225-234
- Ko S.W.L., Hyun W.K., Young H. 1983. One-bath wet-fixation finished in mixed acid catalyst. *Journal of the Korean Society of Textile Engineers and Chemist*, 20, 6: 461-470
- Košmelj K. 2001. Uporabna statistika. Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 249 str.
- Kotnik D. 1990. Površinska obdelava v izdelavi pohištva. Ljubljana, Lesarska založba: 333 str.
- Krause A., Jones D., Van der Zee M., Holger M. 2003. Interlace Treatment – Wood Modification with N-Methylol Compounds. V: *Proceedings of The First European Conference on Wood Modification. European Thematic Network for Wood Modification*, Ghent, 3-4 apr. 2003. Van Acker J., Hill C. (ur.). Ghent, Ghent University: 317-327.
- Krause A., Hof C., Militz H. 2004. Novel wood modification for window and cladding products. The International Research Group on Wood Preservation, Ljubljana, IRG documents: IRG/WP 04-40285, 19 str.
- Kričej B. 1974. Umetno pospešeno staranje lazurnih in impregnacijskih premazov. *Les*, 28, (9-10): 179-184.
- Kropf F.W., Sell J., Feist W.C. 1994. Comparative weathering tests of North American and European exterior wood finishes. *Forest Product Journal*, 44,10: 33-41
- Lee B.H., Kim H.J., Lee J.J., Jung H.S. 2003. Effects of weathering on coatings for exterior wooden panels. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 9, 3: 328-335
- Liang C. Y., Basset K.H., McGinnes E.A., Marchessault R.H. 1960. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. Vii Thin wood sections. *Tappi*, 43, 13: 1017-1024
- Liptáková E., Kúdela J. 1994. Analysis of the wetting process. *Holzforschung*, 48: 139-144
- Liptáková E., Kúdela J., Bastl Z., Spirovova I. 1995. Influence of Mechanical Surface Treatment of Wood on the Wetting Process. *Holzforschung*, 49: 369-375
- Liptáková E., Kúdela J., Sarvaš J. 2000. Study of the system Wood – Coating Material. I. Wood – Liquid Coating Material. *Holzforschung*, 54: 189-196
- Liptáková E., Kúdela J. 2002. Study of the system wood – coating material. Part 2. Wood – Solid Coating Material. *Holzforschung*, 56, 547-557
- 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
- Mahlberg R., Paajane L., Nurmi A., Kivisto A., Koskela K., Rowell R.M. 2001. Effect of chemical modification of wood on the mechanical and adhesion properties of wood fiber/polypropylene fiber and polypropylene/veneer composites. *Holz asl Roh- und Werkstoff* 59: 319-326
- Mantanis G.I., Young R.A. 1997. Wetting of wood. *Wood Science and Technology*, 32: 339-353

- Michell A.J., Wetson A.J., Higgins H.G. 1965. An infrared spectroscopic study of delignification of *Eucalyptus regnans*. Tappi, 48, 6: 520-532
- Michell A.J. 1989. Second derivate FTIR spectra of woods. V: Wood and cellulosic Chemistry. D.N.S. Hon (ur.), N. Shiraishi (ur.) New York, Marcel Dekker, Inc.: 3-395
- Militz H., Beckers E.P.J., Homan W.J. 1997. Modification of solid wood: research and practical potential. The Interantional Research Group on Wood Preservation. Doc. No IRG/WP/40098
- Militz H. 1993. Treatment of timber with water soluble dimethylol resins to improve their dimensional stability and durability. Wood Science and Technology 27: 347-355
- Militz H. 2002. Thermal treatment of wood: European Processes and their background. International Research Group on Wood preservation, Document no. IRG/WP 02-40241
- Muršič M. 1991. Osnove tehniške mehanike: 3, Dinamika. Ljubljana, Akademsko založba: 294 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.
- 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
- Osram. 2002. Die Spezialstrahlen.
<http://catalog.myosram.com/zb2b/b2b/start.do?browsername=mozilla%2F4.0%2520%2528compatible%253B%2520msie%25206.0%253B%2520windows%2520nt%25205.0%2529&browsermajor=4&browserminor=4> (13.feb.2002).
- Pandey S.N. 1982. Resin finishing of polynosic/cotton blended fabric by polyset process. Cellulose Chemistry and Technology, 16, 5: 491-502
- Pascal H., Wolfgang P., Rogez D. 2003. A new innovative stabilization method for the protection of natural wood. Progress in Organic Coatings, 48: 297-309
- Perrin F.X., Irigoyen M., Aragon E., Vernet J.L. 2000. Artificial aging of acrylurethane and alkyd paints: a micro-ATR spectroscopic study. Polymer Degradation and Stability, 70: 469-475
- Perrin F.X., Irigoyen M., Aragon E., Vernet J.L. 2001. Evaluation of accelerated weathering tests for three paint systems: a comparative study of their aging behaviour. Polymer Degradation and Stability, 72,1: 115-124
- Petersen H. 1985. Identification of "Free Formaldehyde" in Finishes and Finishing Liquors, and on Sensitized or Finished Fabrics. Melliand Textilberichte, Sept., 756-768
- Piense M. 2004, Effect of Stresses in Coatings. Copenhagen: COST E-18, feb. 2004
- Plackett D.V., Dunningham E.A., Singh A.P. 1992. Weathering of chemically modified wood. Accelerated weathering of acetylated radiata pine. Holz als Roh- und Werkstoff, 50: 135-140

- Planinšek O. 1999. Določanje proste površinske energije trdnim snovem z metodo močenja in z inverzno plinsko kromatografijo. Doktorska disertacija. Ljubljana, Fakulteta za farmacijo: 121 str.
- Pospíšil J., Nešpurek S. 2000. Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance. *Progres in Polymer Science*, 25: 1261-1335
- prEN 927-6. Paints and varnishes – Coating materials and coating systems for exterior wood – Part 6: Exposure of wood coatings to artificial weathering using fluorescent UV and water. 2002: 17 str.
- 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
- Richter K., Feist W.C., Knaebe M.T. 1995. The effect of surface roughness on the performance of finishes. Part 1, Roughness characterisation and stain performance. *Forest Product Journal*, 45, 7/8: 91-97
- 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., Acker J. van, 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
- Rijckaert V., Stevens M., Van Acker J. 2001. Effect of some formulation parameters on the penetration and adhesion of water-borne primers into wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 59, 344-350
- 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
- Rogez D 2002. Color Stabilization of Wood and Durability Improvement of Wood Coatings: A New UV Light-Protection Concept for Indoor and Outdoor Applications. *Industry Manager Wood Coatings*.
- 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
- Rowell R.M., Lichtenberg R.S., Larsson P. 1993. Stability of acetylated wood to environmental changes. *Wood and Fiber Science*, 25, 4: 359-364
- Sarkanen K.V., Cheang H.M., Ericsson B. 1967. Species variation in lignins. I. Infrared spectra of Guaiacyl and Syringgyl models. *Tappi*, 20, 8: 572-575
- Scheffer T.C. 1971. A Climate Index for Estimating Potential for Decay in Wood Structures Above Ground. *Forest Product Journal*, 21: 25-31
- 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. Measurements 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: 89-94

- Sell J. 1985. Physikalische Vorgänge in Wetterbeanspruchten Holzbauteilen Fensterrahmen. Holz als Roh- und Werkstoff, 43: 259-267
- Shabana A.A. 1995. Theory of Vibration. An Introduction – Second Edition. Springer-Verlag, New York: 342 str.
- Sharp P.R., Dickinson D.J. 1992. Blue stain in service on wood surface coatings. Part 2 – The ability of *Aureobasidium pullulans* to penetrate wood surface coatings. International Research Group on Wood Preservative. Doc. No IRG/WP/1557
- 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
- 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
- SIST EN 152. Test methods for wood preservatives; Laboratory method for determining the protective effectiveness of a preservative treatment against blue stain in service. Part 2: Application by methods other than brushing. 1988: 37 str.
- SIST EN 24624. Paints and varnishes – Pull-off test (ISO 4624: 1978). 1997: 11 str.
- SIST EN 84. Wood preservatives; Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing; Leaching procedure. 1996: 7 str.
- SIST EN 927-3. Paints and varnishes – Coating materials and coating systems for exterior wood – Part 3: Natural weathering test. 2001: 21 str.
- SIST EN 927-4. Paints and varnishes – Coating materials and coating systems for exterior wood – Part 4: Assessment of the water-vapour permeability. 2000: 9 str.
- SIST EN 927-5. Paints and varnishes – Coating materials and coating systems for exterior wood – Part 5: Assessment of the liquid water permeability. 2000: 6 str.
- SIST EN ISO 2808. Barve in laki - Ugotavljanje debeline plasti. 1999. (ISO 2808:1997). Paints and varnishes - Determination of film thickness (ISO 2808:1997). 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 2819. Barve in laki – Določevanje sijaja neefektivnih premaznih sredstev. 1999:
- SIST EN ISO 3251. Paints, varnishes and plastics - Determination of non-volatile-matter content. 1997: 13 str.
- SIST ENV 927-2. Paints and varnishes – Coating materials and coating systems for exterior wood – Part 2: Performance specification. 2000: 12 str.
- Smulski S., Cote W.A. 1984. Penetration of wood by a waterborne alkyd resin. Wood Science and Technology, 18, 1: 59-75
- Soljačić I., Katović D. 1992. Obrada protiv gužvanja celuloznih materiala i problematika formaldehida. Tekstil, 41: 545-554
- Spolek G.A. in Plumb O.A. 1981. Capillary pressure in softwoods. Wood Science and Technology, 18: 189-199
- Sudiyani Y., Tsujiyama S., Imamura Y., Takahashi M., Minato K., Kajita H. 1999. Chemical characteristics of surfaces of hardwood and softwood deteriorated by weathering. Journal of Wood Science, 45: 348-353
- Sundell P., De Meijer M., Militz H. 2000. Preventing Light Induced Degradation of Wood by Acetylation: A Study on Lignin and Lignin Model Compounds. 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
- 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 s.
- Thay P.D., Evans P.D. 1998. The adhesion of an acrylic primer to weathered radiata pine surfaces. Wood and Fiber Science, 30, 2: 198-204
- Tomazic M., Kricej B., Pavlic M., Petric M., Krause A., Militz H. 2004. Interactions of Exterior Finishes with DMDHEU Treated Pine Wood. Developments for a sustainable future : 25-27 October 2004 Hague, Netherlands : Congress papers. Hague; Teddington: Paint research association, cop. 2004, str. 1-10 (Paper 11)
- Tomažič M., Gérardin P., Knehtl B., Krause A., Militz H., Pétrissans M., Rapp A., Welzbacher C., Petrič M. 2005. Wettability of water borne coatings on chemically and thermally modified pine wood. Poslan v Holzforschung, v obdelavi (osebni vir, feb. 2006)
- Valet A. 1997. Light Stabilizers for Paints. Hannover, Vincentz Verlag: 144 str.
- 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 Acker J., Stevens M., Nys M. 1992. Comparative study of blue stain of various types of wood stains after artificial and natural weathering. International Research Group on Wood Preservation Doc. No IRG/WP/ 2411, 12 str.
- Van Acker J.,Klaassen R., Militz H. Stevens M.. 1997. The development of blue stain in service in sapwood of European softwood species. International Research Group on Wood Preservation Doc. No IRG/WP/ 10236, 7 str.
- Van der Zee M.E., Beckers E.P.J., Militz H. 1998. Influence of concentration, catalyst, and temperature on dimensional stability of DMDHEU modified scots pine. The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 98-4011
- Vidlov C.L. 1989. Biological Degradation Resistance of Pine Wood Treated with Dimethylol Compounds. The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 89 – 3528
- Voncina B., Bezek D., Majcen le Marechal A. 2002. Eco-friendly durable press finishing of textile interlinings. Fibres Text. East. Eur., Jul.-Sep. 10, 3: 68-71
- 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
- Williams R.S., Plantiga P.L., Feist W.C. 1990. Photodegradation of wood affects paint adhesion. Forest Product Journal, 40, 1: 45 - 49
- Xie Y., Krause A., Mai C., Militz H., Richter K., Urban K., Evans P.D. 2005. Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea. Polymer Degradation and Stability, 89: 189 - 199

- Yalinkilic M.K., Gezer E.D., Takahashi M., Demirci Z., Ilhan R., Imamura Y. 1999. Boron addition to non- or low- Formaldehyde cross-linking reagents to enhance biological resistance and dimensional stability of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57: 351-357
- Yasuda R., Minato K. 1994. Chemical modification of wood by non-formaldehyde cross-linking reagents - Part 1. Improvement of dimensional stability and acoustic properties. *Wood Science and Technology*, 28 (2): 101-110
- Yasuda R., Minato K., Norimoto M. 1994. Chemical modification of wood by non-formaldehyde cross-linking reagents - Part 2. Moisture absorption and creep properties. *Wood Science and Technology*, 28, 3: 209-218
- Yasuda R., Minato K., Norimoto M. 1995. Moisture Absorption Thermodynamics of Chemically Modified Wood. *Holzforschung*, 49: 548-554
- Yusuf S., Imamura Y., Takahashi M., Minato K. 1994. Biological resistance of aldehyde treated wood. The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 94-40018
- Yusuf S., Imamura Y., Takahashi M., Minato K. 1995. Weathering Properties of Chemically Modified Wood with Some Cross-Linking Agents and Its Decay Resistance after Weathering. *Mokuzai Gakkaishi*, 41, 8: 785-793
- Zabel R.A., Morrell J.J. 1992. *Wood Microbiology. Decay and Its Prevention*. London, Academic Press, INC.:
- Zhang H.J., Gardner D.J., Wang J.Z., Shi Q. 1997. Surface tension, adhesive wettability, and bondability of artificially weathered CCA treated southern pine. *Forest product Journal*, 47, 10: 69-72
- Zydex. 2002. http://www.zydexindustries.com/msds_zycofor_wf.htm (16. okt. 2002)

ZAHVALA

Zahvalil bi se mentorju prof. dr. Marku Petriču, ki me je na vsej moji poti vzpodbujal ter mi dajal nasvete in pomoč pri nastajanju tega dela. Prav tako bi se zahvalil tudi prof. dr. Francu Pohlevnu za obilo nasvetov ter profesorici dr. Vlatki Jirouš-Rajkovič za opravljeno recenzijsko delo.

Velika zahvala gre tudi sodelavcema s Katedre za pohištvo Matjažu Pavliču in Borutu Kričanju, ki sta mi pomagala v težkih situacijah.

Zahvala gre tudi prof. dr. Bojanu Bučarju in dr. Mihi Humarju za pomoč pri opravljanju poskusov.

Zahvalil bi se tudi dr. Holgerju Militzu za opravljeno modifikacijo lesa na Inštitutu v Gottingenu, Nemčija.

Prav tako bi se zahvalil tudi dr. Philippe Gérardinu, ki mi je omogočil merjenje v laboratorijih LERMAB, Université Henri Poincaré, Faculté des Sciences, Nancy v Franciji.

VSEM v doktorski disertaciji že imenovanim, kot tistim neimenovanim, ki so na kakršenkoli način pripomogli k nastanku tega dela, z globokim spoštovanjem iskrena
HVALA.

PRILOGE

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Miro TOMAŽIČ

**PREMAZI ZA ZUNANJO UPORABO NA LESU,
MODIFICIRANEM Z DERIVATOM IMIDAZOLA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Ljubljana, 2006