

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Iztok MOHORIČ

**PREPREČEVANJE SIVENJA FURFURILIRANEGA IN
ACETILIRANEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2007

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Iztok MOHORIČ

**PREPREČEVANJE SIVENJA FURFURILIRANEGA IN
ACETILIRANEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**PREVENTION OF GREYING OF FURFURYLATED AND
ACETYLATED WOOD**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2007

Diplomsko delo je zaključek univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za pohištvo Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Eksperimentalni del diplomske naloge je bil v celoti izveden na neodvisnem inštitutu SHR Timber Research (Wageningen, Nizozemska), kot del Evropskega projekta ECOBINDERS. Praktično delo je bilo opravljeno v sklopu izmenjave AIESEC v obdobju med 15. feb. in 15. jun. 2006.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval izr. prof. dr. Marka Petriča, za recenzentko pa red. prof. dr. Vesno Tišler.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član:

dr. Marko PETRIČ, izr. prof.

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član:

dr. Vesna TIŠLER, red. prof.

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Iztok Mohorič

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 630*829.1
KG	les/modificiran les/furfurilni alkohol/furfuriliranje/acetiliranje/sivenje
AV	MOHORIČ, Iztok
SA	PETRIČ, Marko (mentor)/TIŠLER, Vesna (recenzentka)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2007
IN	PREPREČEVANJE SIVENJA FURFURILIRANEGA IN ACETILIRANEGA LESA
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	IX, 46 str., 6 pregl., 25 sl., 6 pril., 30 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Raziskovali smo možnosti preprečevanja sivenja različnih tipov furfuriliranega in acetiliranega lesa s premaznimi sistemi, ki so vsebovali različna UV zaščitna sredstva. Proučili smo UV stabilnost premazanega in nepremazanega lesa s komercialnima imenoma Kebony (bukev, javor, SYP) in Biorez (SYP) ter acetiliranega lesa Accoya radiata (<i>Pinus radiata</i>), oprijemnost akrilnega premaznega sistema po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju ter vplive različnih UV zaščitnih sredstev nanjo. Za eksperiment smo posebej formulirali premaz na osnovi vodne akrilne disperzije (40 % suhe snovi), v katerega smo vmešali 4 različne tipe UV zaščitnih sredstev. Lastnosti lesa Biorez so se izkazale za primerljive z lastnostmi lesa Kebony. Sprememba barve nepremazanega acetiliranega lesa je bila najmanjša in v drugi polovici eksperimenta konstantna, vendar pa na osnovi vseh preučenih lastnosti za najboljšo izbiro veljata Kebony SYP in Biorez SYP. Kar se tiče UV zaščitnih sredstev, kaže najboljše rezultate kombinacija Tinuvin + HALS, še posebej na Biorez SYP-u z ozirom na oprijemnost filma. Tudi glede razpok v filmu so bili rezultati zelo dobri. Število vseh vzorcev je bilo 45 in le na 3 smo našli razpoke (2 vzorca merantija). Kot odličen stranski rezultat pri raziskavah se je pokazala oprijemnost filma na referenčnem sistemu melamin-breza. V prihodnje bi bilo smotno opraviti raziskave še v smeri znižanja barvnih sprememb.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN	Dn
DC	UDC 630*829.1
CX	wood/modified wood /furfuryl alcohol/furfurylation/acetylation/greying
AU	MOHORIČ, Iztok
AA	PETRIČ, Marko (supervisor)/TIŠLER, Vesna (co-supervisor)
PP	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB	University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY	2007
TI	PREVENTION OF GREYING OF FURFURYLATED AND ACETYLATED WOOD
DT	Graduation Thesis (University studies)
NO	IX, 46 p., 6 tab., 5 fig., 6 ann., 30 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	The aim of this research was to investigate UV-stability of coated and uncoated Kebony wood, Biorez (furfurylated beech, maple and southern yellow pine - SYP) and Accoya radiata (acetylated <i>Pinus radiata</i>), wet adhesion of acrylic lacquering systems after UV treatment, and influence of different UV-protective additives on the performance of acrylic lacquering systems, including adhesion. The UV-stability was tested on self-made transparent coating systems in 9 weeks of accelerated weathering test. Properties of Biorez treated wood turned out to be comparable to the Kebony ones. Changing of colour of uncoated Accoya radiata was the lowest and constant in the second half of test, but overall, as the best choice the experiment confirmed Kebony SYP and Biorez SYP. Concerning UV additives, Tinuvin + HALS combination showed the best results, especially at Biorez SYP in relation to wet adhesion test. As regard cracking of coatings, the results were very good; from total number of 45 pieces tested the cracks were found on just 3 samples of reference wood species (meranti). Referential melamine birch showed a great side result at wet adhesion test. In future, further research could be done in direction of decreasing colour changing.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VI
KAZALO SLIK	VII
KAZALO PRILOG	VIII
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	IX
1 UVOD	10
1.1 SPLOŠNO	10
1.2 POVOD ZA DELO	11
1.3 HIPOTEZE	11
1.4 CILJ	11
2 TEORETIČNE OSNOVE IN PREGLED OBJAV	12
2.1 VPLIV UV SVETLOBE NA PREMAZNI SISTEM TER ZAŠČITA PRED POŠKODBAMI ZARADI UV SEVANJA	12
2.2 OSNOVE FURFURILIRANJA LESA	12
2.3 OSNOVE ACETILIRANJA LESA	14
3 MATERIALI IN METODE	16
3.1 MATERIALI	16
3.1.1 Priprava vzorcev	16
3.1.2 Priprava premaza	16
3.2 METODE	17
3.2.1 UV posnetek prepustnosti filma	17
3.2.2 Določanje vplivov umetnega pospešenega staranja	18
3.2.3 Določanje poškodb po izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju	19
3.2.4 Določanje vlažne oprijemnosti filma	19
4 REZULTATI	21
4.1 UV PREPUSTNOST FILMA	21
4.2 VPLIVI UMETNEGA POSPEŠENEGA STARANJA NA LASTNOSTI POVRŠINSKIH SISTEMOV	23
4.2.1 Vpliv na maso vzorcev	23
4.2.2 Vpliv na barvo vzorcev	23
4.2.3 Vpliv na sijaj	29
4.2.4 Poškodbe po izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju	35
4.2.5 Test oprijemnosti filma	37
5 RAZPRAVA IN SKLEPI	39
5.1 RAZPRAVA	39
5.2 SKLEPI	41
6 POVZETEK	42
7 VIRI	44
ZAHVALA	
PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Lastnosti Kebony v primerjavi z lastnostmi drugih lesnih vrst.	14
Preglednica 2: Število vzorcev za posamezni testni sistem.	17
Preglednica 3: Oznake vzorcev glede na lesno vrsto oziroma material.	17
Preglednica 4: Povprečna debelina filma in odstotek prepustnosti UV svetlobe pri različnih uporabljenih UV absorberjih.	21
Preglednica 5: Povzetek (predstavitev) ocenjevanja stopnje razpok v uporabljenih premazih na testiranih lesnih vrstah.	35
Preglednica 6: Rezultati testa oprijemnosti filma, različnih kombinacij UV absorberjev in lesnih substratov po 9 tedenski izpostavitvi pospešenim vremenskim razmeram.	37

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Shema postopka impregnacije lesa s furfuralnim alkoholom.	13
Slika 2: Reakcija furfuralnega alkohola z lesom.	14
Slika 3: Reakcija kislinskega anhidrida z lesom.	15
Slika 4: Naprava za simulacijo pospešenih vremenskih razmer.	18
Slika 5: Križni test za določanje oprijemnosti filma.	20
Slika 6: UV spektri prepustnosti svetlobe preko transparentnih premazov z različnimi UV absorberji.	22
Slika 7: Sprememba barve na nepremazanih vzorcih po 9 tednih izpostavitve.	23
Slika 8: Sprememba barve pri nepremazanih vzorcih po 9 tednih izpostavitve.	24
Slika 9: Sprememba barve nepremazanih vzorcev lesa Kebony po 68 urah izpostavitve umetnemu pospešenemu staranju.	24
Slika 10: Barvna sprememba na svetlih lesnih vrstah (smreka, breza) po 68 urah izpostavitve umetnemu pospešenemu staranju.	25
Slika 11: Sprememba barve na vzorcih, premazanih s premazom brez UV absorberjev, po 9 tednih izpostavitve.	26
Slika 12 : Sprememba barve pri vzorcih premazanih samo s premazom (brez UV zaščite).	26
Slika 13: Razpoke na vzorcih Kebony bukev.	27
Slika 14: Sprememba barve na vzorcih Kebony bukev pri uporabi različnih UV absorberjev po 9 tednih izpostavitve.	28
Slika 15: Sprememba barve na vzorcih Kebony SYP pri uporabi različnih UV absorberjev po 9 tednih izpostavitve.	28
Slika 16: Sprememba barve na vzorcih Biorez SYP pri uporabi različnih UV absorberjev po 9 tednih izpostavitve.	29
Slika 17: Sijaj pred 9 tedensko izpostavitvijo umetnemu pospešenemu staranju in po njej, pri premazu brez UV absorberjev.	30
Slika 18: Sprememba sijaja glede na prvotno vrednost po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju pri vzorcih, zaščiteneh z UV absorberjem Tinuvin + HALS.	31
Slika 19: Sprememba sijaja glede na prvotno vrednost po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju pri vzorcih, zaščiteneh z UV absorberjem UV CW 30.	32
Slika 20: Sprememba sijaja glede na prvotno vrednost po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju pri vzorcih, zaščiteneh z UV absorberjem UV - Titan.	32
Slika 21: Sprememba sijaja glede na prvotno vrednost po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju pri vzorcih, zaščiteneh z UV absorberjem HUC-8.	33
Slika 22: Sprememba sijaja glede na prvotno vrednost po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju pri nepremazanih vzorcih.	34
Slika 23: Mehurji in diskoloracija na vzorcu Pinus radiata.	36
Slika 24: Pojav razpok v filmu nad velikimi porami in vzdolž rasti vlaken pri merantiju.	36
Slika 25: Test oprijemnosti filma po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju.	38

KAZALO PRILOG

- Priloga A: Barvna sprememba Biorez SYP-a, merantija in Kebony bukev po 68 urah izpostavitve (nepremazani).
- Priloga B: Sprememba barve pri vzorcih zaščiteneh z UV absorberjem Tinuvin + HALS.
- Priloga C: Sprememba barve pri vzorcih zaščiteneh z UV absorberjem UV CW 30.
- Priloga D: Sprememba barve pri vzorcih zaščiteneh z UV absorberjem UV - Titan.
- Priloga E: Sprememba barve pri vzorcih zaščiteneh z UV absorberjem HUC-8.
- Priloga F: Meritve spreminjanja teže vzorcev med 9 tedensko izpostavitvijo pospešenim vremenskim razmeram.

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

KB – bukev Kebony

KM – javor Kebony

KS – SYP Kebony

BS – SYP Biorez

AR – Accoya radiata, *Pinus radiata*

MB – melamin breza

M – meranti

S - smreka

WPT – Wood Polymer Technologies

HALS – Hindered Amine Light Stabilisers (lovilci radikalov)

SYP – Southern Yellow Pine (južni rumeni bor)

Kebony100 – Furfuriliran les (produkt intenzivnejšega postopka)

Kebony30 – Produkt »lažjega« postopka furfuriliranja

1 UVOD

1.1 SPLOŠNO

Izpostavitve lesa sončni svetlobi in drugim agresivnim sevanjem lahko povzroči nepopravljive posledice na površini lesa ali na površinskem sistemu oziroma na obeh. Življenjska doba lesa se močno zmanjša. UV svetloba, ki povzroča sončne opekline pri človeku, lahko sproži tudi kemijske reakcije v lesu, katerih rezultat je diskoloracija, razpad kemijskih vezi, anatomske spremembe ter poslabšanje kemijskih in fizikalnih lastnosti lesa.

Najpomembnejši nalogi premaza za eksterier sta zaščita lesa pred vlago in UV sevanjem. S premazom lahko zaščitimo les, izpostavljen v eksterierju, pred nabrekanjem, krčenjem in foto-kemično degradacijo oz. depolimerizacijo naravnih polimerov v lesu (lignin, hemiceluloza, celuloza). Pri UV degradaciji gre za radikalske mehanizme, pri katerih je najprej na udaru lignin. Propad le-tega je pogost razlog za začetek luščenja premaza še preden ta razpoka, saj lignin med seboj povezuje celulozne mikrofibrile. Posledično je trajnost pokrivnih in transparentnih premazov močno odvisna od dimenzijskih sprememb lesa (krčenja, nabrekanja). Znano je tudi, da temnejši lesovi pod vplivom UV svetlobe zaradi degradacije posvetlijo, svetlejši les, kot sta na primer bor in jelka pa potemni.

Zaradi vseh teh razlogov se predvsem premazom za eksterier dodaja pigmente in UV absorberje. Pigmenti so drobni prašnati delci, katerih funkcija je absorpcija in/ali odboj škodljivega UV sevanja ter njegova sprememba v toplotno energijo. Pigmente delimo na naravne in sintetične, ki se dandanes največ uporabljajo. Ti pa so lahko organski ali anorganski. Priporočljiva koncentracija UV zaščitnih sredstev (snovi, ki energijo UV sevanja spremenijo v toploto) v transparentnem premazu je okoli 1,5 % do 3 %. Z razlogom stabilizacije polimerov se dodajajo v premaz tudi lovilci radikalov, katerih naloga je nevtralizacija radikalov ter pretvorba v neškodljivo obliko in toploto. Najbolj znani so HALS, njihova koncentracija v premazu pa naj ne bi presegla 0,5 % do 2%.

Eksperimentalni del te diplomske naloge je potekal na neodvisnem inštitutu SHR Timber Research (Wageningen, Nizozemska), kot del Evropskega projekta ECOBINDERS. Namen projekta ECOBINDERS je razviti nove nadomestne procese in produkte z uporabo veziv na osnovi furana in/ali lignina. Taka veziva imajo visoko dodano vrednost, so ekološko nesporna in okolju prijazna (»bio« razgradljiva), njihova proizvodnja in uporaba pa prispevata k znižanju emisij CO₂.

Glavni cilji projekta ECOBINDERS so:

- Razviti nov razred veziv na osnovi biomase, ki vsebujejo furan in/ali lignin.
- Razviti inovativne in nadomestne procese za ta veziva.
- Razviti visoko odporen in trajen les: nadomestna alternativa za trenutno uporabljane toksične produkte.
- Razviti plošče za interier brez emisij, kot nadomestek dosedanjim (sproščanje formaldehida).

Kebony je komercialen produkt - tržno dostopen modificiran les. V bistvu gre za les, modificiran s furfurilnim alkoholom, ki je pridobljen iz ostankov sladkornega trsa pri proizvodnji sladkorja ter drugih podobnih naravnih surovin. S tem postopkom pridobi les večjo dimenzijsko stabilnost, večjo odpornost proti mikroorganizmom, večjo trdnost ali celo boljši naravni videz (privlačni temni odtenki).

Biorez je v osnovi prav tako produkt modifikacije lesa s furfurilnim alkoholom, le da tega sestavljajo di- in oligomeri. Od furfurilnega alkohola za les Kebony se razlikuje po obliki (zgradbi) molekul.

V zadnjem času se veliko raziskuje tudi načine kemične modifikacije – predvsem acetiliranje. Pri reakciji kislinskega anhidrida z lesom se hidroksilne skupine na celičnih stenah spremenijo v acetilne skupine, kot stranski produkt pa nastane očetna kislina. Tako modificiranemu lesu se dimenzijska stabilnost poveča za do 80%. To je rezultat manjše vsebnosti vlage v lesu, saj so hidrofilne hidroksilne skupine zamenjane s hidrofobnimi acetilnimi skupinami. Slaba stran acetilacije je, da se poslabšajo mehanske lastnosti lesa, značilen pa je tudi neprijeten vonj.

1.2 POVOD ZA DELO

Lesova Kebony in Biorez imata privlačno temno barvo, ki bi jo bilo zanimivo ohraniti tudi ko je les dalj časa izpostavljen težkim razmeram (eksterier). Zato mora biti premaz transparenten, z dodanimi UV zaščitnimi sredstvi in imeti dobro adhezijo. S premazom bi tako obenem še podaljšali življenjsko dobo modificiranega lesa.

1.3 HIPOTEZE

Predpostavljamo, da se z različnimi postopki modifikacije obdelan les, različne lesne vrste in različni UV absorberji oz. različne premazne formulacije različno odzivajo na uničujočo UV svetlobo. Pričakujemo lahko, da bodo rezultati lesa Kebony in Biorez (spr. barve, sijaja, razpoke v filmu,...) med seboj primerljivi.

1.4 CILJ

Cilj naloge je bil spremljati in ugotoviti vpliv UV svetlobe na različne površinske sisteme pri 9 tedenski ciklični izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju.

Ugotavljali bomo UV stabilnost premazanega in nepremazanega lesa Kebony, Biorez in acetiliranega lesa ter adhezijo premaznega sistema na različne podlage po izpostavitvi UV svetlobi.

2 TEORETIČNE OSNOVE IN PREGLED OBJAV

2.1 VPLIV UV SVETLOBE NA PREMAZNI SISTEM TER ZAŠČITA PRED POŠKODBAMI ZARADI UV SEVANJA

Degradacijo lesa lahko povzročijo tako abiotični kot biotični dejavniki (insekti, glive, bakterije). Med abiotične dejavnike prištevamo ogenj, vremenske vplive (UV žarki, visoke in nizke temperature, vlaga, veter), mehanske sile, kemikalije itd. Vremenski vplivi povzročijo, da se površina lesa počasi stara, kar pa se še pospeši, če je sončna svetloba direktna (Derbyshire in Miller, 1982). Pri dolgotrajnejši izpostavitvi pride do temnenja površine lesa, kar je posledica kemične degradacije lesnih polimerov, ki jo povzročajo UV žarki. Fotodegradacijo povzroči svetloba z valovno dolžino pod 600 nm. Vidna svetloba, ki jo opazimo s človeškim očesom (valovne dolžine 400 – 750 nm) prodre v les do globine 200 μm (Feist in Hon, 1984; cit. po Tomažič, 2006; MacLeod in sod., 1995; cit. po Tomažič, 2006). UV svetloba (val. dolž. med 100 nm in 400 nm), pa lahko prodre v les do globine 75 μm . Vsi glavni gradniki lesa so na UV svetlobo občutljivi, še najbolj pa lignin, saj absorbira 80 % – 95 % UV žarkov (Feist, 1988; cit. po Tomažič, 2006; Hon, 1991; cit. po Tomažič, 2006). Prisotnost kisika še dodatno pripomore k tvorjenju prostih radikalov kot so hidroksilni, ogljikovi in peroksidni radikali (Hon in Chang, 1991; cit. po Tomažič, 2006). Proces fotooksidacijske degradacije lesa vključuje cepljenje polimernih verig, njihovo razvejanje in oksidacijske reakcije. Sam proces bi lahko razdelili na več stopenj. Najprej zaradi iniciacije polimera pride do tvorbe 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) (Ambrosi, 1996; Valet, 1997).

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 (Tomažič, 2006). Sposobnost penetriranja premaza v les je zelo pomembna, saj ima bistven vpliv na staranje površinskega sistema. Prav dobra penetracija in seveda njegova hidrofobnost pripomoreta k večji odpornosti sistema proti vlagi. Prodor premaza v celične stene, traheide/traheje in trakove tako izboljša dimenzijsko stabilnost lesa.

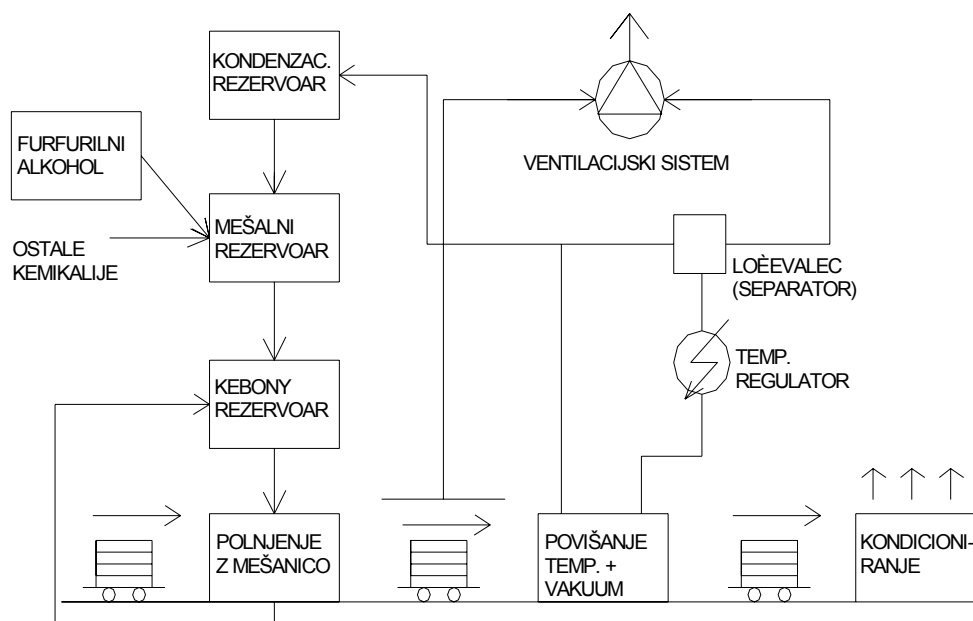
Dodatki, ki v premazih za zunanjo uporabo učinkovito zmanjšujejo poškodbe filmov in podlage zaradi UV žarkov so pigmenti, UV absorberji, lovilci prostih radikalov, deaktivatorji ter razgrajevalci peroksidov. Lovilci prostih radikalov reagirajo z radikali, nastalimi pri prej omenjeni fotooksidaciji polimerov in jih stabilizirajo. Učinkovitost lovilcev prostih radikalov je odvisna od njihove porazdelitve v premazu (enakomernost). Čas trajanja premazov na kovinskih podlagah lahko podaljšajo tudi na 20 let (Cameron, 2002).

2.2 OSNOVE FURFURILIRANJA LESA

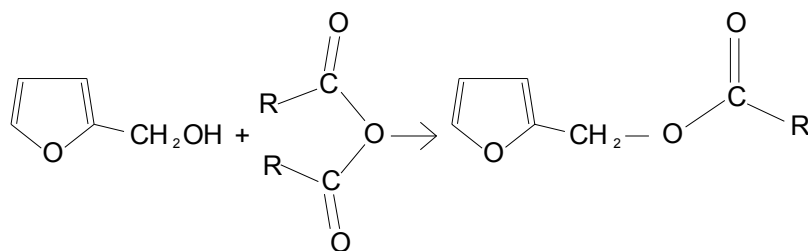
Patent za impregniranje lesa s polimerom na osnovi furana, njegovo pripravo in uporabo ima v lasti Marc Schneider skupaj z Wood Polymer Technologies (WPT) z Norveške. Glavni predmet izuma je proizvesti impregniran les (na osnovi furana), kjer z uporabo vsaj dveh kemikalij dobimo raztopino, ki se razporedi v lesu ter tako zagotavlja temno barvo in

gostoto lesa skozi celoten prerez. Prva kemikalija je furan, druga pa iniciatorji reakcije, kot so: anhidrid maleinske kisline, anhidrid ftalne kisline (ftalanhidrid), maleinska kislina, jabolčna kislina in stearinska kislina oziroma njihove kombinacije. Ta postopek lesu izboljša lastnosti kot so dimenzijska stabilnost, odpornost na glive,...

Lesna vlažnost ni ključnega pomena pri impregnaciji, lahko znaša vse do 30%. Impregnacija lesa s furfurilnim alkoholom (Sliki 1 in 2) poteka po znanem Bethellovem postopku polnih celic. Različne kemikalije (surfaktanti, furfurilni alkohol, voda,...) se zmešajo v posebnem rezervoarju, iz katerega se mešanica potem črpa v impregnacijsko komoro. V komori se vzpostavi vakuum, dovede se mešanico, ki napolni komoro in sledi faza z nadtlakom od 1 do 20 barov v rangu od 20 minut do 1 ure ali več. Na koncu pa sledi še kratek vakuum, ki »ožame« površino lesa in traja od 5 do 30 minut. Polimerizacija se sproži s povišano temperaturo (od 70 °C do 140 °C), ki aktivira iniciatorje. Postopek traja od pol ure do 12 ur (Schneider, 2002; Batista dos Santos in sod., 1999; Choura in sod., 1996). Vse skupaj je ogrevano z direktnim dovodom vroče vodne pare, temperatura pa je odvisna od končne uporabe impregniranega lesa. Gre za zaprt proces, razen ventilacijske faze, kjer se zrak ohladi in kondenzat odteče nazaj v zbiralnik za ponovno uporabo. Na koncu je potrebno sušenje lesa, s tem pa se tudi zmanjšajo emisije v okolje (Lande in sod., 2004a).



Slika 1: Shema postopka impregnacije lesa s furfurilnim alkoholom (povzeto po: Lande in sod., 2004b).



Slika 2: Reakcija furfurilnega alkohola z iniciatorjem (nastanek estra).

Tako modificiran les pridobi odlične lastnosti. Seveda ima stopnja furfurilacije vpliv na intenzivnost izboljšanja teh lastnosti. Višja kot je stopnja furfurilacije, bolj je les dimenzijsko stabilen, bolj je trd in bolj odporen proti biodegradaciji. Lesu se prav tako povečata modul porušitve in modul elastičnosti (Lande in sod., 2004a; Ozaki in sod., 2001; Baysal in sod., 2004). Kebony je okolju prijazna alternativa ogroženim tropskim lesnim vrstam, saj je po lastnostih z njimi primerljiva ali pa jih celo prekaša (Preglednica 1) kar se tiče tehničnih oziroma mehanskih lastnosti. Izboljšana dimenzijska stabilnost, trdota, daljša življenjska doba pri zunanji izpostavitvi ali v marinah ter privlačna temna barva so glavne karakteristike, ki govorijo v prid uporabe te alternative. Poznamo različne variante Kebony in sicer, Kebony 100, ki je produkt intenzivnejšega impregnacijskega procesa ter je temno rjave barve in Kebony 30, ki ima nekakšen zlat lesk (Westin in Lande, 2004).

Preglednica 1: Lastnosti modificiranega lesa Kebony v primerjavi z lastnostmi drugih lesnih vrst (WPT).

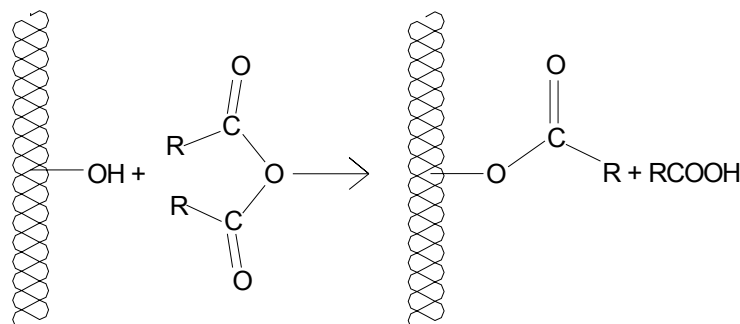
Lesna vrsta /material	Dimenzijska stabilnost (%)	Trdota	Življenjska doba
Kebony 100	1,9	Zelo trda	Visoko trajna
Kebony 30	10,2	Srednje trda	Trajna
Ebenovina	5,2	Zelo trda	Visoko trajna
Rdeča cedra	6,8	Mehka	Trajna
Tik	7,0-9,4	Srednje mehka	Visoko trajna
Merbau	8,0-10,0	Trda	Trajna
Iroko	10	Srednje trda	Trajna
Javor	11,2-14,0	Srednje trda	Nizko trajna
Bukev	17,6	Srednje trda	Nizko trajna

2.3 OSNOVE ACETILIRANJA LESA

Modifikacija lesa s procesom acetiliranja pomeni povečanje števila oziroma količine acetilnih molekul v lesu, to pa nadalje povzroči modifikacijo njegovih fizikalnih lastnosti. Proces zaščiti les pred trohnenjem (Goldstein in sod., 1961; Larsson in sod., 2000) tako, da ga naredi neužitnega za večino mikro-organizmov in insektov brez strupenih snovi. Acetiliranje lesa prav tako močno poveča dimenzijsko stabilnost, zmanjša krivljenje in pokažanje lesa itd.

Reakcija kislinskega anhidrida s hidroksilnimi skupinami (Slika 3) poteka na celični steni, kjer se formirajo estrske vezi. Omenjena reakcija kislinskega anhidrida z lesom je kompleksna, saj nanjo vplivajo številni faktorji kot so (Hill, 2006):

- Narava vzorca (prisotnost ekstraktivov, velikost, lesna vrsta, gostota in vlažnost lesa,...);
- Reakcijski medij (čisti anhidrid ali raztopina,...);
- Parametri reakcije (temperatura, čas, tlak,...);
- Drugo.



Slika 3: Reakcija kislinskega anhidrida z lesom (povzeto po: Hill, 2006).

Odpornost, oziroma trajnost pokrivnih in transparentnih premazov, je v veliki meri odvisna od dimenzijske stabilnosti lesa. Znano je, da sprememba molekulske zgradbe lesa pri reakciji s kislinskim anhidridom močno izboljša dimenzijsko stabilnost lesa in s tem reducira pokanje ter luščenje premaza. Pri transparentnih premazih ima UV degradacija lesa še dodaten vpliv na krajšo trajnost premaza. Zato poskušajo v lesni industriji lesove s slabšimi lastnostmi nadomestiti z mnogo bolj obstojnimi tropskimi vrstami ali pa z modificiranimi podlagami, ki imajo boljšo dimenzijsko stabilnost in boljše ostale relevantne lastnosti. Glede na nemodificirane vzorce se pri modificiranih preskušancih diskoloracija praktično ne pojavi. Dokazano je tudi, da acetiliranje nima nobenega vpliva na adhezijo in karakteristike pri sušenju premazov ter da močno izboljša obstojnost tako akrilnih kot alkidnih premazov pri zunanji izpostavitvi. Na splošno se na acetiliranem lesu bolje izkažejo akrilni premazi (Beckers in sod., 1998).

V zadnjem času se zelo veliko testira acetiliran les *Pinus radiata*. Izsledki kažejo, da je bolj odporen na UV degradacijo, kar pomeni da dalj časa obdrži svoj videz in zahteva manj frekventno vzdrževanje kadar je premazan (James, 2006). Modificiran furnir se tudi po 3000 urah umetnega pospešenega staranja izkaže z boljšo barvno stabilnostjo in odpornostjo. Signifikantno izboljšanje se opazi pri nepremazanih in premazanih vzorcih s semi-transparentnim alkidnim premazom (Plackett in sod., 1992).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Priprava vzorcev

Pri eksperimentu smo uporabili vzorce komercialnega produkta Kebony (proizvajalec WPT, Norveška) in sicer lesnih vrst bukve (*Fagus silvatica* L.), javorja (*Acer ssp.*) in južnega rumenega bora (SYP). Prav tako je bil južni rumeni bor uporabljen tudi v primeru produkta Biorez. Poleg teh lesnih vrst, modificiranih na osnovi furfurilnega alkohola, smo uporabili še dve kemično modificirani lesni vrsti. To sta bili acetiliran *Pinus radiata* (Accoya Radiata) ter navadna breza (*Betula pendula*), modificirana z melamin formaldehidom. Za referenčni lesni vrsti smo izbrali smreko (*Picea abies* L.) in meranti (*Shorea ssp.*). Velikost vzorcev je bila 150 mm x 70 mm x 20 mm. Po prečnem prerezu vzorcev in ob straneh smo jih s čopičem zaščitili (prEN 927-3, 2000) z alkidnim dvokomponentnim epoksi premazom (Sikkens EPS – RAL 1013; 50 % suhe snovi) in tako preprečili vsrkavanje vode s čel med staranjem.

3.1.2 Priprava premaza

Premaz smo formulirali na osnovi vodne akrilne disperzije proizvajalca Johnson Polymer, ki je vseboval 40 % suhe snovi. V sledečem zaporedju smo dodali še: antipenilec (BYK-024, 0,5 %), mehčalo (Dynol 604 - 0,5 %, Air products), dva dodatka za boljše razlivanje (Dowanol PMA – 2 %, Texanol – 2 %), zgoščevalo (Acrysol 2020 – 0,5 %, Rohm and Haas), destilirano vodo (3 %) in stabilizator (Rocima 350 New formulation 1 LA 921 – 0,15 %, Acima).

Pripravili smo premaze s štirimi različnimi UV zaščitnimi sredstvi, sam eksperiment pa je vključeval še nepremazane vzorce in vzorce, premazane s premazom brez UV zaščitnih sredstev. V Preglednici 2 lahko vidimo uporabljena komercialna UV zaščitna sredstva: Tinuvin (2 % Tinuvin 477 DW in 1 % Tinuvin 292 – HALS, Ciba), Elementis Dapro UV-CW-30 (0,25 %), lastno pripravljen UV-Titan (0,25 % mešanice: 40g destilirane vode, Disperbyk-191-25 %, UV Titan prah-75 %, antipenilec BYK-024-0,2 %, zgoščevalo Acrysol 12W-4,5 % in 12 % vodne akrilne disperzije) in HUC-8 (8 %). Za referenčne vrednosti smo nanесли premaz brez UV zaščitnih sredstev na vseh 8 tipov vzorcev, premaze z UV zaščitnimi sredstvi pa na Kebony bukev, Kebony SYP in Biorez SYP. Vzorce smo premazali enostransko dvoslojno in sicer samo stran, ki je bila pri eksperimentu izpostavljena. Pri formulaciji premaza smo se opirali na veljavno zakonodajo (EN 927-1, 1996; prENV 927-2, 2000; SKH 99-02, 2004).

Preglednica 2: Število vzorcev za posamezni testni sistem.

Podlaga	Neprema -zani	Tipi UV-zaščitnih sredstev					Skupaj
		Samo premaz	Tinuvin	UV 30	CW UV Titan	- HUC - 8	
Kebony bukev	2	2	2	2	2	2	12
Kebony javor	2	2					4
Kebony SYP	2	2	2	2	2	2	12
Biorez SYP	2	2	2	2	2	2	12
Meranti		2					2
Smreka		2					2
<i>Pinus radiata</i>		2					2
Melamin breza		2					2
Skupaj	8	16	6	6	6	6	48

Pomeni oznak vzorcev lesnih vrst oziroma materiala, ki nastopajo v slikah, so predstavljeni in obrazloženi v spodnji preglednici (Preglednica 3).

Preglednica 3: Oznake vzorcev glede na lesno vrsto oziroma material.

Lesna vrsta/material:	Kebony bukev	Kebony javor	Kebony SYP	Biorez SYP	Meranti	Smreka	Accoya Radiata	Melamin breza
Oznaka/koda:	KB	KM	KS	BS	M	S	AR	MB

3.2 METODE

3.2.1 UV posnetek prepustnosti filma

Pred apliciranjem premazov na vzorce smo določili prepustnost premazov za UV svetlobo za vse tipe UV absorberjev. Uporabili smo vzorec enega sloja premaza, meritev pa je bila izvedena v intervalu valovne dolžine spektra 280 nm in 440 nm (SKH 00-01, 2004). Posnetki so bili opravljeni za intervale po 4 µm.

3.2.2 Določanje vplivov umetnega pospešenega staranja

Pred začetkom cikličnega postopka umetnega pospešenega staranja (prEN 927-6, 2004; BS 5082, 1993) v posebni QUV napravi (Slika 4) smo izmerili barvo in sijaj premazanih in nepremazanih vzorcev, z namenom kasnejšega primerjanja sprememb. Cikel se je začel s 24 urno fazo kondenzacije pri 45 °C, kateri je sledila 2,5 urna faza obsevanja z UV lučmi (tip UV 340) pri temperaturi 60 °C. Sledilo je 0,5 ure brizganja z vodo in kot zadnja faza spet 2,5 urna UV izpostavitvev. Glavni namen brizganja z vodo je odstranitev degradiranega materiala s površine in obenem povzročanje hladnih cikličnih šokov. Čas izvajanja enega cikla je trajal 6 dni, oziroma 144 ur. Maso vzorcev smo izmerili na začetku, po prvi fazi kondenzacije in nato vsak teden, vedno na suhih vzorcih. Pozneje smo merjenje mase izvajali vsakih 14 dni. Urnik merjenja barve in sijaja je bil zelo podoben, le da smo na začetku meritve izvajali tudi po drugem in tretjem dnevu.



Slika 4: Naprava za simulacijo pospešenih vremenskih razmer.

Pred meritvami smo pustili vzorce stati nekaj minut, da so se ohladili, zato ker ima temperatura signifikanten vpliv na meritve. Vzorci so bili izpostavljeni 9 – tedenskemu testu.

Barvo preskušancev smo merili s spektrofotometrom Minolta CM 2600d. Sistem za merjenje barve, ki smo ga uporabili je bil numerični CIE - L*a*b sistem za vrednotenje barv, podprt z računalniškim programom Spectra Magic 3.6. Vrednost ΔE smo izračunali po matematični formuli: $\Delta E = \sqrt{((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)}$.

Sijaj vzorcev je bil merjen z aparatom Rhopoint Novo-Gloss pri kotu vpadne svetlobe 60° , vzdolžno in prečno na lesna vlakna. Pri merjenju barve in sijaja smo opravili po dve meritvi in izračunali povprečje.

3.2.3 Določanje poškodb po izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju

Poškodbe po izvedenem postopku umetnemu pospešenemu staranju smo ocenili na podlagi mednarodnega standarda (ISO 4628/4, 2000). Izvedba naloge pregleda vzorcev je bila izvedena pri dnevni svetlobi (sonce) in pri desetkratni povečavi. Količina razpok v filmu je razdeljena v pet razredov od 0 (nobene) do 5 (velika gostota razpok). Velikost le teh pa prav tako od 0 (razpoke nevidne pod 10-kratno povečavo) do 5 (zelo velike razpoke, večinoma širše od 1 mm). Globina razpok je razdeljena v tri razrede (a – površinske razpoke, b – razpoke v zgornjem, površinskem sloju, c – razpoke, ki penetrirajo skozi celoten površinski sistem). Tip razpok je bil enosmeren, vzdolž rasti vlaken. Črka (S) pomeni velikost razpok. Oznaka (c) pomeni, da razpoka penetrira skozi celotno debelino filma premaza.

3.2.4 Določanje vlažne oprijemnosti filma

Po devetih tednih izpostavitve umetnim pospešenim vremenskim razmeram smo opravili test vlažne oprijemnosti filma (Slika 5). Z ostrim nožem smo zarezali dve vzporedni črti skozi sloj premaza 10 mm narazen in nato še dve pod kotom 30° na prejšnji dve. Na ta »dvojni križ« smo položili vlažen robček. Po preteku ene ure smo robček odstranili in očistili ter dobro osušili površino. Takoj nato smo preko rezov, paralelno na lesna vlakna, za čas ene minute nalepili testni lepilni trak (Pressure Sensitive Tape 8981, proizvajalca 3M) in ga pod kotom 180° odstranili s konstantno hitrostjo.

Za oceno odstotka odluščene površine premaza na testnem lepilnem traku je bilo glede na standard (SKH 98-04, 2003; SKH 00-02, 2002) možnih pet razredov od 0 (čist trak), 1 (do 5 % odluščene površine na traku), 2 (med 5 % in 15 % odluščene površine), 3 (med 15 % in 35 % odluščene površine), 4 (med 35 % in 65 % odluščene površine) do 5 (več kot 65 % odluščene površine).



Slika 5: Križni test za določanje vlažne oprijemnosti filma.

4 REZULTATI

4.1 UV PREPUSTNOST FILMA

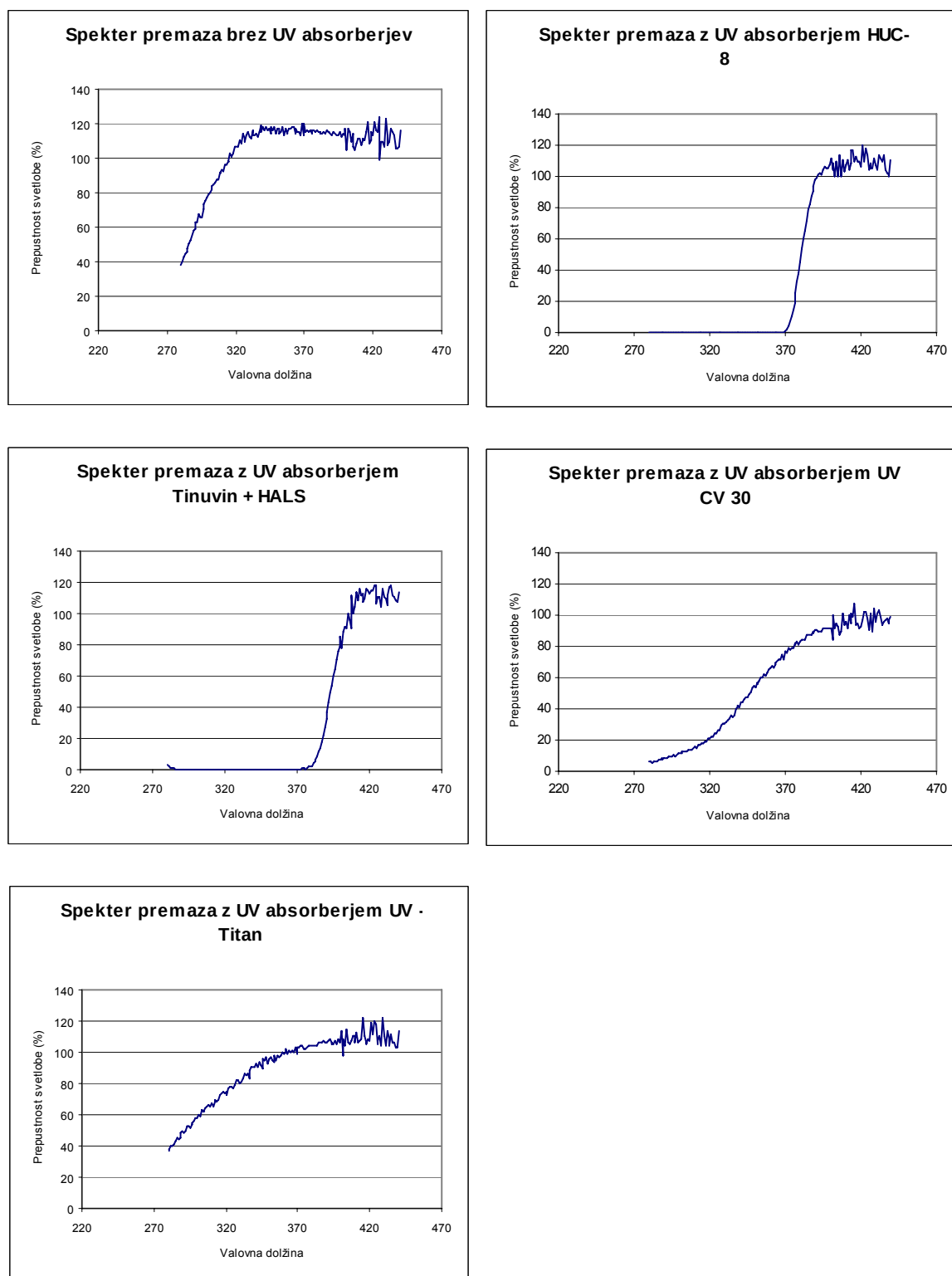
V Preglednici 4 so predstavljene debeline filmov in rezultati meritev prepustnosti filma za UV svetlobo. Debelino filma smo izmerili z elektronskim mikrometrom, in sicer za vsak tip UV absorberja na treh vzorcih filma, ter nato izračunali povprečno debelino. UV zaščitno sredstvo z najnižjo UV svetlobno prepustnostjo je kombinacija (Tinuvin + HALS), pri katerem je prepustnost znašala 20 %. Sledijo HUC-8 (46 %), UV CW 30 (60 %), UV-Titan (83 %) in zadnji seveda premaz brez UV absorberjev, ki ne more ustaviti UV svetlobe (prepustnost 100 %).

Preglednica 4: Povprečna debelina filma in odstotek prepustnosti UV svetlobe pri različnih uporabljenih UV zaščitnih sredstvih.

UV zaščitno sredstvo/material	Povprečna debelina filma (μm)	Odstotek prepustnosti UV svetlobe (%)
samo premaz	74	100
UV-Titan	69	83
UV CW 30	71	60
HUC-8	126	46
Tinuvin + HALS	73	20

Debelina filma vseh vzorcev je bila približno enaka, okoli 70 μm , le v primeru HUC-8 je bila večja (126 μm). Zato je bila tudi barva tega premaza bolj rumeno-oranžna kot v ostalih primerih. Vendar je intenzivnost barve odvisna tudi od koncentracije UV zaščitnih dodatkov, ki pa je bila v tem primeru najvišja (8 %). Učinkovitost dodatka HUC-8 (glede na debelino filma) v primerjavi s kombinacijo (Tinuvin + HALS) ni bila signifikantno večja. Celo obratno, (Tinuvin + HALS) ima prednost nekaj μm ter drugačno obliko krivulje. Iz te relacije bi lahko rekli, da debelina filma ne poveča učinkovitosti UV absorberjev.

Na Sliki 6 so predstavljeni posnetki UV prepustnosti transparentnega premaza z različnimi UV zaščitnimi dodatki. Iz grafikonov je jasno razvidno, da (Tinuvin + HALS) ter HUC-8 pod valovno dolžino 370 μm ne prepuščata UV svetlobe, oba ostala dodatka in premaz sam pa so pod to mejo za UV svetlobo permeabilni. Pravzaprav prepuščajo UV svetlobo od valovne dolžine 270 μm navzgor, le oblika krivulje se pri vsakem posebej razlikuje.



Slika 6: UV spektri prepustnosti svetlobe preko transparentnih premazov z različnimi UV zaščitnimi dodatki.

4.2 VPLIVI UMETNEGA POSPEŠENEGA STARANJA NA LASTNOSTI POVRŠINSKIH SISTEMOV

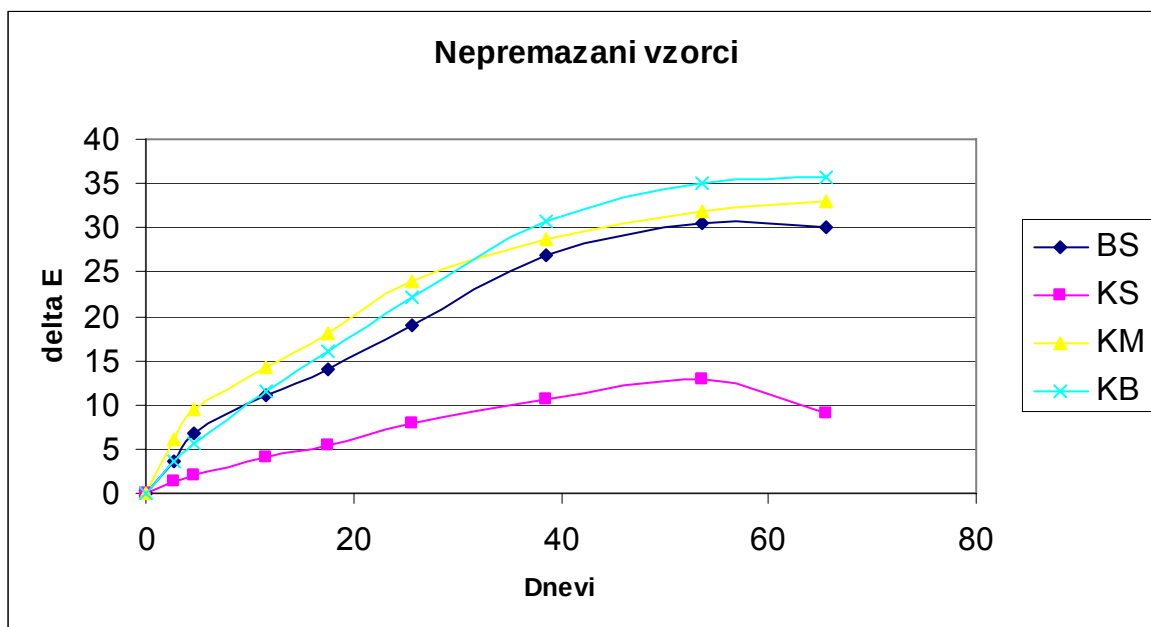
4.2.1 Vpliv na maso vzorcev

Masa premazanih modificiranih vzorcev se po devetih tednih izpostavitve ni bistveno spremenila. Majhna sprememba (dvig mase) je bila zabeležena le pri nepremazanih vzorcih modificiranega lesa.

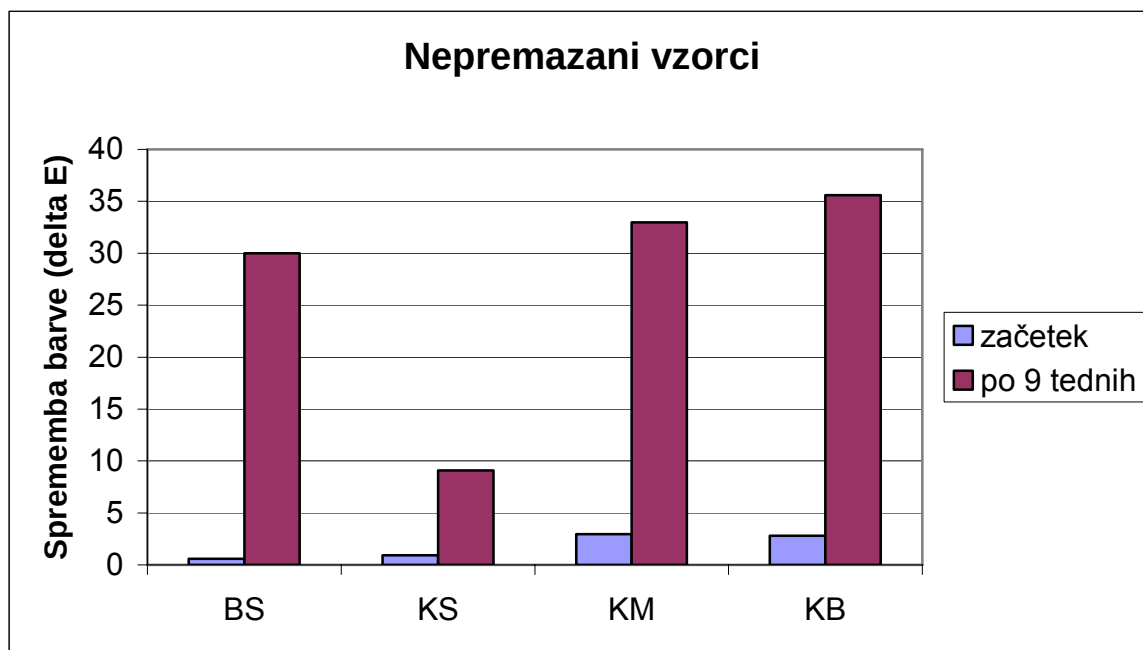
4.2.2 Vpliv na barvo vzorcev

Po devetih tednih izpostavitve umetnemu pospešenemu staranju so bili najbolj opazni vplivi na spremembo barve. Barva vzorcev se je najbolj spremenila v prvih 2,5 – 5 dneh izpostavitve.

Kot je razvidno s slike 7 in slike 8, je bila sprememba barve nepremazanih vzorcev najmanjša pri Kebony SYP (oznaka KS), ki močno izstopa od vrednosti ostalih meritev. Maksimalna vrednost ΔE pri Kebony SYP je bila okoli 12, medtem ko je bila maksimalna vrednost ΔE za Biorez SYP (BS) (drugi najboljši rezultat) 30. Končna barvna razlika med Biorez SYP, Kebony bukev (KB) in Kebony javor (KM) je majhna in tudi oblike krivulj so zelo podobne. Slika 9 prikazuje spremembo barve pri lesu Kebony po prvih 68 urah izpostavitve umetnemu pospešenemu staranju.



Slika 7: Sprememba barve na nepremazanih vzorcih po 9 tednih izpostavitve.



Slika 8: Sprememba barve pri nepremazanih vzorcih po 9 tednih izpostavitve.



Slika 9: Sprememba barve nepremazanih vzorcev lesa Kebony po 68 urah izpostavitve umetnemu pospešenemu staranju.

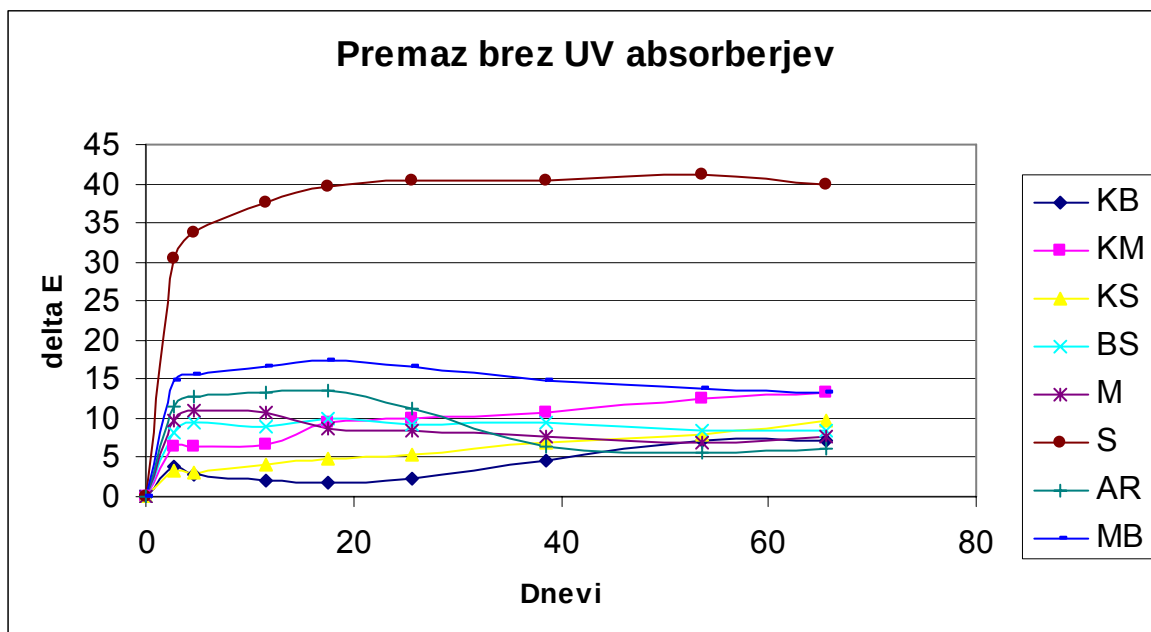
Če smo vzorce premazali samo s premazom (brez UV zaščitnih dodatkov, slike 10, 11 in 12), je močno izstopal rezultat pri smreki (S). Smreka se je izkazala s signifikantno najslabšim rezultatom. Krivulja nakazuje največje spreminjanje barve v prvih desetih dneh izpostavitve pospešenim vremenskim razmeram (Slika 11), nato pa nadaljuje v skoraj

vodoravni črti. Nazadnje doseže najvišjo vrednost ΔE v celotnem eksperimentu. Premazni sistem je na koncu postal močno rumene barve.

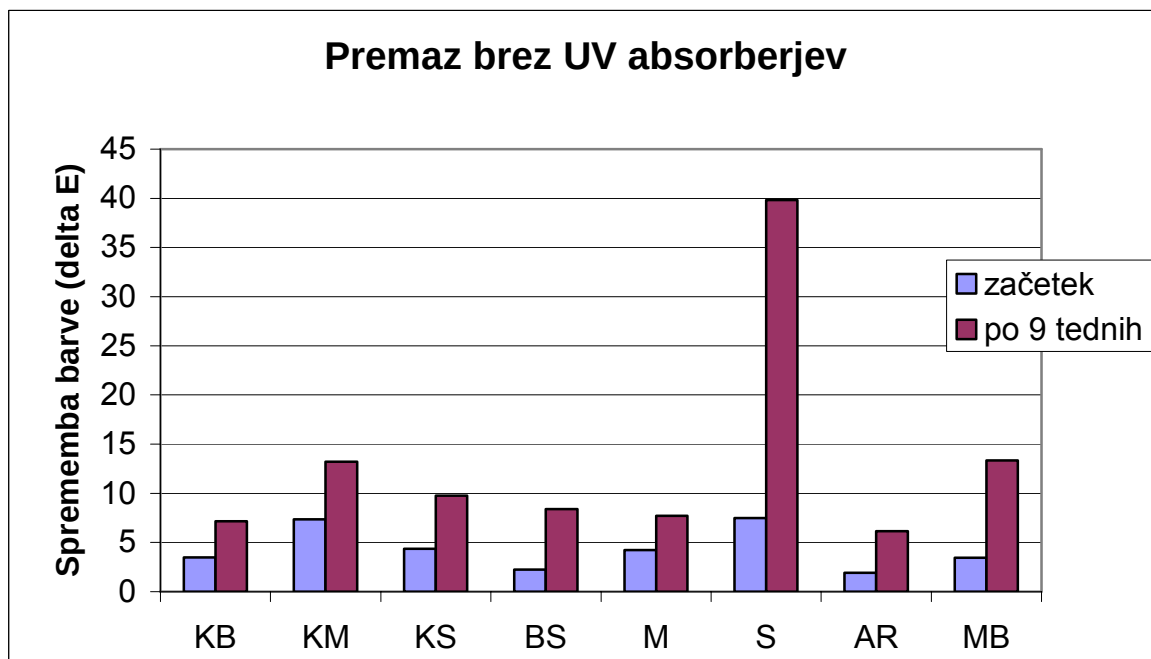


Slika 10: Barvna sprememba na svetlih lesnih vrstah (smreka – leva dva vzorca, breza – desna dva vzorca) po 68 urah izpostavitve umetnemu pospešenemu staranju.

Na drugi strani pa razlika med ostalimi vrstami ni bila velika. Kot najboljše so se izkazale *Pinus radiata* (AR), Kebony bukev in meranti (M). Accoya (*Pinus radiata*) se je na razmere najbolj odzvala na začetku (prvih 20 dni) nato pa je vrednost ΔE vztrajno padala in bila na koncu najnižja. Kebony SYP pa ravno obratno na začetku ni bila posebej dovzetna za spremembo barve, kasneje (po 60 dneh) pa se je vrednost ΔE ustavila malenkost nad vrednostjo merantija.



Slika 11: Sprememba barve na vzorcih, premazanih s premazom brez UV zaščitnih sredstev, po 9 tednih izpostavitve.

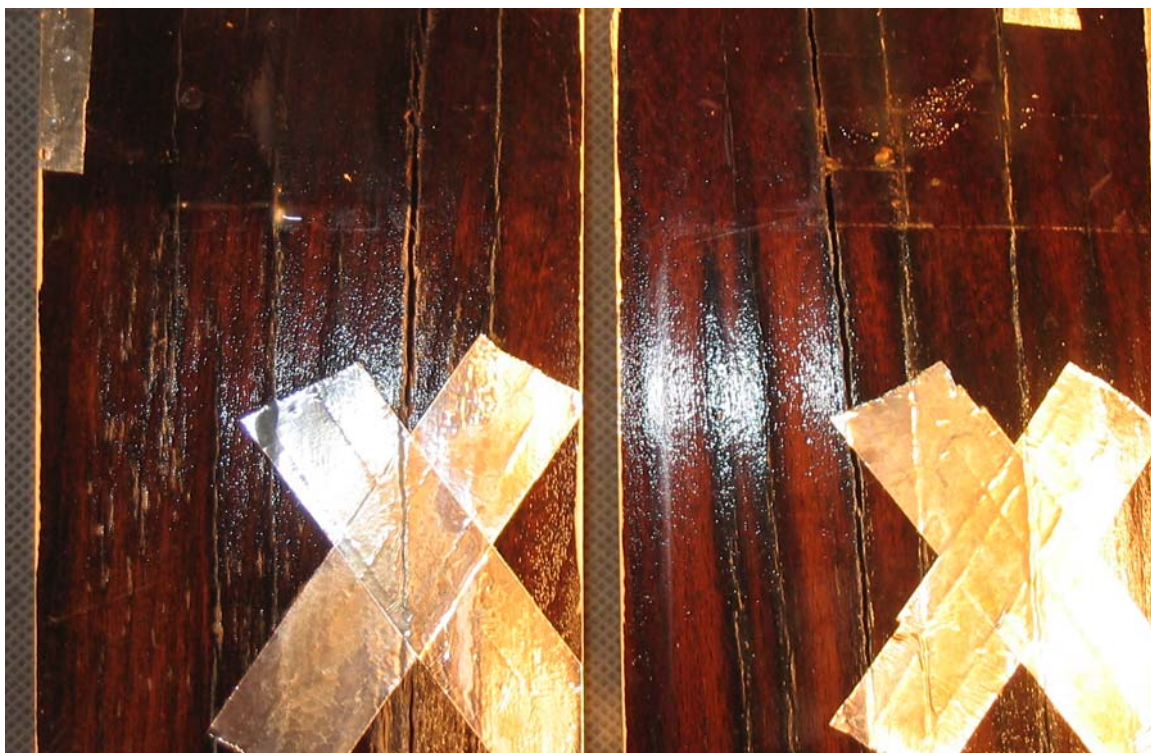


Slika 12 : Sprememba barve pri vzorcih, premazanih samo s premazom (brez UV zaščite).

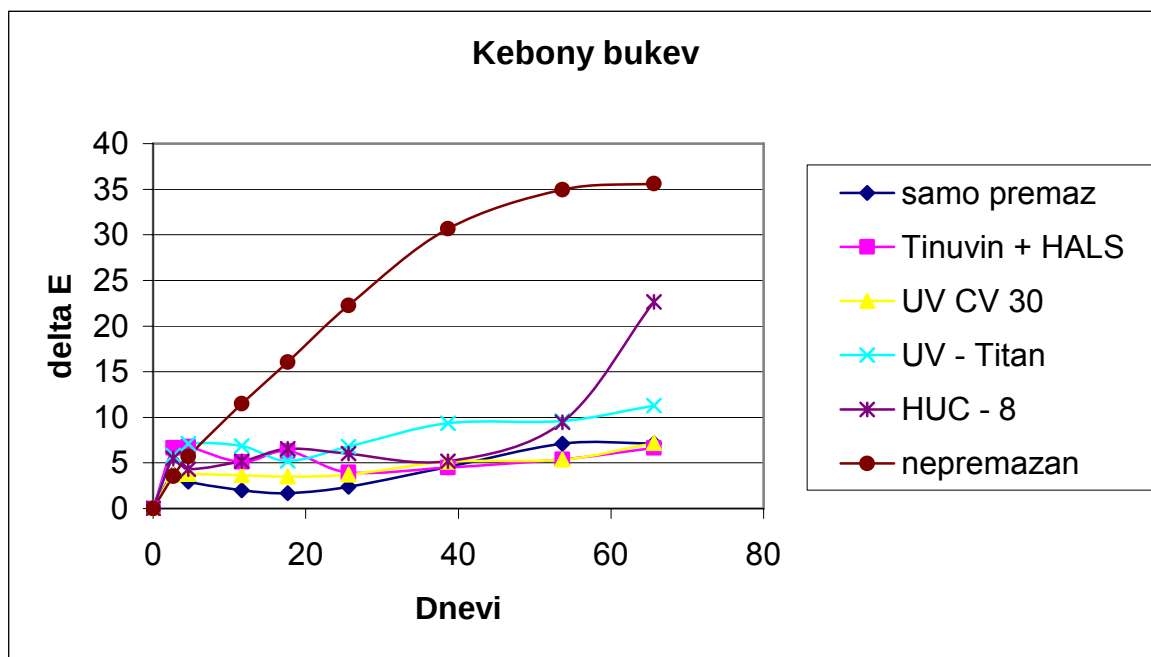
Najboljše rezultate smo dobili v primeru uporabe kombinacije (Tinuvin + HALS) in UV CW 30. Če natančneje pogledamo Kebony bukev (slika 11), ki je dosegla najboljše rezultate, potem vidimo, da je bila v primeru (Tinuvin + HALS) sprememba barve večja na začetku (prvih 5-10 dni). Ravno obratno je bilo pri uporabi absorberja UV CW 30, ΔE je

začela nekoliko naraščati proti koncu eksperimenta (v zadnjih desetih dneh za 2-3 enote). Kakorkoli, sprememba med obema ΔE je bila zelo majhna in po devetih tednih celo enaka. V prvih 38 dneh izpostavitve je nekoliko nelogično najboljše rezultate kazal premaz brez UV zaščite.

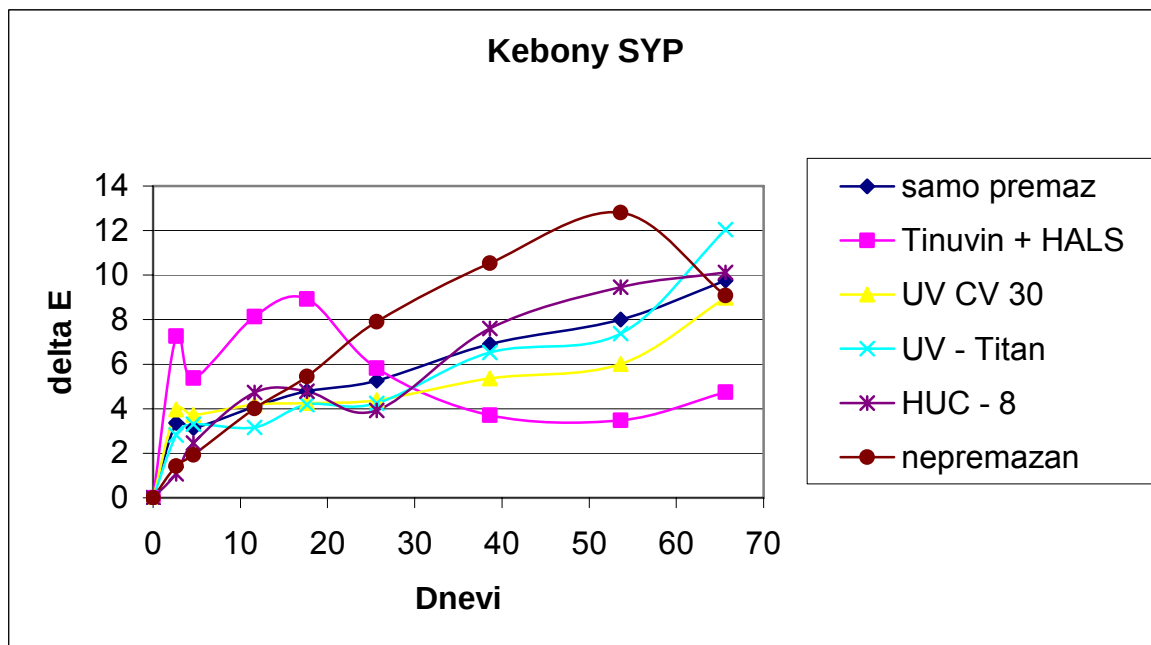
Tudi UV absorber HUC-8 se je izkazal kot solidna zaščita za Kebony bukev, ampak le v prvih 40 dneh. Po tem obdobju je krivulja začela strmo naraščati. Tu moramo omeniti, da so se vzorci pri eksperimentu krivili ter da so se pojavljale razpoke, ki so vplivale na točnost meritve. Zaradi poškodb je bilo nemogoče izmeriti spremembo barve in sijaja natančno (slika 13). ΔE vrednost se je namreč močno dvignila, s 5 (po 40 dneh izpostavitve) na vrednost 23 (po devetih tednih izpostavitve). Kar zadeva Kebony bukev in Kebony SYP je morda pomembno omeniti še naslednje, da se je signifikantno krivljenje in pikanje vzorcev pojavilo v primerih, ko smo uporabili premaz z UV absorberjema UV-Titan in HUC-8.



Slika 13: Razpoke na vzorcih Kebony bukev.



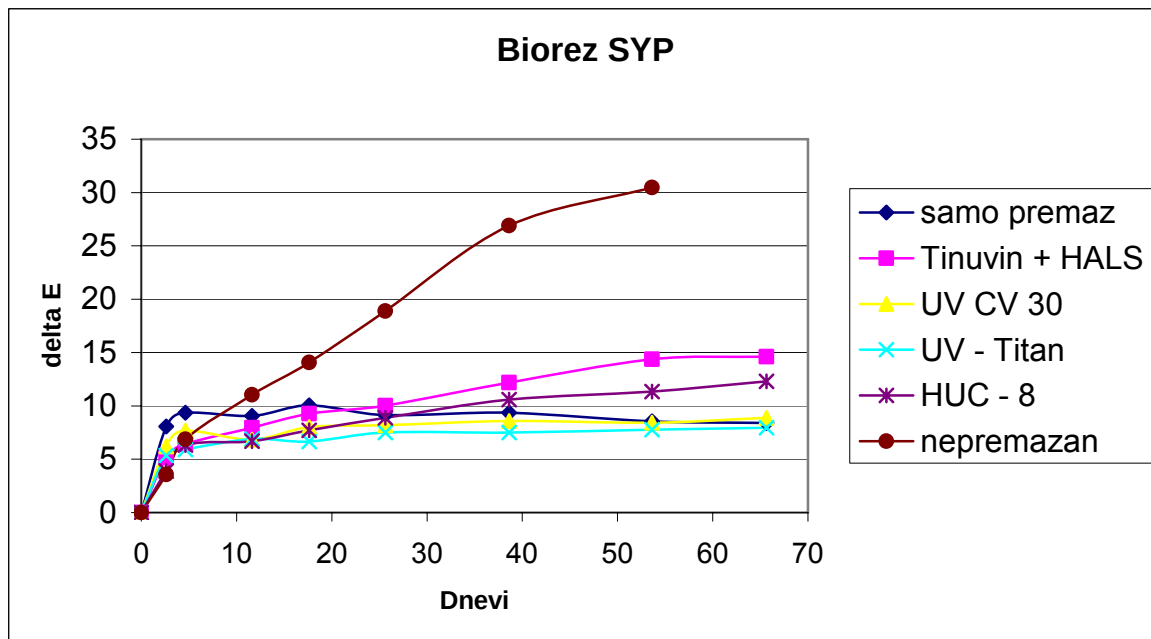
Slika 14: Sprememba barve na vzorcih Kebony bukev pri uporabi različnih UV zaščitnih sredstev po 9 tednih izpostavitve.



Slika 15: Sprememba barve na vzorcih Kebony SYP pri uporabi različnih UV zaščitnih sredstev po 9 tednih izpostavitve.

Na sliki 15 vidimo rezultate za Kebony SYP. Razvidno je močno zmanjšanje v spremembi barve pri izvajanju druge meritve, kar je možna posledica merjenja prvič na kasnem in drugič ranem lesu. Spet lahko najboljši rezultat pripišemo kombinaciji (Tinuvín + HALS), čeprav je najbolj konstantno deloval UV CW 30.

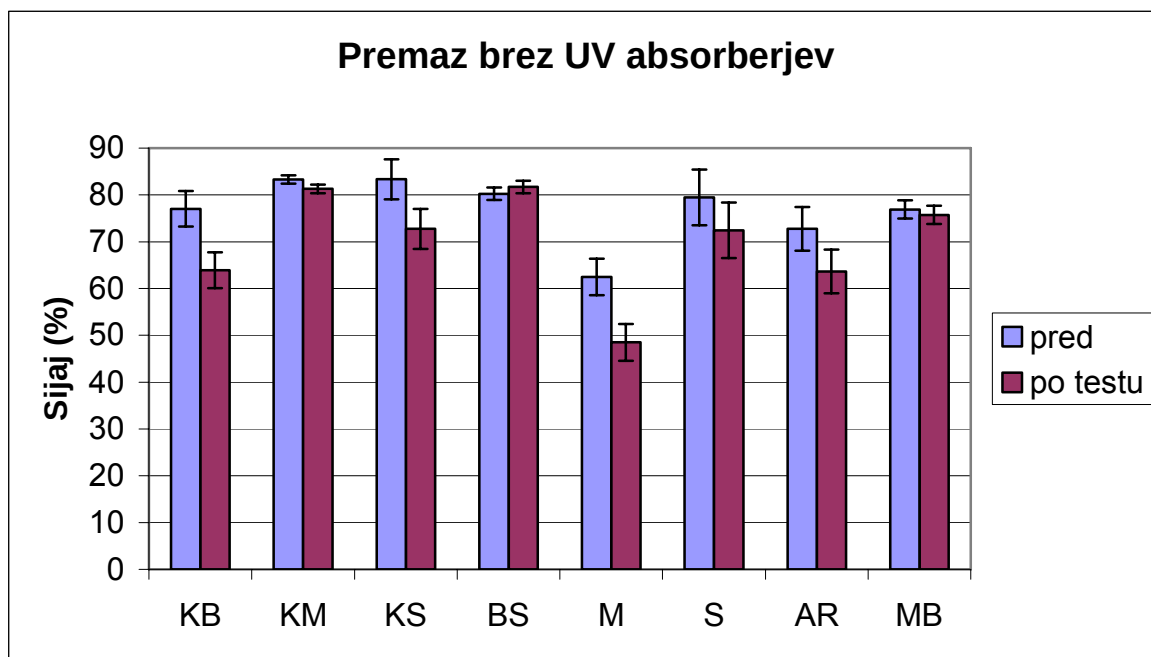
Rezultati za Biorez SYP so bili najboljši, ko smo za UV zaščito uporabili UV CW 30 in pa lastno narejeni UV-Titan (slika 16). Za premaz z UV absorberjem UV-Titan je to nekoliko presenetljivo, saj je odstotek prepustnosti UV svetlobe relativno visok (83 %). Končni rezultat je bil enako kot pri Kebony bukev presenetljivo dober tudi pri uporabi premaza brez UV zaščite. Pri teh treh tipih premazov je bila barva vzorcev po začetni spremembi konstantna (vrednost 8-9). Pri uporabi (Tinuvin + HALS) in HUC-8 pa se je krivulja ves čas rahlo vzpenjala do vrednosti 12-15. Pri uporabi (Tinuvin + HALS) in HUC-8 pa se je krivulja ves čas rahlo vzpenjala do vrednosti 12-15.



Slika 16: Sprememba barve na vzorcih Biorez SYP pri uporabi različnih UV zaščitnih dodatkov po 9 tednih izpostavitve.

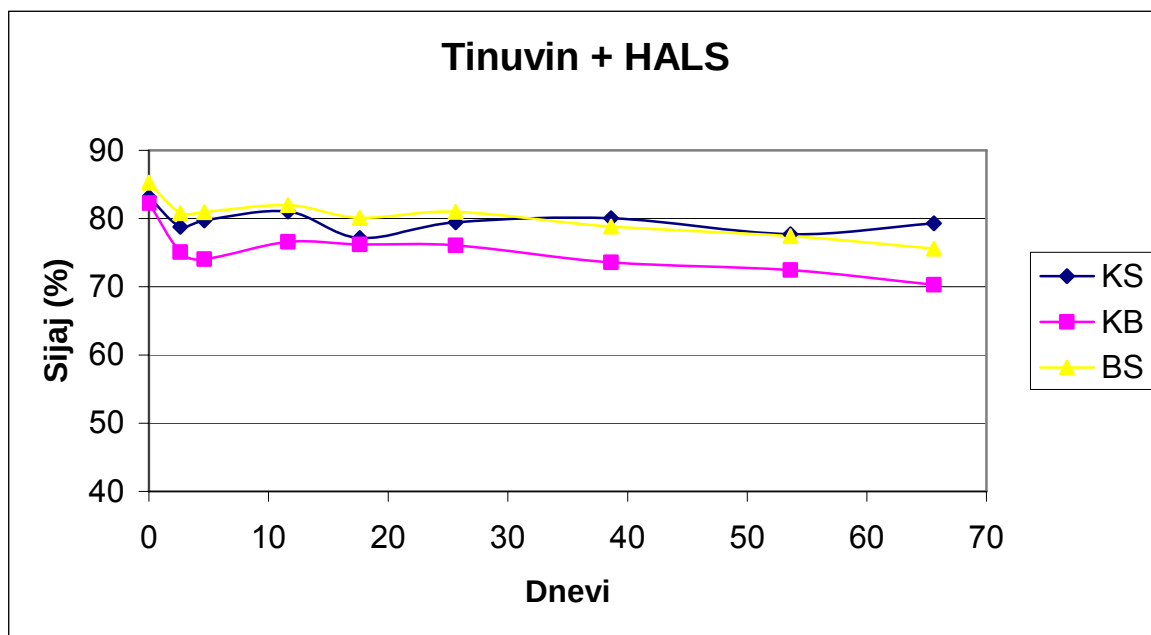
4.2.3 Vpliv na sijaj

Na sliki 17 vidimo primerjavo med sijajem vzorcev pred devet tedensko izpostavitvijo umetnemu pospešenemu staranju in po njej. Uporabljen je bil samo premaz brez UV zaščitnih dodatkov. Najmanj se je v tem obdobju spremenil sijaj Kebony javorja (KM), Biorez SYP (BS) in melamin breze (MB). Razlog, zakaj je končna meritev pri Biorez SYP pokazala večji sijaj kot na začetku, je najverjetneje nenatančna izvedba meritve. Ta bi lahko bila posledica krivljenja vzorcev, saj vrednosti meritev izvedenih na konkavni oziroma konveksni površini vsekakor nekoliko odstopajo od realnih vrednosti.



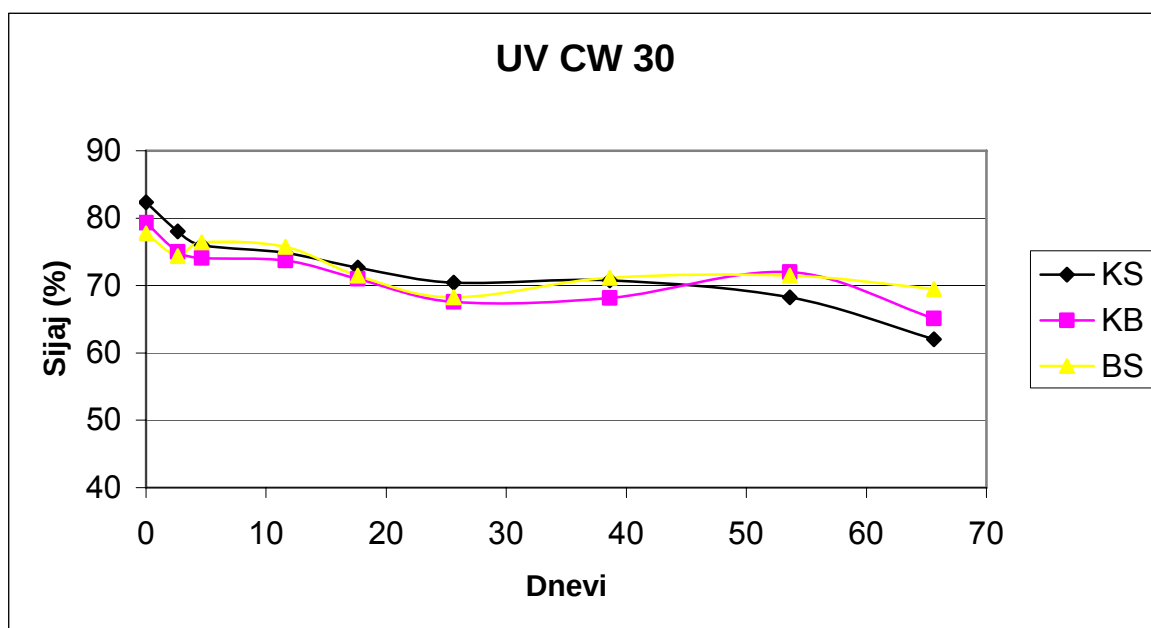
Slika 17: Sijaj pred 9 tedensko izpostavitvijo umetnemu pospešenemu staranju in po njej, pri premazu brez UV zaščite.

Najboljše rezultate pri sijaju s formulacijami z UV zaščito smo dobili pri uporabi kombinacije (Tinuvin + HALS) (slika 18) in HUC-8, ki sta omogočila najmanjše spremembe sijaja pri vseh treh testiranih lesnih vrstah (Kebony bukev, Kebony SYP in Biorez SYP). Kot najboljša opcija za ohranitev visokega nivoja sijaja premaznega sistema se izkaže (Tinuvin + HALS). Sprememba sijaja je glede na ostale premaze z dodanimi UV absorberji najnižja in je v rangu vrednosti 70 % – 82 %. V primeru Kebony javorja je tako razlika med začetno in končno vrednostjo meritve le 4 %. Pri Kebony bukev pa je rezultat nekoliko slabši, kar pripisujemo že prej omenjenemu pokanju vzorcev.

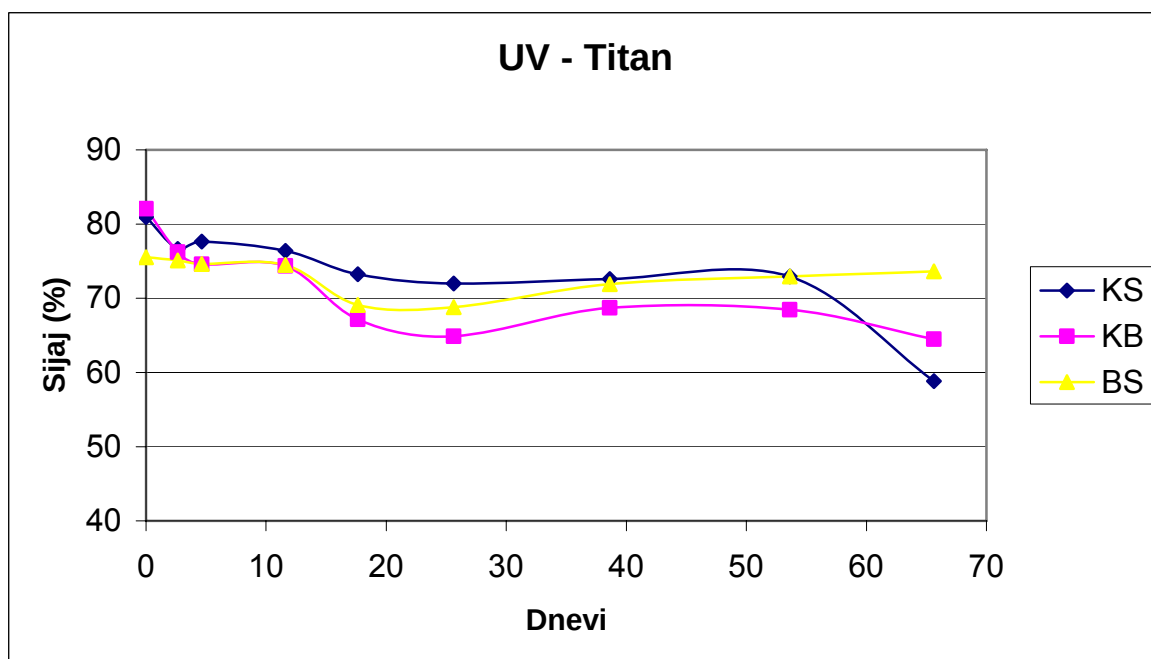


Slika 18: Sprememba sijaja glede na prvotno vrednost po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju pri vzorcih, zaščitnih z UV zaščitno kombinacijo (Tinuvin + HALS).

Dodatka UV CW 30 (slika 19) in UV-Titan (slika 20) sta se odrezala nekoliko slabše. Sijaj je v njunem primeru padel pod 70 %, v zadnjih desetih dneh pa smo zaznali dodaten strm padec vrednosti. Razlog za to bi lahko bila degradacija titanovega dioksida v filmu premaza (površina postane svetlejša, belkasta), posledično pa spremembe v molekulah veziva premaza. Pri UV-Titanu so razlog lahko ponovno razpoke v vzorcih, tako kot pri HUC-8. Iz obeh slik pa lahko razberemo to, da Kebony bukev ne kaže najboljših rezultatov v kombinaciji s tema dvema absorberjema.



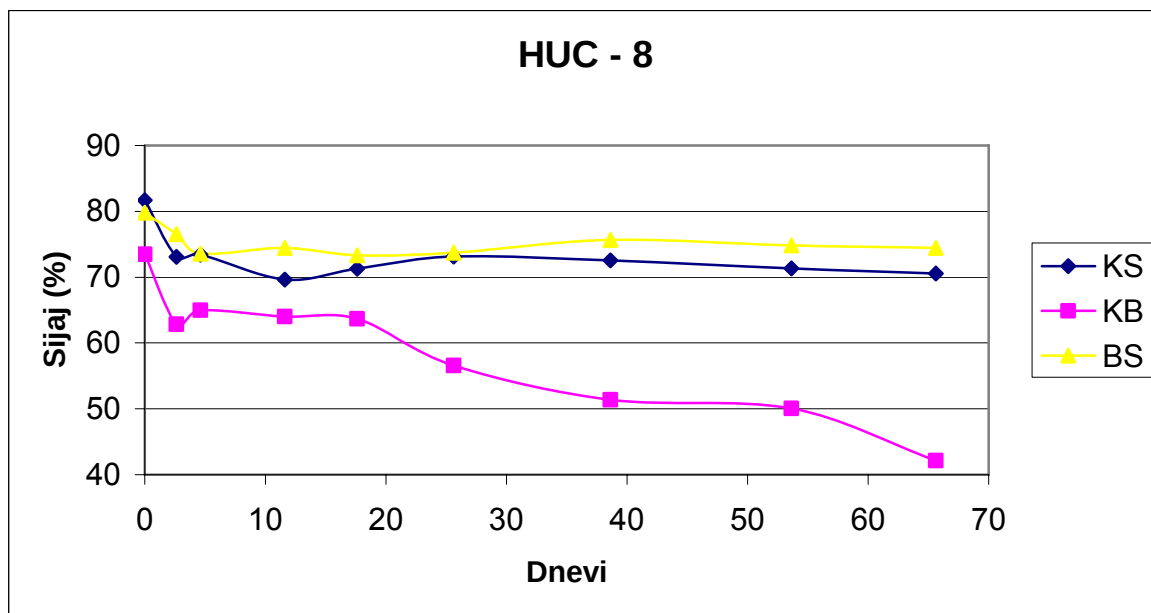
Slika 19: Sprememba sijaja glede na prvotno vrednost po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju pri vzorcih, zaščiteneh z UV dodatkom UV CW 30.



Slika 20: Sprememba sijaja glede na prvotno vrednost po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju pri vzorcih, zaščiteneh z UV dodatkom UV - Titan.

Komercialni UV absorber HUC-8 (slika 21) je prav tako pokazal dobre rezultate, še posebej, ko je bil v premazu nanesen na Biorez SYP (razlika med začetno in končno vrednostjo sijaja je bila le 5 %) in Kebony SYP.

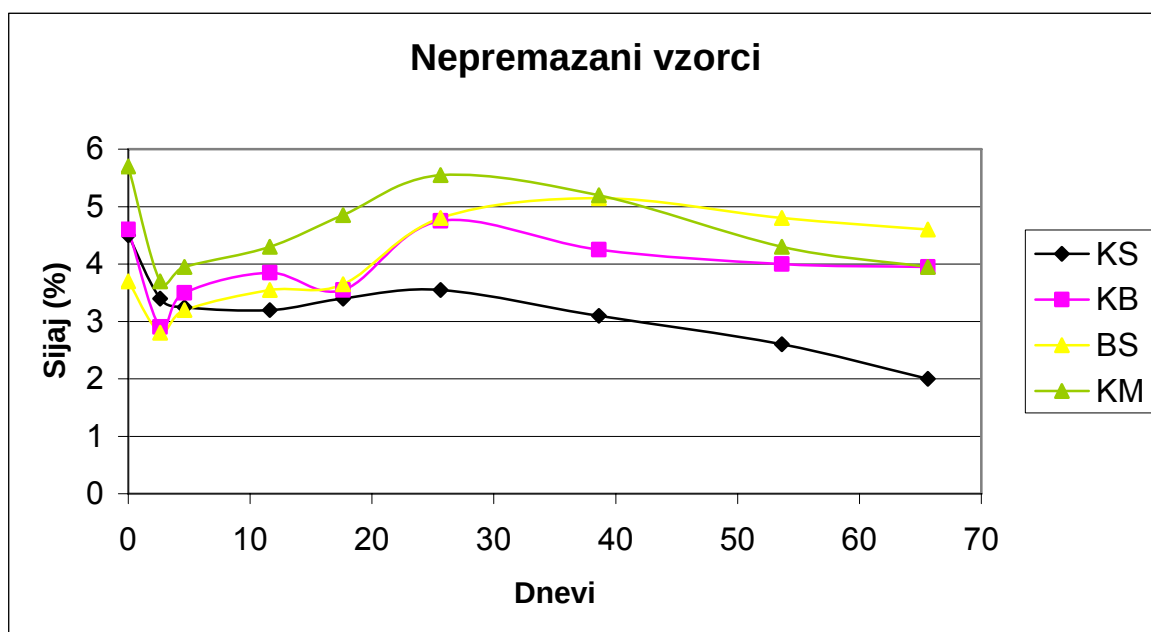
Kebony bukev pa je ponovno dosegla slabe rezultate (sijaj je upadel s 65 % na 42 %), predvsem po prvih 20 dneh izpostavitve. Zaznan je bil tudi padec med prvo in drugo meritvijo, nato je bil sijaj nekaj časa konstanten, vendar vseeno nižji kot pri drugih UV absorberjih. Seveda tudi tu kot razlog navajamo razpoke, ki so bile posledica krivljenja. Te razpoke namreč onemogočajo odboj svetlobe na površini.



Slika 21: Sprememba sijaja glede na prvotno vrednost po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju pri vzorcih, zaščiteneh z UV absorberjem HUC-8.

Nepremazani vzorci (slika 22) so začeli postajati motni zelo hitro po začetku izpostavitve. Po 68 urah izpostavitve je bila razlika v sijaju že signifikantna. Vendar tu ni več relevantno govoriti o sijaju, saj vrednosti pod 5 predstavljajo mat površino in ne več sijaja. Zaradi intenzivnega UV delovanja se je lignin kmalu začel degradirati, ti majhni delci so bili sproti sprani s površine in površina je bila močno poškodovana že v nekaj dneh. Poleg tega so se pojavile še številne razpoke.

Omeniti je treba še, da je Kebony SYP, ki je v primerih z UV zaščito dosegala najboljše rezultate, v primeru brez premaza izpadla najslabše. Transparentni premaz z UV zaščito je v našem primeru dobro opravil svoje delo.



Slika 22: Sprememba sijaja glede na prvotno vrednost po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju pri nepremazanih vzorcih.

4.2.4 Poškodbe po izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju

Glede pojava razpok v filmih premazov so bili rezultati zelo dobri. Število vseh testiranih vzorcev je bilo 45, razpoke pa smo odkrili le pri treh. Premaz je bil v bistvu zelo elastičen in »prilegajoč«, kar smo večkrat videli že v fazi pripravljanja in testiranja premaza. Pa tudi na koncu eksperimenta smo na nekaterih razpokanih vzorcih videli, da kljub razpoki premaz še vedno drži skupaj in prekriva razpoko. Kot je bilo že omenjeno, smo razpoke v filmu našli le na treh vzorcih (preglednica 5), pri enem Kebony bukev in pri dveh meranti. Kebony bukev je bila premazana s premazom, ki je vključeval UV dodatek UV CW 30. Razpoka je bila dolga 3 cm. Vzorca merantija sta bila premazana s premazom brez UV zaščite in razpoke so se pojavile po pravilu nad velikimi porami (slika 24). Prvi vzorec je imel tri razpoke (gostota razpok 1), drugi pa je bil glede na standard ocenjen z gostoto razpok 4. Na drugem vzorcu se je tudi že pojavilo nekaj lupljenja premaza.

Preglednica 5: Povzetek (predstavitev) ocenjevanja stopnje razpok v uporabljenih premazih na testiranih lesnih vrstah.

VZOREC	TIP PREMAZA	OCENA – št. razpok	OPOMBE
Kebony bukev	UV CW 30 absorber	Razred 1, S2 - c	Ena razpoka, dolga 3 cm
Meranti 1	Samo premaz	Razred 1, S3 - c	3 razpoke
Meranti 2	Samo premaz	Razred 4, S3 - c	Večje število razpok

Na sliki 23 vidimo, da so se pri acetiliranem lesu Accoya Radiata pojavili celo mehurji in temna diskoloracija, ki je bila vidna tudi na drugi strani vzorca. Velikost mehurja je bila približno 1,5 cm x 4 cm. Vzorec je bil premazan s premazom brez UV zaščite, sprememba barve pa je bila v zadnjih 30 dneh zelo nizka, če izključimo diskoloracijo. Razlog za nastanek mehurja je tem, da je UV svetloba poškodovala premaz, kemikalije od procesa modifikacije (acetiliranja) pa so začele izhajati iz lesa, kar je botrovalo slabi adheziji med premazom in substratom (lesom). To je povzročilo pojav mehurjev in diskoloracije.



Slika 23: Mehurji in diskoloracija na vzorcu *Pinus radiata*.



Slika 24: Pojav razpok v filmu nad velikimi porami in vzdolž rasti vlaken pri merantiju.

4.2.5 Test oprijemnosti filma

V preglednici 6 so prikazani rezultati testa oprijemnosti filma. Odličen stranski rezultat v tem eksperimentu je bila melamin breza, saj je pri uporabi premaza brez UV zaščite dosegla najboljšo oceno (1, 1). Tudi pri Kebony javor smo glede na referenčne lesne vrste dobili dobre rezultate.

Oprijemnost filma na podlagah smreke, Accoya Radiata in Biorez SYP je bila zelo slaba in glede na standard ocenjena z oceno 5.

Kar se tiče primerjave med UV zaščitnimi dodatki, je kombinacija (Tinuvin + HALS) prava izbira. Še posebej učinkovita je bila na Biorez SYP-u (Slika 25), kjer ostali dodatki niso imeli pravega efekta. Na splošno so bili rezultati najboljši pri Kebony bukev in sicer z UV dodatkom (Tinuvin + HALS) in HUC-8.

Preglednica 6: Rezultati testa oprijemnosti filma, različnih kombinacij UV zaščitnih dodatkov in lesnih substratov po 9 tedenski izpostavitvi pospešenim vremenskim razmeram.

Tip premaza	Lesna vrsta							
	Kebony bukev	Kebony javor	Kebony SYP	Biorez SYP	Meranti	Smreka	Accoya radiata	Melamin breza
Samo premaz	4, 3	2, 2	2, 3	5, 5	3, 4	5, 5	5, 5	1, 1
Tinuvin+ HALS	1, 2		2, 2	0, 1				
UV CV 30	2, 2		3, 2	4, 5				
UV Titan	2, 2		3, 3	5, 5				
HUC – 8	1, 2		1, 3	4, 4				

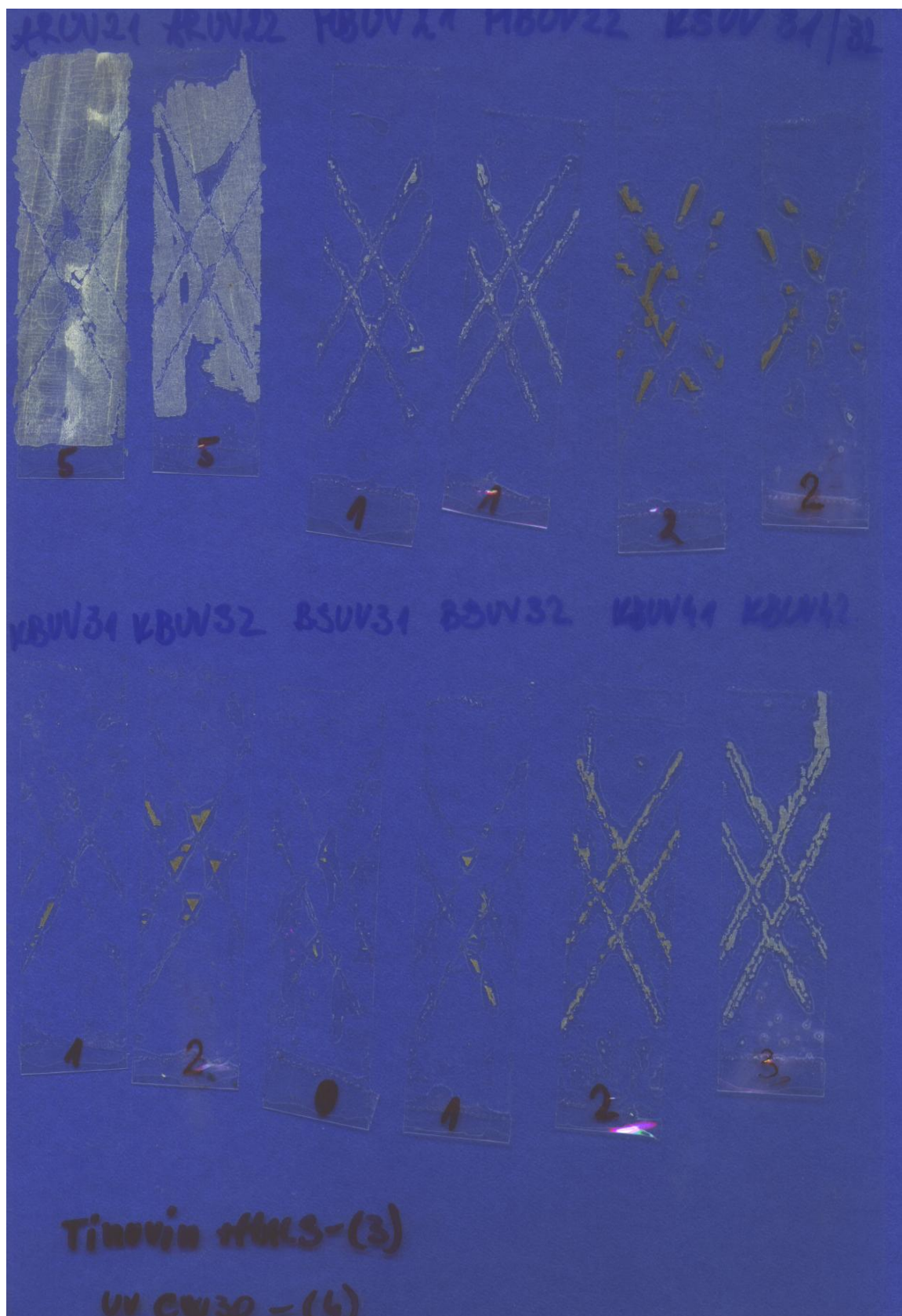
*testirali smo po dva vzorca posamezne lesne vrste (dve oceni).

Če primerjamo rezultate v 1. vrstici Preglednice 6 lahko trdimo, da je test oprijemnosti filma zelo dobro prestala melamin breza saj je bila s premazom, ki ni vseboval UV absorberjev ocenjena z oceno 1 (na obeh vzorcih). Pri izvajanju testa (križni rez) je bilo rezanje zelo oteženo, namreč film je postal po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju zelo trd. Rezultat spreminjanja barve je bil drugi najslabši, takoj za smreko. Ker je breza svetla lesna vrsta, je les potemnel.

V prihodnje se tu odpirajo še dodatne možnosti raziskav v zvezi z UV zaščito melamin breze z UV absorberji. Uporaba kombinacije (Tinuvin + HALS), UV CW 30 ali HUC-8 bi verjetno še povečala UV odpornost in zmanjšala spreminjanje barve.

Pri vzorcih smreke, Biorez SYP in Accoya Radiata, ki so bili premazani samo s premazom brez UV absorberjev, smo na odlepljenem lepilnem traku našli nekaj lesnih vlaken. To je bila posledica degradacije površine lesa, ker ga sam premaz brez UV absorberjev ni bil zmožen zaščititi.

Nekaj manjših lesnih delcev oz. vlaken je bilo opaženih tudi pri odlepljenem lepilnem traku na vzorcih, ki so bili zaščiteni z UV zaščitnimi dodatki. Tu so se pojavili zaradi izvedbe preglobokega reza v površino lesa, saj so bili vedno okoli reza samega in nikjer drugje.



Slika 25: Test oprijemnosti filma po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Rezultati brez dvoma kažejo, da uporaba nekaterih UV zaščitnih dodatkov oziroma sredstev na furfuriliranem lesu (Kebony, Biorez) močno pripomore k ohranitvi visoke ravni sijaja in barve premaznega sistema. V splošnem lahko UV spektre prepustnosti UV svetlobe preko transparentnih premazov z različnimi UV dodatki (povprečna debelina testiranih premazov je bila z manjšimi odstopanji okoli 70 µm) logično povežemo z rezultati (efektom) le teh. Tisti z nižjo UV svetlobno prepustnostjo praviloma kažejo boljše rezultate. To je bilo opazno že pri Kebony bukvi, kjer so že z uporabo premaza brez UV zaščite doseženi veliko boljši rezultati. Zanimivo je tudi to, da je bila bukev med eksperimentom podvržena močnemu pokanju in zvijanju, kar nekako izpodbija poudarjene pozitivne lastnosti furfuriliranja (dimenzijska stabilnost, ...). Posledično so bili rezultati meritev sijaja nekoliko slabši, kar pa ne velja za barvo in oprijemnost filma, tu je bila bukev med najboljšimi. Razlog pokanja in zvijanja bi morda lahko iskali v izdelavi vzorcev iz neprimerne cone debla. Dimenzijsko nestabilnost lahko najverjetneje povežemo tudi z edino odkrito razpoko v filmu, ki se je pojavila na furfuriliranem lesu bukve. Pri testu so bile odkrite zaradi njegove grobe anatomije le še pri merantiju.

Dokazali pa smo tudi, da visoka UV svetlobna prepustnost še ne pomeni, da bodo vsi ostali rezultati testov slabi. Pri eksperimentu smo namreč testirali tudi lastno pripravljen UV absorber UV-Titan (83 % UV svetlobna prepustnost). Kot zelo učinkovit se je izkazal le pri Biorez SYP-u, in sicer pri ohranjanju visoke ravni barve in sijaja premaznega sistema. Vendar pa je zelo slabo vplival na oprijemnost premaza na podlago.

Acetiliran les *Pinus radiata* in melamin breza sta v eksperimentu nastopala le v eni različici, in sicer premazana samo s premazom (brez UV zaščitnih dodatkov). Barva se je pri acetiliranem lesu *Pinus radiata* najbolj spremenila v začetnih 20 dneh izpostavitve umetnemu pospešenemu staranju, a bistveno manj kot pri smreki in melamin brezi. Sprememba sijaja je bila v rangu spremembe pri smreki. Očitno pa so bili pred apliciranjem premaza na lesu še ostanki procesa acetiliranja ali pa je UV svetloba poškodovala premaz, kemikalije od procesa acetiliranja pa so začele izhajati iz lesa, kar je botrovalo slabi adheziji med premazom in substratom (lesom). To je tudi možen razlog za pojav mehurjev in diskoloracije. Vse skupaj je verjetno vplivalo na rezultat testa oprijemnosti filma, saj je bil popolnoma nepričakovano slab. Oba vzorca sta bila ocenjena z najslabšo oceno (5), kajti film je odstopal v trakovih.

Prav nasprotno pa smo dobili odličen rezultat testa oprijemnosti filma pri brezi. Oba vzorca sta dosegla oceno 1. Najnižje vrednosti spremembe sijaja pri uporabi premaza brez UV zaščite smo izmerili pri Kebony javorju, Biorez SYP-u in melamin brezi. Iz teh rezultatov je razvidno, da bi bilo v prihodnje smotrno nadaljevati raziskave v smeri zmanjšanja sprememb v barvi in sijaju, kot posledice delovanja UV svetlobe.

Raziskava Placketta-a (1992) o umetnem pospešenem staranju acetiliranega furnirja *Pinus radiata* je pokazala, da acetiliranje izboljša barvno stabilnost in odpornost lesa na vremenske razmere pri 3000 urah izpostavitve. Testirali so tudi dva premaza, in sicer alkidnega (semi-transparentnega) ter akrilnega (pokrivnega). Za boljšega se je izkazal alkidni premaz. V našem eksperimentu lahko morda rezultate *Pinus radiata* primerjamo z

rezultatom smreke, ki je prav tako svetla drevesna vrsta. Pri uporabi akrilnega premaza brez UV absorberjev na vzorcih obeh drevesnih vrst je sprememba barve signifikantno večja pri smreki. Tipično temnenje in rumenenje lesa premazanega s transparentnim premazom acetiliranje močno zmanjša. V splošnem lahko torej trdimo, da acetiliranje in premaz tudi v naši raziskavi izboljšata odpornost lesa pri umetnem pospešenem staranju.

Tudi Beckers (1998) trdi, da acetiliranje izboljša odpornost lesa proti UV degradaciji, še posebej v kombinaciji s transparentnim premazom. Navaja tudi, da transparenten premaz brez UV absorberjev kmalu izgubi adhezijo s podlago, pojavijo se mehurji in premaz popolnoma odstopi. Če to povežemo z rezultati naše raziskave, opazimo, da je scenarij popolnoma enak. Mehurji in diskoloracija so se proti koncu 9 tedenske izpostavitve prav tako pojavili in vplivali na relevantne lastnosti pri testiranju.

Tomažič (2006) v raziskavi o premazih za zunanjo uporabo na lesu, modificiranem z derivatom imidazola ugotavlja, da so po naravnem in umetnem pospešenem staranju barvo manj spremenili sistemi, ki so imeli kot substrat z DMDHEU modificiran les. Poškodbe (luščenje, razpoke, mehurjenje, plesni) so bile precej bolj izrazite na nemodificiranem kot na DMDHEU modificiranem lesu. Modificiran les je bil glede na nemodificiranega za 27% dimenzijsko stabilnejši. Uporabljeni premazi (alkidni, akrilni) so boljše omakali DMDHEU modificiran les kot nemodificiranega (alkidni bolje kot akrilni). Tudi iz naših raziskav lahko sklepamo, da so po umetnem pospešenem staranju barvo manj spremenili modificirani vzorci (tu predvsem mislimo na furfuriliran les). Beckers (1998) enako trdi za acetiliran les. S transparentnim akrilnim premazom (z UV zaščito) premazan les, tudi po 72 dneh izpostavitve umetnemu pospešenemu staranju občutno ne spremeni ravni barve in sijaja premaznega sistema. Navaja še tudi, da se je bolje obnesel akrilni transparentni premaz.

V literaturi ni zaslediti (ali pa so zelo obrobne in skope) podobnih raziskav s furfuriliranim lesom, je pa več raziskanega v zvezi z acetiliranim lesom. Preprečevanje sivenja furfuriliranega in acetiliranega lesa s transparentnim akrilnim premazom se je vsekakor izkazalo za učinkovito. Pri zaščiti furfuriliranega lesa igrajo pomembno vlogo različni UV zaščitni dodatki, saj vsi ne delujejo enako, poleg tega delujejo različno glede na uporabljeno drevesno vrsto. Lahko bi potegnili vzporednico z ugotovitvami raziskav pri acetiliranem lesu. Furfurilacija lesa v kombinaciji z ustreznim transparentnim premazom nam vsekakor dalj časa ohranja visoko raven sijaja in privlačne temne barve premaznega sistema.

V primerjavi z acetiliranim lesom nismo pri eksperimentu na nobenem vzorcu zasledili mehurjenja, luščenja in diskoloracij, kar kaže na odlično adhezijo med premazom in substratom.

5.2 SKLEPI

Na podlagi primerjave rezultatov opravljenih raziskav lahko oblikujemo naslednje sklepe:

- Po postopku furfuriliranja, modificiran les v kombinaciji z ustreznim transparentnim premazom vsekakor dalj časa ohranja visoko raven sijaja in privlačne temne barve premaznega sistema;
- Za najboljšo izbiro med modificiranim lesom veljata Kebony SYP in Biorez SYP;
- Modificiran les Kebony in Biorez sta se med eksperimentom izkazala s podobnimi rezultati, zato lahko rečemo, da sta med seboj primerljiva;
- Pri acetiliranem lesu *Pinus radiata* (AccoyaTM) je bila začetna sprememba barve nekoliko večja, kasneje pa konstantna in najnižja;
- Med uporabljenimi UV zaščitnimi sredstvi je najbolj učinkovita kombinacija (Tinuvin + HALS);
- Pri testu oprijemnosti filma sta bila rezultatsko najboljša Biorez SYP in melamin breza, pri njej pa se odpirajo tudi nove možnosti raziskav z UV zaščitnimi dodatki oziroma zmanjševanja barvnih sprememb, kot posledice UV svetlobe.

6 POVZETEK

Raziskovali smo možnosti preprečevanja sivenja različnih tipov furfuriliranega in acetiliranega lesa z različnimi UV zaščitnimi dodatki. V sklopu tega smo se usmerili v raziskavo UV stabilnosti premazanega in nepremazanega lesa Kebony (bukev, javor, SYP) in Biorez (SYP) ter acetiliranega lesa (*Pinus radiata* – Accoya radiata), adheziji akrilnega premaznega sistema po 9 tedenski izpostavitvi umetnemu pospešenemu staranju ter vpliva različnih UV zaščitnih sredstev nanjo. Kot referenčne lesne vrste smo uporabili smreko, meranti in melamin brezo. Za eksperiment smo posebej formulirali premaz na osnovi vodne akrilne disperzije (40 % suhe snovi), v katerega smo vmešali štiri različne UV zaščitne dodatke. Vzorci so bili premazani le na strani, ki je bila pri eksperimentu izpostavljena, ostali štirje stranski robovi pa so bili zaščiteni z dvokomponentnim epoksi premazom.

Pred apliciranjem premazov na vzorce smo opravili izvedli meritve UV prepustnosti filma vseh tipov pripravljenih premazov. Še pred začetkom cikličnega 9 tedenskega testa umetnega pospešenega staranja, smo izmerili barvo, sijaj in maso premazanih in nepremazanih vzorcev, z namenom kasnejšega primerjanja sprememb. Cikel se je začel s 24 urno fazo kondenzacije pri 45 °C, kateri je sledila 2,5 urna faza z UV lučmi (tip UV 340) pri temperaturi 60 °C. Sledilo je 0,5 ure brizganja z vodo in kot zadnja faza spet 2,5 urna UV izpostavitve. Čas izvajanja enega cikla je trajal 6 dni, oziroma 144 ur. Maso vzorcev smo izmerili na začetku, po prvi fazi kondenzacije in nato vsak teden, vedno na suhih vzorcih. Pozneje smo merjenje mase izvajali vsakih 14 dni. Po izteku 9 tedenske izpostavitve smo opravili vlažni test oprijemljivosti filma.

Rezultate opravljenih meritev smo shranjevali v datoteke, jih na koncu grafično prikazali in ugotovili naslednje. UV VIS posnetek prepustnosti filma je pokazal, da je UV absorber z najnižjo prepustnostjo UV svetlobe kombinacija (Tinuvin + HALS) (20 %). Sledijo mu HUC-8 (46 %), UV CW 30 (60 %) itd. Rezultati testov kažejo, da premazi z najnižjim odstotkom UV prepustnosti dosežejo najboljše rezultate. Po 9 tedenskem obdobju izpostavitve pospešenim vremenskim razmeram so najbolj opazne barvne spremembe vzorcev. Barva se je najbolj spremenila v prvih 2,5 – 5 dneh eksperimenta. Pri nepremazanih vzorcih je najboljši rezultat dosegla Kebony SYP, ko smo uporabili samo premaz brez UV zaščite pa so bili rezultati izenačeni (Accoya radiata – *Pinus radiata*, Kebony bukev, meranti, SYP). Najboljše kombinacije, so bile: UV zaščitna dodatka (Tinuvin + HALS) in UV CW 30 dobro ščitita Kebony bukev in Kebony SYP; sredstvi UV CW 30 in lastno narejeni UV-Titan pa sta prava izbira za Biorez SYP, kar je nekoliko presenetljivo, saj je absorber UV-Titan dosegel slab rezultat UV svetlobne prepustnosti (83 %). Tako Biorez SYP kot Kebony bukev sta dosegla dober rezultat tudi v primeru, ko premaz ni vseboval UV zaščite. Pri sijaju je bilo dokaj podobno. Najboljša kombinacija za ohranitev sijaja sta UV dodatka (Tinuvin + HALS) in HUC-8, ter lesni vrsti Kebony SYP in Biorez SYP. V primeru uporabe premaza brez UV zaščite je bilo najmanj sprememb zaznati pri Kebony javor, Biorez SYP in melamin breza, ko pa les sploh ni bil premazan sta izstopala Biorez SYP in Kebony javor. Lastno narejeni premaz je bil zelo elastičen in izmed 45 vzorcev smo na koncu pri pregledu odkrili le 3 vzorce z razpokami, od tega sta bila dva vzorca merantija in en vzorec Kebony bukev. Na obeh vzorcih Accoya radiata, ki sta bila premazana s premazom brez UV zaščite so se pojavili mehurji ter temna diskoloracija. Kar se tiče oprijemnosti filma je kot odličen stranski rezultat izstopala melamin breza (najboljša ocena testa, premaz brez UV zaščite!). Za najboljšo kombinacijo

bi lahko spet izbrali (UV absorber Tinuvin + HALS) in Biorez SYP, Kebony bukev pa je glede na vse UV absorberje najbolj kompatibilna. Z eksperimentom smo potrdili našo domnevo, da bosta Kebony in Biorez dosegla podobne rezultate in sta zato med seboj primerljiva. Kar zadeva acetiliran les Accoya radiata (*Pinus radiata*), lahko rečemo, da je bila začetna sprememba barve nekoliko večja, kasneje pa konstantna in najnižja (nepremazan les). S primerjavo dobljenih rezultatov smo prišli tudi do sklepa, da za najboljšo izbiro med modificiranim lesom veljata Kebony SYP in Biorez SYP, med uporabljenimi UV absorberji pa je najbolj učinkovita kombinacija Tinuvin + HALS.

7 VIRI

- Ambrosi P., Offredi P. 1996. The Painters Manual. Milan, HB Pi.erre.
- Batista dos Santos P., Souza de Fereira M. 1999. Furfuryl Alcohol Polymerisation Inside Capillaries. *Synthetic Metals*, 101: 635-636
- Baysal E., Ozaki S.K., Yalinkilic M.K. 2004. Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates. *Wood Science Technology*, 38: 405-415
- Beckers E.P.J., de Meijer M., Militz H., Stevens M. 1998. Performance of Finishes on Wood that is Chemically Modified by Acetylation. *Journal of Coatings Technology*, 70, 878: 59-67
- 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 (22. jan. 2007)
- Choura M., Belgacem N.M., Gandini A. 1996. Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking. *Macromolecules*, 29, 11: 3839-3850
- 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
- Goldstein I.S., Jeroski E.B., Lund A.E., Nielson J.F., Weaver J.W. 1961. Acetylation of Wood in Lumber Thickness. *Forest Product*, 36: 363-370
- Hill C. 2006. Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes. West Sussex, John Wiley & Sons, Ltd: 233 str.
- James J. Scion's technology purchased by leading European wood acetylation company. 2006. (5. sept. 2006)
<http://www.scionresearch.com/Media+releases.aspx?PageContentID=916> (6. nov. 2006)
- Lande S., Westin M., Schneider M. 2004a. Properties of Furfurylated Wood. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 19(Suppl. 5): 1-9
- Lande S.(WPT), Westin M.(SP), Schneider M.(UNB). 2004b. Eco-efficient wood protection Furfurylated Wood as Alternative to Traditional Wood Preservatives, PowerPoint presentation. (osebni vir, 15. mar. 2006)
- Larsson Brelid P., Simonson R., Bergman Ö., Nilsson T. 2000. Resistance of Acetylated Wood to Biological Degradation. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 58: 331-337

- Ozaki S.K., Yalinkilic M.K., Imamura Y., Souza M.F. 2001. Effect of boron compounds-furfuryl alcohol treatment of wood on dimensional stability, termite resistance and boron leachability. The international research group on wood preservation, document number IRG/WP 01-40195. Paper prepared for 32nd Annual Meeting, Nara, May 20-25th, Japan.
- 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
- Schneider M. 2002. Furan polymer impregnated wood, method for preparing the polymer and uses thereof. Patent number: WO0230638.
- Tomažič M. 2006. Premazi za zunanjo uporabo na lesu, modificiranjem z derivatom imidazola. Doktorska disertacija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 153 str.
- Valet A. 1997. Coating Technology – Light Stabilizers for Paints. Hannover, C.R. Vincentz: 144 str.
- Westin M., Lande S. 2004. Furfurylation of wood – Technology scale-up and commercial status (SP-Trätekt, Wood Polymer Technologies), PowerPoint presentation. (osebni vir, 15. mar. 2006)
- WPT – Wood Polymer Technologies ASA
<http://www.kebonyproducts.com> (3. apr. 2006)
<http://www.wpt.no> (3. apr. 2006)
- BS 5082. Water-borne priming paints for woodwork. 1993: 14 str.
- EN 927-1. Paints and varnishes - Coating materials and coating systems for exterior wood – Part 1: Classification and selection. 1996: 10 str.
- prENV 927-2. Paints and varnishes - Coating materials and coating systems for exterior wood – Part 2: Performance specification. 2000: 12 str.
- prEN 927-3. Paints and varnishes - Coating materials and coating systems for exterior wood – Part 3: Natural weathering test. 2000: 21 str.
- 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. 2004: 16 str.
- ISO 4628-4. Paints and varnishes – Evaluation of degradation of coatings – Designation of intensity, quantity and size of common types of defect – Part 4: Assessment of degree of cracking. 2000: 5 str.

SKH publication 98-04 dd. 2003-06-01. Conditions for the finishing of joinery with water-borne paints in the joinery industry – APPENDIX 2: Endurance of water-borne paint with other materials. 2003: 8 str.

SKH publication 99-02 dd. 2004-09-01. Basis of assessment for opaque primer systems for timber. 2004: 12 str.

SKH publication 00-01 dd. 2004-09-01. Basis of assessment for transparent film forming coatings on timber. 2004: 14 str.

SKH publication 00-02 dd. 2002-11-01. Harmonized directive quality-assurance of »Film forming coatings for application in joinery«. 2002: 9 str.

ZAHVALA

Zahvala gre mentorju dr. Marku Petriču, izr. prof., za potrpežljivost in pomoč pri začetnih formalnostih potrebnih za odhod na inštitut SHR na Nizozemsko ter nasvete pri izdelavi same diplomske naloge.

Za opravljeno recenzentsko delo gre zahvala tudi prof. dr. Vesni Tišler.

Zahvalil bi se tudi članom celotnega LC Wageningen, ki so mi bili ob prihodu na Nizozemsko v veliko pomoč pri iskanju same namestitve, urejanju potrebnih dokumentov ter ostalih stvari. Za nesebično pomoč se posebej zahvaljujem Jan Willem-u, Chris-u, Lissane, Sylvie in Leonie.

Thanks goes also to the whole SHR staff, for warm welcome, help and support during my staying there, being patient and professional. A special thanks goes to Marina van der Zee, Niels Lutke Schipholt, Wiro Cobben and Frieda van Haaster for sharing their width specter of knowledge and experiences with me.

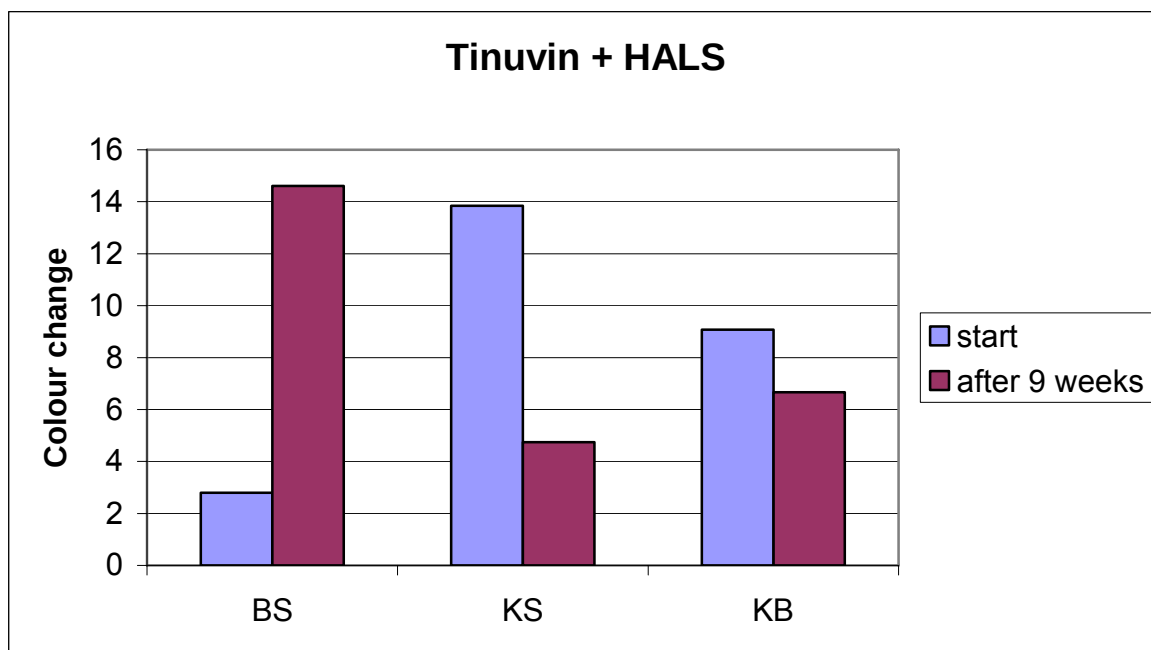
Na tem mestu bi se rad zahvalil tudi domačim in ostalim, ki so na kakršenkoli način pripomogli k izdelavi te diplomske naloge pa so ostali neimenovani.

PRILOGE

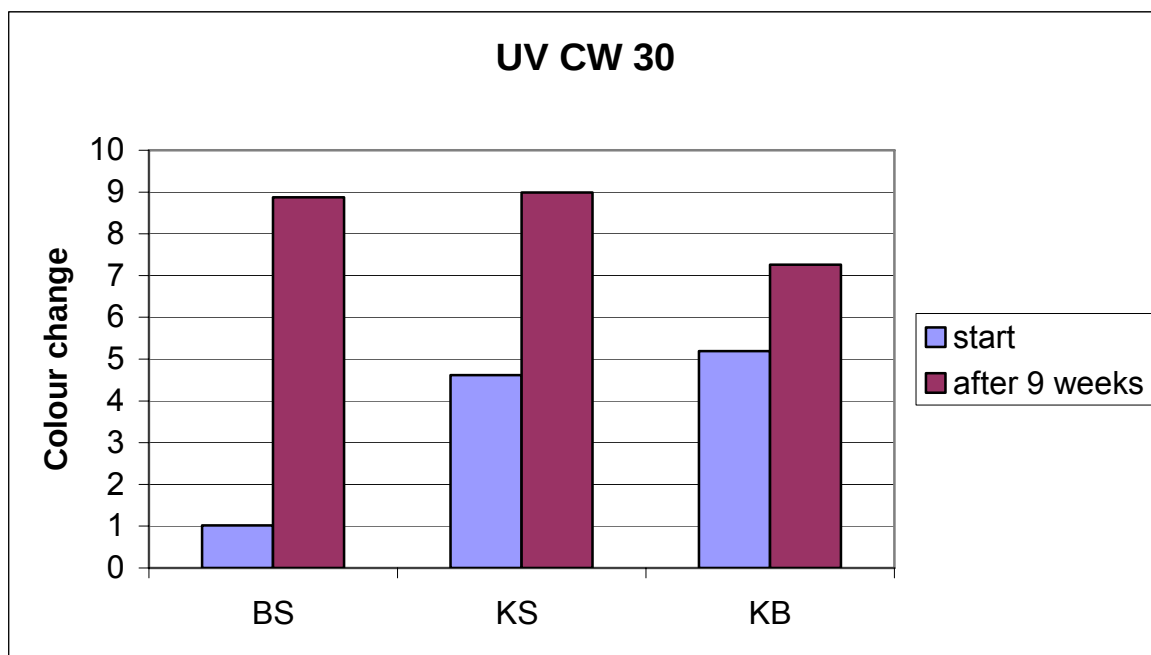
Priloga A: Barvna sprememba Biorez SYP-a, merantija in Kebony bukev po 68 urah izpostavitve (nepremazani).



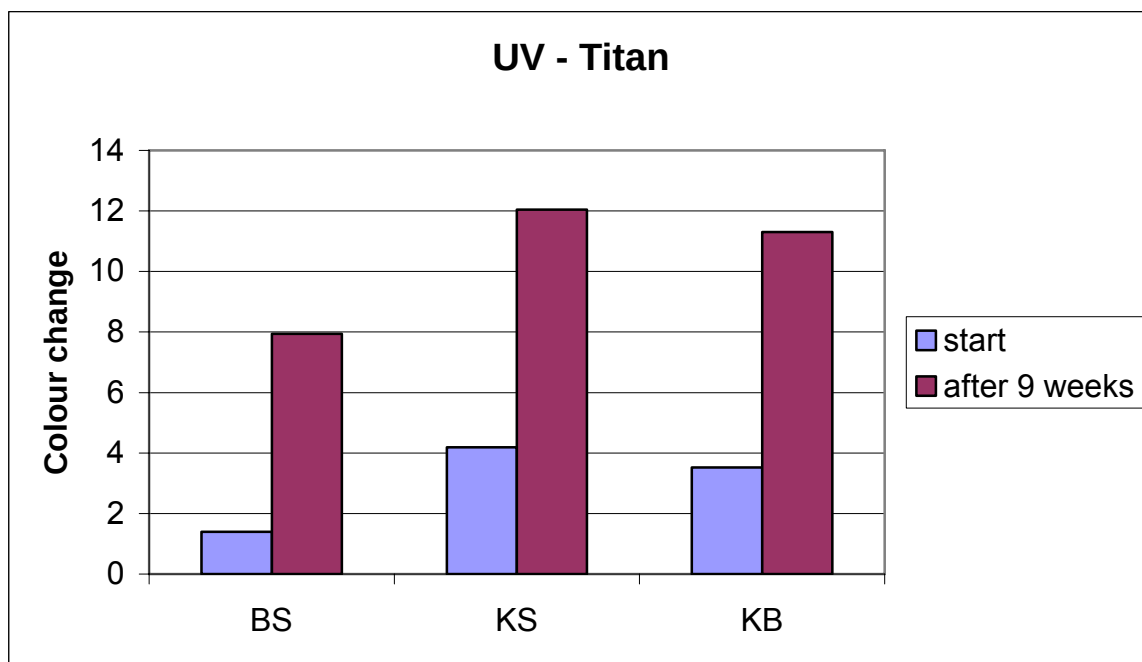
Priloga B: Sprememba barve pri vzorcih, zaščitnih z UV zaščitno kombinacijo (Tinuvin + HALS).



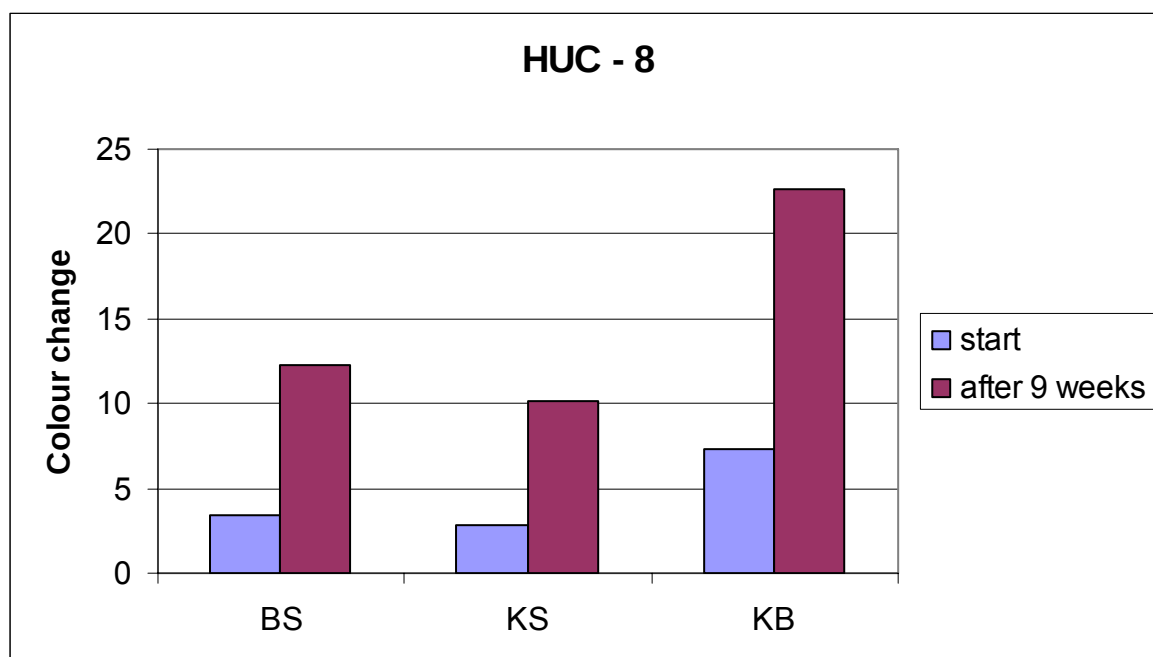
Priloga C: Sprememba barve pri vzorcih, zaščitnih z UV zaščitnim dodatkom UV CW 30.



Priloga D: Sprememba barve pri vzorcih, zaščitnih z UV zaščitnim sredstvom UV - Titan.



Priloga E: Sprememba barve pri vzorcih, zaščitenih z UV dodatkom HUC-8.



Priloga F: Meritve spreminjanja mase vzorcev med 9 tedensko izpostavitvijo pospešenim vremenskim razmeram.

	20.03.	24.03.	31.03.	03.04.	11.04.	19.04.	02.05.	17.05.	29.05.
Oznaka	Masa pred začetkom testa	Masa po 24 urah kondenzacije	Masa po enem tednu umet. posp. staranja	Masa po fazi kondenzacije + 1 prostem dnevu	Po 6 dneh um. posp. staranja in fazi kondenzacije	Masa po enem QUV ciklu	Masa po 14 dneh	Masa po 14 dneh	Masa po koncu testa
KBUV21	147,95	147,91	146,36	147,23	146,45	146,12	144,51	144,32	143,95
KBUV22	155,44	155,46	152,75	153,48	152,92	152,69	152,26	151,42	151,46
KMUV21	153,57	152,96	149,77	151,1	150,06	149,94	148,2	147,35	147,68
KMUV22	153,47	153,13	151,31	152,09	151,41	151,56	151,07	150,04	149,99
KSUV21	139,39	137,96	135,47	137,59	136,84	137,37	134,82	134,78	135,8
KSUV22	136,06	135,08	131,79	133,14	132,36	132,57	131,67	130,56	130,68
BSUV21	146,12	146,01	144,3	147,79	147,04	147,46	144,58	145,09	148,34
BSUV22	145,78	145,19	143,52	146,19	144,96	145,82	143,03	142,51	144,21
MUV21	136,78	135,17	130,54	134,7	132,89	133,14	129,4	129,2	131,84
MUV22	126,3	125,17	120,78	123,33	122,57	123,35	121,89	121,9	123,76
SUV21	89,34	87,81	85,37	89,84	89,68	88,23	84,95	84,36	86,37
SUV22	92,04	91,03	87,54	90,35	89,85	89,74	87,81	86,98	88,11
ARUV21	90,73	90,25	89,63	91,83	91,33	91,32	88,26	87,79	96,36
ARUV22	95,49	94,72	94,2	95,12	96,17	95,02	92,9	92,43	92,82
MBUV21	108,17	106,6	103,39	106,15	105,28	104,81	102,05	102,31	102,85
MBUV22	125,72	124,26	120,58	121,78	121,67	120,9	119,29	118,66	118,48
KSUV31	136,3	136,22	132,46	134,54	134,27	133,94	131,31	131,06	132,22
KSUV32	132,46	132,14	129,41	130,42	130,66	129,74	128,97	127,81	127,9
KBUV31	154,03	153,93	151	152,46	151,68	151,16	149,58	148,9	149,61
KBUV32	157,35	157,16	155,14	156,16	155,53	154,91	155,08	153,25	153,36
BSUV31	123,83	124,3	122,78	125,5	125,3	124,99	122,47	122,11	123,25
BSUV32	139	139,46	138,53	139,88	139,66	139,44	140,48	137,82	140,06
KBUV41	142,35	142,49	141,14	142,46	142,92	142,45	140,98	140,56	141,09
KBUV42	157,12	157,34	154,66	155,6	155,01	154,38	153,78	152,96	153,13
KSUV41	137,21	137,1	134,07	136,29	134,56	134,81	132,79	132,54	133,26
KSUV42	134,61	134,67	131,33	134,31	131,82	131,85	131,42	129,83	130,03
BSUV41	138,63	139,37	137,37	139,58	139,31	139,06	136,96	136,43	137,65
BSUV42	141,58	142	139,49	144,07	141,27	141,67	140,4	138,67	138,86
KSUV51	137,71	137,11	134,03	135,61	135,02	135,23	133,2	132,6	133,15
KSUV52	139,26	138,37	135,01	138,15	135,81	135,72	135,08	133,8	133,98
KBUV51	148,96	149,64	148,46	149,39	150,49	151,78	149,58	149,86	151,6
KBUV52	147,54	147,87	146,62	148,34	148,13	147,64	147,47	146,85	147,63
BSUV51	142,12	142,98	142,32	143,28	144,4	145,13	141,03	142,7	143,55
BSUV52	143,98	144,31	143,04	146,17	146,59	145,31	143,13	142,23	143,74
KBUV61	156,28	157,13	156,1	156,52	157,29	158,16	157,93	160,41	164,47

KBUV62	147,16	148,06	146,46	147,44	147,24	147,29	147,79	148,47	150,84
KSUV61	144,44	149,56	142,43	145,66	143,91	144,03	139,8	140,1	140,24
KSUV62	134,46	135,35	131,28	133,64	132,53	133,04	130,38	129,88	129,53
BSUV61	144,98	144,56	145,33	149,73	148,16	149,54	143,12	144,08	145,73
BSUV62	148,24	148,89	147,9	151,34	150,95	152,17	149,26	147,88	148,56

UNCOATED SAMPLES

BSUV11	144,47	156,09	186,76	191,45	194,56	196,76	191,57	178,17	187,12
BSUV12	136,86	146,84	165,47	169,01	167,21	168,34	167,05	151,23	159,78
KSUV11	133,32	139,44	151,47	156,89	160,58	164,46	162,47	157,69	155,19
KSUV12	135,77	142,46	151,03	156,33	158,34	161,16	165,28	151,56	153,24
KMUV11	154,47	158,99	158,91	161,83	160,73	160,71	154,19	153,35	155,25
KMUV12	148,49	151,72	151,82	155,67	155,59	157,47	156,29	151,74	154,83
KBUV11	146,74	150,51	152,27	157,08	156,87	160,01	155,61	152,08	158,15
KBUV12	158,89	163,2	171,62	176,24	175,66	176,24	173,34	165,85	168,78

Mohorič I. Preprečevanje sivenja furfuraliranega in acetiliranega lesa.

Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo, 2007
