

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Matej ŠTROVS

**VPLIV TEMPERATURE TERMIČNE MODIFIKACIJE NA
OMOČLJIVOST MODIFICIRANEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**INFLUENCE OF THERMAL MODIFICATION TEMPERATURE ON
WETTABILITY OF WOOD**

GRADUATION THESIS
University Studies

Ljubljana, 2010

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Eksperimentalno delo je bilo opravljeno v Laboratoriju za obdelavo površin in v Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja določil prof. dr. Marka Petriča, za recenzenta pa izr. prof. dr. Milana Šerneka.

Mentor: prof. dr. Marko Petrič

Recenzent: izr. prof. dr. Milan Šernek

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Podpisani se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Matej Štrovs

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Dn
DK UDK 630*829
KG les/termična modifikacija/prosta površinska energija/kontaktne kot
AV ŠTROVS, Matej
SA PETRIČ, Marko (mentor)/ŠERNEK, Milan (recenzent)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2010
IN VPLIV TEMPERATURE TERMIČNE MODIFIKACIJE NA OMOČLJIVOST
MODIFICIRANEGA LESA
TD Diplomsko delo (Univerzitetni študij)
OP IX, 44 str., 2 pregl., 26 sl., 6 pril., 38 vir
IJ sl
JI sl/en
AI Termična modifikacija lesa bistveno spremeni lastnosti lesa. Z vidika površinske obdelave sta pomembni lastnosti omočljivost in prosta površinska energija. Les smreke smo termično modificirali pri temperaturah 70 °C, 105 °C, 120 °C, 140 °C, 180 °C in 210 °C. Vzorcem smo s tehtanjem po končani termični modifikaciji določili izgubo mase. Na modificiranih vzorcih smo kontaktne kote destilirane vode, dijudometana in formamida merili po Wilhelmyjevi metodi s ploščico, s tenziometrom (Krüss Processor Tensiometer K100). Iz izmerjenih kontaktnih kotov smo izračunali proste površinske energije modificiranih vzorcev po metodi Owens/Wendt/Rabel/Kaelble. Ugotovili smo, da z naraščanjem temperature termične modifikacije lesa narašča tudi izguba mase. Zaznali smo vpliv temperature termične modifikacije na kontaktne kot tekočin na lesu. Pri destilirani vodi smo na primer ugotovili dvig kontaktnih kotov s povišano temperaturo modifikacije. Izračuni površinskih energij kažejo rahlo naraščanje proste površinske energije z višanjem temperature termične modifikacije lesa.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 630*829
CX wood/thermal modification/surface free energy/contact angle
AU ŠTROVS, Matej
AA PETRIČ, Marko (supervisor)/ŠERNEK, Milan (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2010
TI INFLUENCE OF THERMAL MODIFICATION TEMPERATURE ON WETTABILITY OF WOOD
DT Graduation thesis (University studies)
NO X, 44 p., 2 tab., 26 fig., 6 ann., 38 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Thermal modification of wood significantly changes its properties. For the purpose of surface finishing, the main characteristics of wood are its wettability and surface free energy. Spruce wood was thermally modified at temperatures of 70 °C, 105 °C, 120 °C, 140 °C, 180 °C and 210 °C. After the thermal modification process, we determined mass loss of the samples. On the modified specimens, we measured contact angles of distilled water, diiodomethane and formamide by the Wilhelmy plate method with a Kruss tensiometer K100. Using the obtained data we calculated surface free energy of the modified samples by the Owens/Wendt/Rabel/Kaelble method. We found out that with increasing temperature of thermal modification, mass loss increases also. We also stated that the modification temperature influences contact angles of liquids on wood. For instance, we noticed an increase of contact angles of the distilled water with the increase of the modification temperature. Surface energy calculations showed its slight increase also with the raise of modification temperature.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key Words Documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Kazalo prilog	IX
1 UVOD	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	2
1.2 CILJI NALOGE	2
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA	3
2.1.1 Postopki termične modifikacije	3
2.1.2 Parametri termične modifikacije	4
2.1.2.1 Temperatura	4
2.1.2.2 Trajanje modifikacije	5
2.1.2.3 Lesna vrsta	5
2.1.3 Lastnosti termične modifikacije	5
2.1.3.1 Barva	5
2.1.3.2 Izguba mase	6
2.1.3.3 Hidrofobnost	7
2.1.3.4 Vrednost pH	7
2.1.3.5 Ostale lastnosti	8
2.1.3.6 Kemične spremembe termično modificiranega lesa	8
2.2 PROSTA POVRŠINSKA ENERGIJA IN POVRŠINSKA NAPETOST	9
2.2.1 Metode določevanja proste površinske energije trdnih snovi	10
2.2.2 OWRK metoda določevanja proste površinske energije trdnih snovi	11
2.3 OMOČLJIVOST LESA	13
2.3.1 Definicija kontaktnega kota	14
2.3.2 Merjenje kontaktnih kotov na lesu	15
2.3.2.1 Wilhelmyjeva metoda merjenja kontaktnih kotov s ploščico	16

2.3.3	Literaturni podatki o kontaktnih kotih vode na nemodificiranem in modificiranem lesu	18
3	MATERIALI IN METODE	19
3.1	MATERIALI	19
3.1.1	Vzorci lesa	19
3.1.2	Testne tekočine za merjenje kontaktnih kotov na lesu	20
3.1.2.1	Destilirana voda	20
3.1.2.2	Dijodometan	20
3.1.2.3	Formamid	21
3.2	METODE	21
3.2.1	Priprava vzorcev za termično obdelavo lesa	21
3.2.2	Termična obdelava v komori	22
3.2.2.1	Določanje izgube mase	24
3.2.3	Priprava vzorcev za meritve s tenziometrom	24
3.2.4	Merjenje kontaktnih kotov lesa	25
4	REZULTATI	28
4.1	IZGUBA MASE	28
4.2	KONTAKTNI KOTI PRI POSAMEZNIH TEMPERATURAH MODIFIKACIJE	29
4.3	POVPREČNI KONTAKTNI KOTI	33
4.4	POVPREČNI KONTAKTNI KOTI VODE V ODVISNOSTI OD GOSTOTE LESA	34
4.5	IZRAČUN PROSTIH POVRŠINSKIH ENERGIJ	35
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	36
5.1	IZGUBA MASE	36
5.2	KONTAKTNI KOTI	36
5.3	PROSTA POVRŠINSKA ENERGIJA	38
5.4	SKLEPI	39
6	POVZETEK.....	40
7	VIRI.....	41
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Povprečna izguba mase pri posameznih temperaturah termične modifikacije lesa.....	28
Preglednica 2: Prosta površinska energija lesa pri različnih temperaturah modifikacije.....	35

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Sprememba barve termično modificiranega lesa pri temperaturah od 120 °C do 220 °C v razmakih 20°C.....	6
Slika 2: Vpliv temperature termične modifikacije na gostoto bukovega lesa pri postopku Thermo wood.....	6
Slika 3: Reakcijski mehanizmi termične modifikacije lesa.....	9
Slika 4: Graf linearne regresijske premice pri metodi OWRK.....	13
Slika 5: Različna omočitev tekočin na trdi podlagi.....	13
Slika 6: Shematsko prikazan kontaktni kot.....	14
Slika 7: Wilhelmyjeva metoda merjenja kontaktnih kotov s ploščico	16
Slika 8: Diagram merjenja sile v odvisnosti od časa pri Wilhelmyjevi metodi.....	17
Slika 9: Vzorec za merjenje izgub mase in termično modifikacijo (levo) ter vzorec za merjenje kontaktnih kotov (desno).....	19
Slika 10: Kemijska struktura dijudometana.....	21
Slika 11: Kemijska struktura formamida.....	21
Slika 12: Sušenje vzorcev pred termično obdelavo.....	22
Slika 13: Vakuumska tlačna komora Kambič.....	23
Slika 14: Orientiranost vzorčkov za merjenje na tenziometru.....	25
Slika 15: Vpet vzorec na tenziometru.....	26
Slika 16: Grafični prikaz izgube mase vzorcev glede na temperaturo modifikacije.....	28
Slika 17: Kontaktni koti pri netretiranih vzorcih lesa.....	29
Slika 18: Kontaktni koti pri temperaturi modifikacije 70°C.....	29
Slika 19: Kontaktni koti pri temperaturi modifikacije 105 °C.....	30
Slika 20: Kontaktni koti pri temperaturi modifikacije 120 °C.....	30
Slika 21: Kontaktni koti pri temperaturi modifikacije 140 °C.....	31
Slika 22: Kontaktni koti pri temperaturi modifikacije 180 °C.....	31
Slika 23: Kontaktni koti pri temperaturi modifikacije 210 °C.....	32
Slika 24: Grafični prikaz povprečnih kontaktnih kotov na lesu pri različnih temperaturah termične modifikacije lesa.....	33
Slika 25: Grafični prikaz povprečnih kontaktnih kotov vode v odvisnosti od gostote lesa in temperature termične modifikacije lesa.....	34
Slika 26: Grafični prikaz proste površinske energije vzorcev od temperature termične modifikacije lesa.....	35

KAZALO PRILOG

Priloga 1: Izguba lesne mase pri različnih temperaturah termične modifikacije lesa.

Priloga 2: Kontaktni koti vzorcev pri temperaturah modifikacije 20 °C in 70 °C.

Priloga 3: Kontaktni koti vzorcev pri temperaturi modifikacije 105 °C.

Priloga 4: Kontaktni koti vzorcev pri temperaturah modifikacije 120 °C, 140 °C.

Priloga 5: Kontaktni koti vzorcev pri temperaturah modifikacije 180 °C, 210 °C.

Priloga 6: Povprečni kontaktni koti termično modificiranih vzorcev lesa.

1 UVOD

Najbolj poznan, naraven in obnovljiv vir v svetu je zagotovo les. Njegova toplina, heterogenost in izgled mu dajejo poseben čar in vrednost. Žal pa ima poleg dobrih lastnosti tudi kakšno pomanjkljivost, kot je na primer njegova slabša odpornost proti zunanjim naravnim vplivom. Večina evropskih lesnih vrst je slabo odpornih v zunanjih pogojih, odpornejše so tropske lesne vrste, katere veliko uvažajo in uporabljajo tudi v Evropi. Globalni problem tega je krčenje tropskih gozdov. Da bi povečali trajnost tudi slabše odpornih lesnih vrst, jih moramo pred zunanjimi vplivi dobro zaščititi.

Namesto različnih načinov okolju neprijazne zaščite s kemičnimi pripravki, je okoljsko primernejša zaščita s termično modifikacijo lesa. Termično modifikacijo lahko definiramo kot proces, pri katerem spremenimo nekatere lastnosti lesa in dobimo nov material, ki je po svoji uporabnosti delno enak prvotnemu materialu. Uporaba termično modificiranega lesa je zelo primerna z vidika vse strožje okoljevarstvene zakonodaje.

Potenciali termično modificiranega lesa so glede uporabe delno že izkoriščeni, veliko pa je še neizkoriščenih potencialov. Pomembno je, da znanost in gospodarstvo sodelujeta pri razvoju novih tehnik in tehnologij, ki bi povečale uporabnost termično modificiranega lesa, da bi postal čim bolj tržno zanimiv in gospodarsko primeren za uporabo povsod po svetu.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Termična modifikacija spremeni kemijske lastnosti lesa in zato tudi njegovo omočljivost, kar je pomembno z vidika površinske obdelave lesa. V literaturi zasledimo podatke o tem, da so kontaktni koti vode na termično modificiranem lesu močno odvisni od temperature modifikacije. Kontaktni kot vode po omenjenih navedbah pri temperaturah modifikacije nad 120 °C - 140 °C strmo naraste. Koti so bili izmerjeni po Wilhelmyjevi metodi s ploščico. Nekateri preliminarni poskusi pa so pokazali drugačne rezultate, zato je možno, da so v literaturi navedeni podatki posledica nekaterih napak pri merjenju. Najpomembnejši vzroki napak bi lahko bili prehitro vpijanje tekočine v les, napačna orientiranost vzorcev med merjenjem in neprimerna hitrost potapljanja ploščic v testne tekočine. Zato je s ponovnimi meritvami potrebno preveriti literaturne podatke o vplivu temperature termične modifikacije na kontaktne kote vode na termično modificiranem lesu. Na omočljivost lesa vpliva njegova prosta površinska energija, zato je za poznavanje možnosti obdelave površin modificiranega lesa potrebno vedeti, kako termična modifikacija lesa vpliva na njegovo prosto površinsko energijo.

1.2 CILJI NALOGE

Cilj naloge je ugotoviti odvisnost kontaktnih kotov vode, formamida in dijodometana na lesu od temperature termične modifikacije in dobljene podatke primerjati s podatki iz literature. Prav tako je cilj naloge izračunati prosto površinsko energijo modificiranega lesa v odvisnosti od temperature termične modifikacije.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Predvidevamo, da termična modifikacija vpliva na kontaktne kote tekočin na lesu. Z višanjem temperature termične modifikacije lahko po podatkih iz literature pričakujemo tudi povečanje kontaktnega kota.

2 PREGLED OBJAV

2.1 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA

Termična modifikacija je komercialno najbolj pogosto uporabljen postopek modifikacije lesa. Že dolgo je poznana kot zelo uporabna metoda, s katero lesu izboljšamo dimenzijsko stabilnost in povečamo njegovo odpornost proti biološkim škodljivcem. Je proces, kjer se glavne lesne komponente, pod vplivom visoke temperature delno razgradijo. Že Tiemann (1915) je objavil prva opažanja o spremenjenih fizikalnih lastnostih lesa, izpostavljenega temperaturi 150 °C in času 4 ure (Hill, 2006).

Učinkoviti postopki termične modifikacije potekajo pri temperaturah do 300 °C. Postopki potekajo brez prisotnosti kisika v inertnih okoljih, vakuumu, nasičeni pari ali pa v oljih. Je ekološko sprejemljiva metoda, saj v les ne vnašamo kemijskih substanc.

Termično modificiran les je zelo uporaben, predvsem tam, kjer so prisotne nagle vremenske spremembe ali možnost okužbe z lesnimi škodljivci. Uporabnost se kaže tako predvsem na vrtnem pohištvu, ograjah in okenskih okvirjih. Manj primerna pa je uporaba termično modificiranega lesa na mestih, kjer so prisotne večje obremenitve, saj se zaradi slabše odpornosti srednjega sloja celične stene proti visokim temperaturam zmanjša trdnost termično obdelanega lesa.

V zadnjih dvajsetih letih je bilo narejenih veliko raziskav na temo termične modifikacije lesa, vse te raziskave pa so bile temelj za proizvodnjo nekaterih komercialnih vrst termično modificiranega lesa. Zato uporaba termično modificiranega lesa narašča.

2.1.1 Postopki termične modifikacije

Termična modifikacija lesa ponavadi poteka pri temperaturah med 160 °C in 260 °C. Pri takšnih temperaturah bi prisotnost kisika povzročila degradacijo lesnih komponent, oksidacijo celuloze ali pri izredno visokih temperaturah celo samovžig. Zato poteka termična modifikacija lesa v komori brez prisotnosti kisika.

Postopki termične modifikacije se razlikujejo predvsem po tem, na kakšen način preprečimo kisiku dostop do lesa med procesom modifikacije. Komercialno najbolj poznan

postopek je ThermoWood™ postopek na Finskem, kjer za proces modifikacije uporabljajo vodno paro (Jämsä in Viitainiemi, 2001). V Franciji sta poznana dva postopka modifikacije, procesa »Retification« in »La Bois perdue«, kjer pri prvem procesu les modificirajo v inertni atmosferi z dušikom, pri drugem procesu pa les grejejo s pomočjo vodne pare (Vernois, 2001). V Nemčiji so razvili postopek, pri katerem kot medij za gretje lesa uporabljajo vroče rastlinsko olje, kot sta npr. sončnično in laneno olje. Postopek se imenuje »Oil Heat Treatment« (OHT) (Rapp in Sailer, 2001).

Termična modifikacija lesa v vakuumu je postopek, ki je bil razvit na Biotehniški fakulteti v Ljubljani. Je postopek, pri katerem s segrevanjem lesa v odsotnosti kisika, v vakuumu, spremenimo osnovno molekularno strukturo lesa. Pri tem pride do delne depolimerizacije polimerov v celični steni in do preoblikovanja polimerov (Rep in Pohleven, 2002).

2.1.2 Parametri termične modifikacije

Kvaliteta modificiranega lesa je odvisna od kvalitete vhodnega materiala. V principu lahko termično modificiramo vse lesne vrste, vsaka lesna vrsta pa zahteva svoje parametre modifikacije (Mayes in Oksanen, 2003). Najbolj pomembni parametri termične modifikacije lesa so temperatura in trajanje postopka ter drevesna vrsta.

2.1.2.1 Temperatura

Termična modifikacija se v sodobnih komercialnih postopkih običajno izvaja pri temperaturah med 160 °C in 260 °C (Militz, 2002). Pri temperaturah, nižjih od 140 °C, se pojavljajo le bežne spremembe v strukturi lesa, pri temperaturah nad 260 °C, pa se struktura lesa tako močno spremeni, da les ni več primeren za nadaljnjo uporabo (Hill, 2006).

2.1.2.2 Trajanje modifikacije

Čas trajanja modifikacije je poleg temperature glavni parameter termične modifikacije lesa. Od časa trajanja modifikacije je odvisna stopnja modifikacije, od te pa prav vse lastnosti termično modificiranega lesa. Termična modifikacija poteka v treh fazah. Prva faza je faza segrevanja, kjer je zelo pomembno, da se celoten volumen lesa enakomerno segreje. V naslednji fazi poteka glavni del termične modifikacije. Sledi še faza ohlajanja, kjer se temperatura lesa zniža na temperaturo okolice. Različni postopki termične modifikacije, ki so se razvili po svetu, imajo različne čase trajanja modifikacije.

2.1.2.3 Lesna vrsta

Namen termične modifikacije je izboljšati naravno odpornost in dimenzijsko stabilnost lesnih vrst. Zaradi tega je najbolj smiselna termična modifikacija lesa manj odpornih lesnih vrst, kot so smreka, jelka, breza, topol (Dirol in Guyonnet, 1993).

Stopnja termične modifikacije se meri z izgubo mase, le-ta pa je odvisna tudi od kemijske sestave in fizikalnih lastnosti lesne vrste, zato je za vsako vrsto specifična. Najbolj se kažejo razlike med lesovi listavcev in iglavcev (Hill, 2006), pojavljajo pa se tudi razlike znotraj posamezne lesne vrste, saj je sestava lesa odvisna od različnih pogojev za rast drevesa.

2.1.3 Lastnosti termične modifikacije

2.1.3.1 Barva

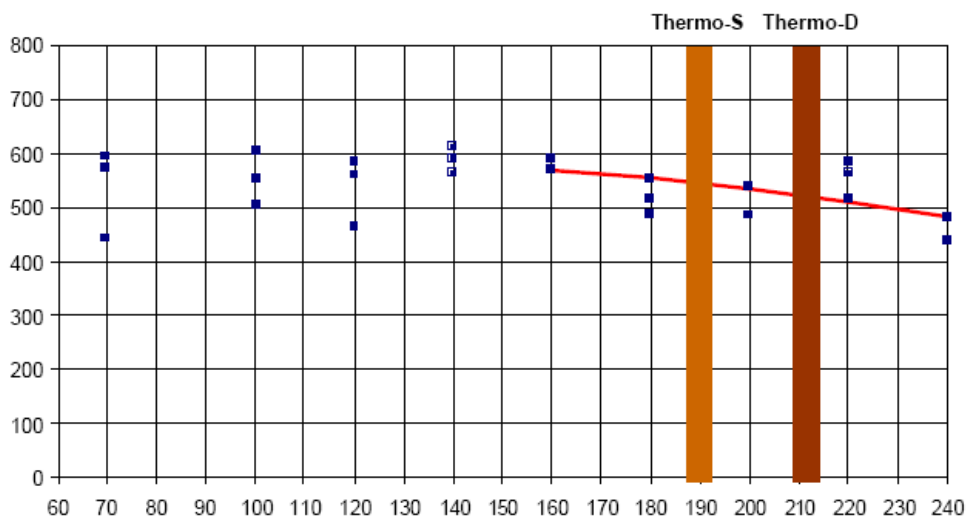
Pri termični modifikaciji les potemni. Intenzivnost barvnih sprememb je najbolj odvisna od časa trajanja in od temperature termične modifikacije. Daljši je čas modifikacije oz. višja kot je temperatura, temnejši les dobimo (Hill, 2006).



Slika 1. Sprememba barve termično modificiranega lesa pri temperaturah od 120 °C do 220 °C v razmakih 20 °C (Mayes in Oksanen, 2003).

2.1.3.2 Izguba mase

Med postopkom termične modifikacije les izgubi del mase in volumna. Pri nižjih temperaturah modifikacije izgubo mase povezujemo z odparevanjem vode iz lesa, pri višjih temperaturah pa izgubo mase predstavlja izguba makromolekularnih substanc (Hill, 2006). Izguba mase je odvisna od parametrov termične modifikacije in od prisotnosti kisika med modifikacijo.



Slika 2. Vpliv temperature termične modifikacije na gostoto bukovega lesa pri postopku ThermoWood (Mayes in Oksanen, 2003).

Z izgubo mase se zmanjša tudi gostota lesa (Mayes in Oksanen, 2003). Na sliki 2 je prikazan vpliv termične modifikacije na gostoto bukovega lesa pri postopku ThermoWood. Abscisna os prikazuje temperature termične modifikacije, ordinatna os pa prikazuje gostoto lesa. Iz slike je razvidno, da gostota pada od temperature modifikacije 160°C do 240°C, kar prikazuje rdeča krivulja. Thermo S in Thermo D oznaki sta dva razreda lesa, modificiranega po postopku ThermoWood. Thermo D je les, modificiran pri višjih temperaturah, s tem je bolj odporen proti vremenskim vplivom in lesnim škodljivcem, ima boljšo dimenzijsko obstojnost, je temnejše barve in spada v 2. razred odpornosti po standardu SIST EN 113. Thermo S pa je manj odporen les, svetlejšje barve z nespremenjeno upogibno trdnostjo in spada v 3. razred odpornosti po standardu SIST EN 113.

2.1.3.3 Hidrofobnost

Ena najbolj pogosto omenjenih in obenem najmanj raziskanih lastnosti termično modificiranega lesa je njegova hidrofobnost. Stopnja termične modifikacije se kaže v povišanju hidrofobnih lastnosti lesa, vendar le do neke mere. Pri višjih temperaturah termične modifikacije se kontaktni koti vode na lesu, s tem pa tudi njegova hidrofobnost, gibljejo okrog neke konstantne vrednosti (Pétrissans in sod., 2003; Hakkou in sod., 2005a; Hakkou in sod., 2005b).

2.1.3.4 Vrednost pH

Termična obdelava lesa v vseh primerih povzroči pomembno spremembo kislosti lesa. Vrednost pH termično modificiranega lesa je nižja v primerjavi z vrednostjo nemodificiranega lesa (Gérardin in sod., 2007). Spremenjena vrednost pH neposredno vpliva na vezivnost lesnega tkiva pri lepljenju in površinski obdelavi lesa.

2.1.3.5 Ostale lastnosti

Trdota modificiranega lesa narašča s temperaturo modifikacije. Relativne spremembe v trdoti nemodificiranega in modificiranega lesa so majhne, trdota pa je tudi močno povezana z gostoto lesa, zato je v praksi razliko težko opaziti. Permeabilnost termično modificiranega lesa se občutno zmanjša. Rezultati so pokazali tudi do 50 % manjši navzem vlage (Mayes in Oksanen, 2003).

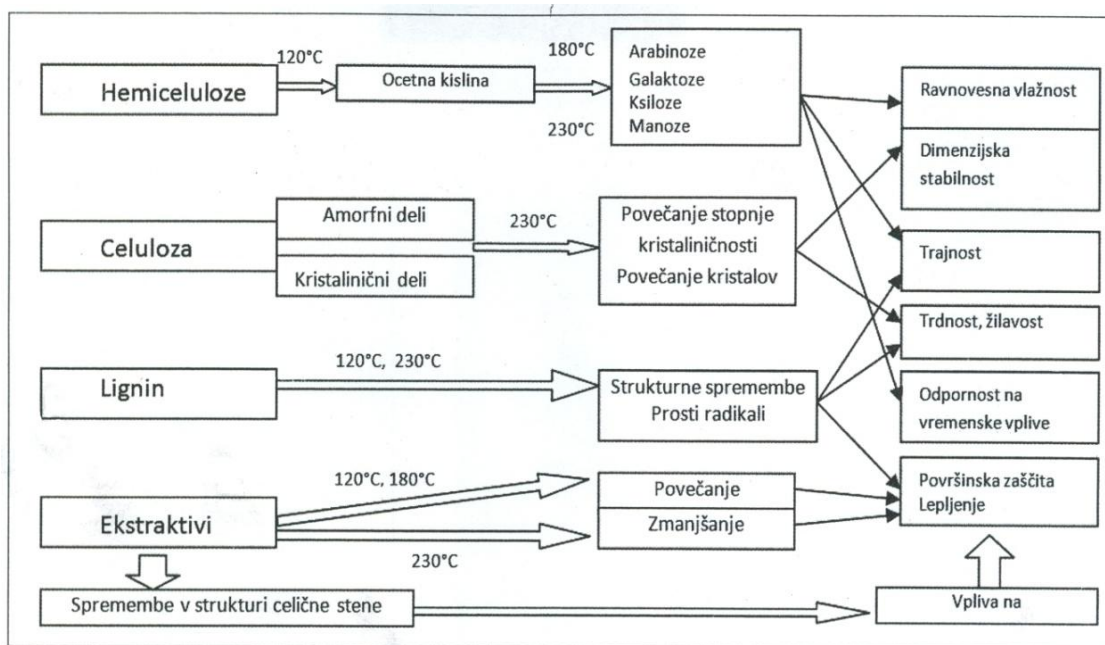
Termično modificiran les ima povečano biološko odpornost proti glivam. Biološka odpornost je odvisna predvsem od temperature modifikacije. Pri lesu, ki je bil modificiran pri temperaturi 230 °C, se je pokazalo, da glive lesa sploh niso okužile (Mayes in Oksanen, 2003). Dirol in Guyonnet (1993) sta raziskovala vpliv nekaterih gliv bele in rjave trohnobe na termično modificiran les smreke, jelke in topola in ugotovila, da je izguba mase v večini primerov znašala pod 1 %, medtem ko so netretirani vzorci izgubili tudi 40 % lesne mase. Modificiran les ima tudi povečano odpornost proti insektom, kot so *Hylotrupes bajulus*, *Lyctus brunneus* in *Annobium punctatum* (Militz, 2002).

2.1.3.6 Kemične spremembe termično modificiranega lesa

Termična obdelava lesa ima različne vplive na glavne gradnike lesnega tkiva. Pri termični modifikaciji lesa pride v največji meri do degradacije hemiceluloz, s čemer je neposredno povezana tudi izguba mase (Weiland in Guyonnet, 2003). Celuloza in lignin pa se degradirata počasneje in pri višjih temperaturah. Lignin je material, ki si ga lahko predstavljamo kot neke vrste vez, ki drži celične stene skupaj. Znano je, da je lignin najbolj termično stabilen element v lesu. Lignin začne izgubljati maso pri temperaturah modifikacije nad 200 °C, ko se pričnejo trgati β -aril etrske vezi.

Les vsebuje okrog 5 % ekstraktivnih snovi kot so maščobe, voski, fenoli, terpeni. Ekstraktivi niso vezani v strukturo lesa, tako da pri povišanih temperaturah hitro izhlapijo iz lesa, kar se zgodi med termično modifikacijo (Mayes in Oksanen, 2003). Generiranje ekstraktivov na površini se prične pri temperaturah, višjih od 160 °C in le-ti igrajo pomembno vlogo pri temperaturah nad 200 °C (Hakkou in sod., 2005a). Slika 3 prikazuje reakcijske mehanizme termične modifikacije lesa. Poznavanje številnih kemičnih in

fizikalnih sprememb lesa med termično modifikacijo zahteva veliko znanja o osnovnih gradnikih lesnega tkiva.



Slika 3. Reakcijski mehanizmi termične modifikacije lesa (prirejeno po: Kariž in Šernek, 2008).

2.2 PROSTA POVRŠINSKA ENERGIJA IN POVRŠINSKA NAPETOST

Znano je, da kemizem in morfologija lesne površine močno vplivata na površinsko obdelavo in lepljenje lesa. Mnoge študije so pokazale, da sta omočljivost in prosta površinska energija lesa zelo uporabna parametra pri ocenjevanju interakcij lesnega tkiva s premazi in lepili (Gindl in Tschegg, 2002).

Prosta površinska energija je energija površine, ki je značilna za površino vsake snovi, tako v trdnem kot v tekočem agregatnem stanju. Znotraj neke snovi delujejo privlačne sile med gradniki – atomi, ioni ali molekulami. Gradniki so v snovi razporejeni tako, da je rezultanta medsebojnih sil, s katerimi gradniki vplivajo drug na drugega, enaka 0. Sile med gradniki dveh različnih snovi ali enake snovi, na spoju dveh površin (na fazni meji) pa so drugačne. Posledica je, da je rezultanta sil, ki delujejo na nek gradnik na površini snovi usmerjena v notranjost telesa ali tekočine. Te sile povzročajo, da ima vsaka snov neko

dodatno energijo, ki jo imenujemo prosta površinska energija. Prosta površinska energija se pri tekočinah izkazuje kot površinska napetost.

Površinska napetost tekočin je ena izmed najpomembnejših lastnosti pri površinski obdelavi lesa. Njen vpliv na omočitev podlage in penetracijo tekočine v les je bistven za kvaliteto površinskega sistema. Najpomembnejše pri površinskih sistemih je razmerje med površinsko napetostjo ter viskoznostjo premaznega sredstva. Površinska napetost je odvisna od temperature in dodatkov. Z naraščajočo temperaturo površinska napetost pada, pri temperaturi vrelišča tekočine pa površinska napetost pade na 0, ker fazna meja med dvema različnima snovema izgine.

Ker je za dobro omočitev potrebna čim manjša površinska napetost tekočine, se uporabljajo dodatki – surfaktanti, ki zmanjšujejo površinsko napetost. To so površinsko aktivne snovi, ki se dodajajo v zelo majhnih koncentracijah (Petrič, 2006).

Površinsko napetost tekočine lahko izmerimo neposredno s tenziometrom, prosto površinsko energijo lesa pa moramo določati posredno, z izračuni po različnih teoretičnih modelih. Pri izračunih potrebujemo podatke o kontaktnih kotih različnih tekočin na lesu.

2.2.1 Metode določevanja proste površinske energije trdnih snovi

Metode oz. teorije se v prvi vrsti med seboj razlikujejo po tem, koliko testnih tekočin potrebujemo za merjenje kontaktnih kotov in kasnejši izračun proste površinske energije trdne snovi. Če metoda zahteva dve ali več testnih tekočin, je potrebno kontaktne kote meriti z vsemi tekočinami na čim bolj enakem delu vzorca.

Zelo pogosto uporabljena metoda je Owens/Wendt/Rabel/Kaelble ali geometrijska teorija, ki je podrobno opisana v poglavju 2.2.2 tega diplomskega dela.

Fowkes-ova teorija je teorija, ki temelji na matematičnem modelu, s katerim lahko izračunamo površinsko energijo trdnih snovi kot vsoto polarnih in nepolarnih prispevkov.

Teorija po Zismanu temelji na kritični površinski energiji tekočine. Metoda se je izkazala kot primerna bolj za nepolarne površine in površine z nizkimi energijami. Za izračun po Zismanovi metodi sta potrebni vsaj dve testni tekočini, še boljše rezultate pa dobimo z uporabo več testnih tekočin.

Metoda »Equation of state« je edina metoda, pri kateri za določitev proste površinske energije trdne snovi potrebujemo le eno testno tekočino.

Znana je tudi Wujeva harmonična metoda, ki je podobna kot geometrijska, vendar se za izračun prostih površinskih energij namesto geometrijske teorije uporablja teorija o matematičnih vrstah.

Schultzeva teorija je sorodna geometrijski in harmonični metodi, vendar je primerna za trdne površine z zelo visokimi površinskimi energijami, kjer se ostale metode izkažejo kot slabo uporabne (Sessile drop technique, 2009; Surface Free Energy, 2009).

Zelo popularna metoda v strokovni literaturi pa je metoda Van Oss, ki se imenuje tudi »Lifshitz-van der Waals-ova kislinško-bazna« metoda (LW-AB). Za to metodo so potrebne najmanj tri testne tekočine, od katerih sta dve polarni in ena nepolarna. Skupna prosta površinska energija je razdeljena na seštevku treh delov energij; disperzijski del (LW), kislinški del interakcij (A) in bazični del interakcij (B), ki predstavljata polarni del energije (Gindl in Tschegg, 2002). Kislinška komponenta površinske energije ima naklonjenost k medsebojnemu povezovanju z drugo površino s polarnimi vezmi s tem, da so gradniki akceptor elektronskih parov. Bazična komponenta pa pomeni donorstvo elektronskih parov gradnikom na »kislih površinah« (Sessile drop technique, 2009).

2.2.2 OWRK metoda določevanja proste površinske energije trdnih snovi

OWRK ali Owens/Wendt/Rabel/Kaelble metoda je ena izmed metod za določevanja proste površinske energije trdnih snovi. OWRK metoda deli vsak medij posebej na polarni in nepolarni del, kot prikazujeta enačbi 1 in 2.

$$\sigma_l = \sigma_l^P + \sigma_l^D \quad \dots(1)$$

$$\sigma_s = \sigma_s^P + \sigma_s^D \quad \dots(2)$$

σ_l ... površinska napetost tekočine

σ_s ... površinska energija trdne snovi

σ_l^P ... polarni del površinske napetosti tekočine

σ_l^D ... disperzijski del površinske napetosti tekočine

σ_s^P ... polarni del površinske energije trdne snovi

σ_s^D ... disperzijski del površinske energije trdne snovi

Avtorja Owens in Wendt sta iz Fowksove metode vzela enačbo (3) za izračun površinske napetosti kot osnovo ter jo kombinirala z Youngovo enačbo (4).

$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2(\sqrt{\sigma_s^D * \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P * \sigma_l^P}) \quad \dots(3)$$

γ_{sl} ... medfazne napetosti na stiku tekočine s podlago

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l * \cos \emptyset \quad \dots(4)$$

$\cos \emptyset$... kosinus kontaktnega kota $\emptyset$

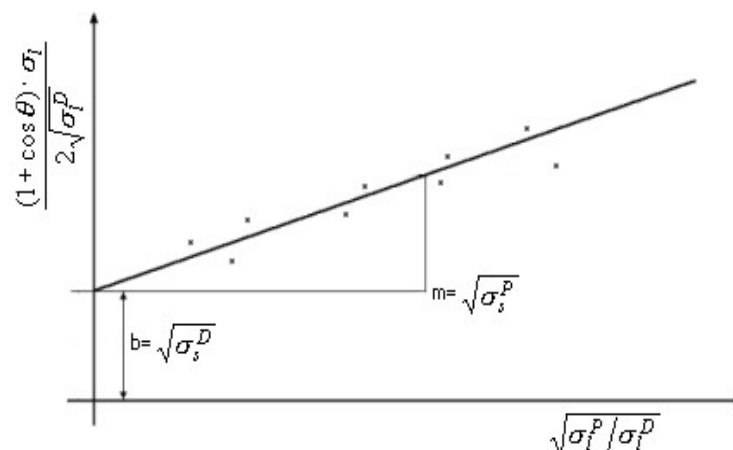
Nato sta ti dve enačbi rešila s pomočjo kontaktnih kotov dveh testnih tekočin s poznanimi deleži polarnih in nepolarnih delov površinskih napetosti.

Kaelble je rešil enačbi za kombinacije dveh testnih tekočin in izračunal povprečne vrednosti dobljenih vrednosti površinskih energij. Rabel je omogočil izračun polarnih in nepolarnih deležev proste površinske energije iz kontaktnih kotov različnih testnih tekočin. Združil je enačbi (3) in (4) in dobil enačbo (6), ki je prilagojena splošni enačbi premice (5) (Measuring the ..., 2009).

$$y = mx + b \quad \dots(5)$$

$$\frac{(1+\cos \emptyset)\sigma_l}{2\sqrt{\sigma_l^D}} = \sqrt{\sigma_s^P} \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}} + \sqrt{\sigma_s^D} \quad \dots(6)$$

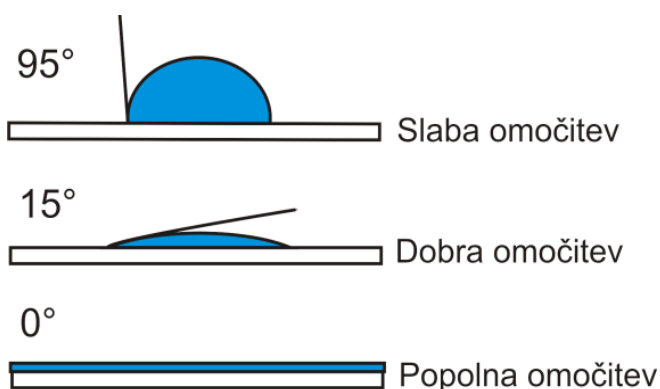
Slika 4 prikazuje graf linearne regresijske premice. Premica, ki jo opisuje enačba (5), se nariše s pomočjo najmanj dveh točk s koordinatami x in y. Iz prilagojene enačbe (6) in dobljene enačbe premice, lahko izračunamo polarni (m) in disperzijski (b) del proste površinske energije.



Slika 4. Graf linearne regresijske premice pri metodi OWRK (Contact angle, 2009).

2.3 OMOČLJIVOST LESA

Omočljivost je pojav, ko neka tekočina pride v stik s trdnim telesom. Je v tesni povezavi s površinsko napetostjo, ki je posledica delovanja medmolekularnih sil, ki nastanejo med kapljevino in trdno snovjo, med dvema kapljevina ali pa med kapljevino in plinom. Z vidika površinske obdelave lesa je omočljivost zelo pomembna, saj z dobro omočljivostjo zagotovimo dober kontakt po celotni obdelovalni površini lesa. Slika 5 shematsko prikazuje primere tekočin z različno stopnjo omočljivosti.



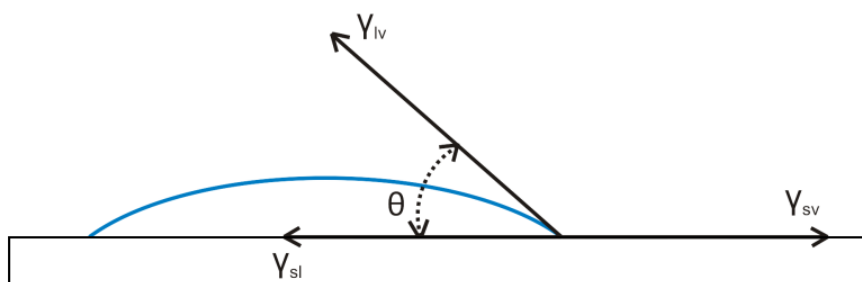
Slika 5. Različna omočitev tekočin na trdi podlagi.

Če je omočitev slaba, se lahko pod tekoči film ujamejo zračni mehurčki, kar je z vidika vezi med lesom in premazom zelo slabo. V primeru vode kot tekočega medija, površino ki jo voda dobro omaka, imenujemo hidrofilna površina, hidrofozna površina pa je površina,

katero voda slabo omaka. Pri zelo hidrofobnih površinah, kjer je stična površina med vodo in trdnim telesom zelo majhna, lahko pride do tako imenovanega “Lotus efekta” (Wetting, 2009). Stopnjo omočljivosti lesa merimo z merjenjem kontaktnih kotov tekočin na lesu.

2.3.1 Definicija kontaktnega kota

Kontaktni kot je definiran kot kot, ki ga oklepata tangenta na površino kapljice in podlaga, na kateri je kapljica nanescena (Šernek, 2006). Na sliki 6 je prikazan kontaktni kot θ . Kontaktni kot oz. kot omočitve je eden od najpomembnejših dejavnikov, ki pove, kako neka tekočina omaka podlago. Omočitev je tem boljša, če je kontaktni kot θ čim manjši. Z vidika omočitve je kontaktni kot idealen, ko je 0° .



Slika 6. Shematsko prikazan kontaktni kot.

Navidezni kontaktni koti se razlikujejo med seboj predvsem zaradi različne površinske napetosti, viskoznosti tekočine (npr. lepila ali premaza) in fizikalno-kemijske narave površine, ki jo obdelujemo. Površinska napetost tekočine pada z naraščanjem temperature tako, da je pri vrelišču enaka nič (Zhiqiang in sod., 2008). Pri višji temperaturi je manjša tudi viskoznost, zaradi česar pride hitreje do vzpostavitve ravnotežnega kontaktnega kota oz. lahko rečemo, da je razlivanje po površini boljše, seveda če je vrednost kontaktnega kota pod 90° .

Za idealne podlage velja, da je kontaktni kot tekočine na tej podlagi odvisen od površinske napetosti tekočine (σ_l), površinske energije podlage (σ_s) in medfazne napetosti na stiku tekočine s podlago (γ_{sl}). Zvezo opisuje Youngova enačba (enačba 4).

Če ima tekočina nizko površinsko napetost, bo kontaktni kot majhen in bo tekočina dobro omakala podlago. Tekočina z visoko površinsko napetostjo pa bo podlago omakala slabše, ker bo kontaktni kot velik. Po Youngovi enačbi pa na omočitev vpliva tudi površinska energija podlage (σ_s). Pri lesu poljubne vrste na površinsko energijo podlage ne moremo vplivati, razen s posebnimi postopki, kot je na primer postopek termične modifikacije (Gerardin in sod., 2007).

2.3.2 Merjenje kontaktnih kotov na lesu

Merjenje kontaktnih kotov tekočin na lesu in s tem tudi omočljivosti lesne podlage je najbolj pogosta metoda za izračun proste površinske energije lesa. Merjenje kontaktnih kotov tekočin na lesu je zelo težavno, saj je za les značilna izjemna heterogenost, tako med različnimi lesnimi vrstami, kot tudi znotraj ene same lesne vrste. Merjenje kontaktnih kotov lesa je težavno predvsem zaradi kemične heterogenosti in njegove higroskopne narave, pa tudi zaradi morfoloških značilnosti površine lesnega vzorca (Gindl in sod., 2001).

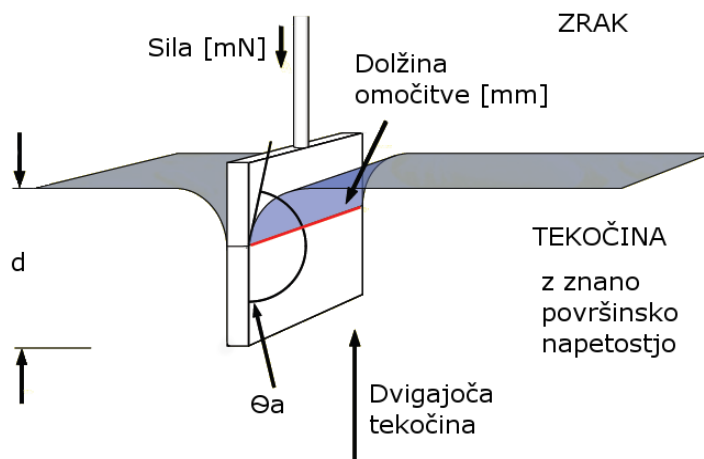
Najbolj pogosto uporabljena metoda merjenja kontaktnih kotov tekočin na lesu je metoda s kapljico, pri kateri na trdno podlago kanemo kapljico tekočine, nato pa optično izmerimo kontaktni kot med tekočino in podlago. Slabost te metode je, da se objektivnih kontaktnih kotov ne da določiti neposredno, ampak posredno, s pomočjo geometrije in enačb. Kontaktni kot pri kapljični metodi je odvisen tudi mikrolokacije kapljice testne tekočine, ki jo kanemo na površino podlage (Petrič in sod., 2008). Kapljica pri tej metodi mora biti čim manjša in imeti obliko sfere (Šernek, 2006).

Kontaktne kote kapljic lahko merimo statično ali dinamično. Statično pomeni, da se kapljica oblikuje pred meritvijo in ima med meritvijo konstanten volumen. Dinamično pa se kontaktni kot kapljice meri tako, da se ji volumen med meritvami spreminja. Kontaktni kot se tako določi med tem, ko volumen kapljice narašča ali ko pada. Kot, izmerjen pri naraščajoči kapljici se imenuje sprednji (advancing) kontaktni kot, pri padajočem volumnu kapljice pa zadnji (receding) kontaktni kot (Measuring the ..., 2009).

2.3.2.1 Wilhelmyjeva metoda merjenja kontaktnih kotov s ploščico

V zadnjem času je mogoče zaslediti več znanstvenih člankov, kjer za merjenje površinske napetosti ali kontaktnih kotov tekočin na lesu uporabljajo dinamično Wilhelmyjevo metodo s ploščico (Hakkou in sod., 2005a; Hakkou in sod., 2005b; Gerardin in sod., 2007; Petrič in sod., 2009).

Značilnost te metode je, da pri določanju površinske napetosti testne tekočine uporabljamo ploščico iz platine, katero tekočina popolnoma omoči (kontaktni kot je nič). Ploščico potiskamo (potapljamo) v tekočino in merimo silo vzgona, ki je odvisna od kota omočitve in obsega preseka ploščice oz. dolžine stične linije ploščica – tekočina. Če je kontaktni kot 0° , je $\cos\Theta = 1$, je za izračun površinske napetosti potrebno poznati samo dolžino omočitve (dolžino stične linije ploščica – tekočina) ter silo, s katero tekočina premaguje površino ploščice. Če pa poznamo površinsko napetost tekočine, lahko iz sile vzgona izračunamo kontaktni kot.



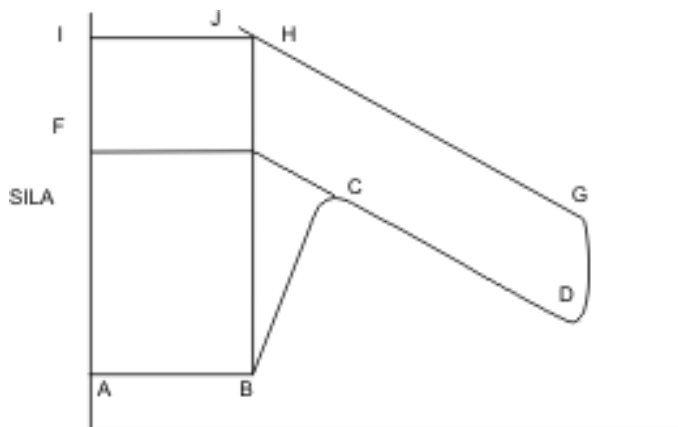
Slika 7. Wilhelmyjeva metoda merjenja kontaktnih kotov s ploščico (prirejeno po: The plate method, 2009)

Na sliki 7 je shematsko prikazan postopek merjenja kontaktnega kota po Wilhelmyjevi metodi. Pri tej metodi se tekočina od spodaj pomika proti ploščici ali vzorcu toliko časa, dokler se ne ustvari kontakt med spodnjim robom ploščice in tekočino. Vzorec se med

merjenjem ne premika. Sila, ki je potrebna za potisk ploščice v tekočino ali izvlek iz nje, se izračuna po enačbi 7, kjer je F sila izvleka ali potiska, γ površinska napetost testne tekočine, L dolžina omočitve in Θ kontaktni kot. Pri potisku ploščice v tekočino je Θ sprednji kontaktni kot, pri izvleku ploščice iz tekočine pa je Θ zadnji kontaktni kot.

$$F = \gamma * L * \cos \Theta \quad \dots(7)$$

Ker je Wilhelmyjeva metoda dinamična metoda, les pa zelo heterogen material, se kontaktni kot med merjenjem vedno spreminja. Ko se tekočina pomika proti ploščici in po ploščici, nastaja diagram sile v odvisnosti od časa (slika 8).



Slika 8. Diagram merjenja sile v odvisnosti od časa pri Wilhelmyjevi metodi (prirejeno po: Močenje, med..., 2009).

Za les velja, da je zelo heterogen in porozen, posebej značilno zanj pa je, da kontaktni koti tvorijo histerezo zanko, pri kateri je značilna razlika med sprednjim in zadnjim kontaktnim kotom. Na sliki 8 daljica AB predstavlja gibanje tekočine pred stikom s ploščico. V točki B pride do stika tekočine in spodnje ploskve ploščice, kjer sila začne naraščati. Od točke C do točke D sila s časom pada, sila površinske napetosti je sicer konstantna, vendar sila vzgona narašča. Če povežemo točki C in D regresijsko preko presečišča z daljico med točkama B in J, dobimo sprednji kontaktni kot. Od točke G do točke H poteka daljica, ki predstavlja silo v odvisnosti od poti, ko testno ploščico vlečemo iz testne tekočine, iz tega pa dobimo zadnji kontaktni kot (Močenje, med..., 2009).

2.3.3 Literaturni podatki o kontaktnih kotih vode na nemodificiranem in modificiranem lesu

Ena glavnih značilnosti lesnega tkiva je njegov hidrofilni karakter, kar pomeni, da les in njegova površina vpijata vlago. Omočitev lesa z vodo je dobra, kar pomeni, da so kontaktni koti vode na lesu relativno majhni. Torej se kontaktni koti vode na površini lesa gibljejo med 0° in 90° . Kontaktni koti vode na nemodificiranem lesu znašajo po podatkih iz literature nekje okoli 50° (Gérardin in sod., 2007), lahko pa tudi nad 60° in 70° in so odvisni predvsem od lesne vrste, orientiranosti vzorcev in tudi od metode merjenja (Meijer in sod., 2000).

Rezultati meritev kontaktnih kotov kažejo razlike med modificiranimi in nemodificiranimi vzorci. Lesna površina pri termični modifikaciji postane manj polarna in s tem odbijajoča za vodo (hidrofobna) ter ostala polarna topila. Omočljivost se s termično modifikacijo pri polarnih topilih zmanjša, pri nepolarnih topilih, kot je na primer dijodometan, pa se omočitev večja (Gérardin in sod., 2007). Kontaktni koti vode na termično modificiranem lesu dosega vrednosti nad 70° .

Hakkou in sod. (2005a) navajajo, da obstaja temperaturno območje termične modifikacije med 100°C in 160°C , kjer se kontaktni koti vode na površinah modificiranega lesa bistveno spremenijo oz. povečajo, od 0° narastejo na vrednosti okoli 90° . Les, modificiran pri temperaturah pod 100°C , voda dobro omaka, s kontaktnimi koti blizu 0° , kar praktično pomeni popolno omočitev površine. Na lesu, ki je termično modificiran pri temperaturah med 100°C in 160°C , kontaktni koti s temperaturo modifikacije hitro naraščajo. Na lesu, modificiranem pri temperaturah med 160°C in 260°C pa ni več bistvenih razlik v kontaktnih kotih vode, saj se vrednosti le-teh vedno gibljejo okrog 90° .

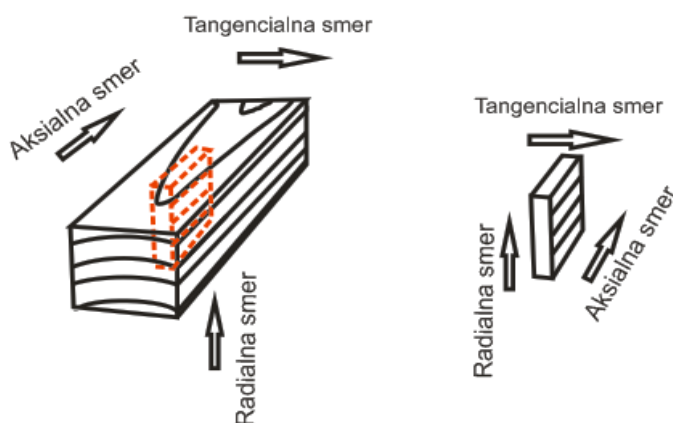
V drugem viru Hakkou in sodelavci (2005b) prav tako navajajo hidrofilni karakter lesnega tkiva bukve (*Fagus sylvatica*), ki je bil modificiran pri temperaturah do 120°C , kjer se vrednosti kontaktnih kotov gibljejo okrog 0° . Nagle spremembe kontaktnih kotov vode na modificiranem bukovem lesu se nato pojavijo pri lesu, ki je bil modificiran v temperaturnem območju med 120°C in 160°C . Kontaktni koti na bukovini, modificirani v temperaturnem območju nad 160°C pa ostajajo pri vrednostih okrog 90° .

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Vzorci lesa

Vzorci smo izdelali iz smrekovega lesa (*Picea abies* Karst.). Vzorci so bili brez grč, trohnobe in ostalih napak in so bili izžagani iz enega kosa lesa, saj smo želeli, da so med seboj čim bolj podobni, tako po gostoti, kot po barvi in orientiranosti lesnih vlaken. Vzorci za merjenje izgub mase in termično modifikacijo so bili pravokotni kosi dimenzij 350 mm v aksialni smeri, 30 mm v radialni smeri in 20 mm v tangencialni smeri lesnih vlaken (slika 9, levo). Za merjenje kontaktnih kotov pa smo uporabili lesene ploščice, ki so bile izdelane iz naših predhodno modificiranih vzorcev in so bile dimenzij 30 mm v radialni smeri, 20 mm v aksialni smeri in 2 mm v tangencialni smeri (slika 9, desno). Vzorci smo razdelili v tri skupine po gostoti oziroma po širini branik, da smo lahko ločili dobljene kontaktne kote tudi glede na gostoto lesa. Za les iglavcev je namreč značilno, da imajo ozke branike več kasnega lesa, kar pomeni, da ima tak les tudi višjo gostoto, les s širšimi branikami ima manj kasnega lesa, gostota pa je tako manjša (Čufar, 2006).



Slika 9. Vzorec za merjenje izgub mase in termično modifikacijo (levo) ter vzorec za merjenje kontaktnih kotov (desno).

3.1.2 Testne tekočine za merjenje kontaktnih kotov na lesu

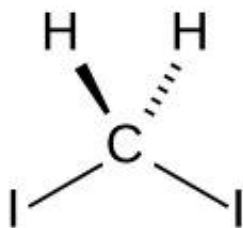
Tri testne tekočine, ki smo jih uporabili pri merjenju, so bile: destilirana voda, formamid in dijodometan. Destilirana voda je bila pripravljena na Demineralizatorju DEMI 3000 skladno s standardom SIST EN ISO 3696, kvalitete 0,5 – 5 μ S, pH 6,5 – 7,5, vsebnost silicija do 0,2 mg. Formamid, ki smo ga uporabljali, je bil proizveden v podjetju J.T.Bakker, čistost pa je znašala 99,5%. Dijodometan smo uporabili od podjetja Acros Organics, njegova čistost pa je znašala 99+%.

3.1.2.1 Destilirana voda

Destilirana (demineralizirana) voda je voda brez ionov, elementov v sledovih in nečistoč, ki so prisotne v vodovodni vodi. V farmaciji, medicini, biologiji in kemiji se pogosto uporablja kot topilo. Pridobivajo jo iz vodovodne vode s postopkom destilacije, kjer se voda najprej upari, nato pa zopet utekočini. Destilirana voda lahko vsebuje manjše količine lahko hlapnih nečistoč (Destilirana voda, 2009). Je polarno topilo, polarni del površinske napetosti znaša 51 mN/mm, disperzijski del 21,8 mN/mm, njena skupna površinska napetost znaša 72,8 mN/mm (Meijer in sod., 2000).

3.1.2.2 Dijodometan

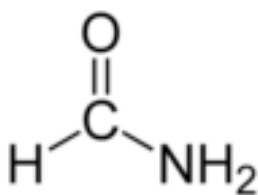
Dijodometan (CH_2J_2) je brezbarvna, nevnetljiva tekočina, ki je izhodiščna snov za organske sinteze. Je praktično popolnoma nepolarno organsko topilo in je tako primerno za izračun površinske energije na osnovi kontaktnih kotov, ki jih tvori na lesni podlagi. Površinska napetost dijodometana znaša 50,8 mN/mm, polarni del je 0 mN/mm, disperzijski del pa predstavlja celotno površinsko napetost (Meijer in sod., 2000).



Slika 10. Kemijska struktura diiodometana (Diiodomethan, 2010).

3.1.2.3 Formamid

Formamid (HCONH_2) je amid mravljične kisline in surovina za proizvodnjo vodikovega cianida. Je polarno organsko topilo, njegova polarnost pa je nižja kot pri vodi. Površinska napetost formamida znaša 58,0 mN/mm. Vrednost polarnega dela znaša 19 mN/mm, disperzijskega dela pa 39 mN/mm (Meijer in sod., 2000).



Slika 11. Kemijska struktura formamida (Formamide, 2010)

3.2 METODE

3.2.1 Priprava vzorcev za termično obdelavo lesa

Vzorci za meritve kontaktnih kotov in nato za izračune površinske energije smo pripravili postopoma. Najprej smo vzorce smrekovega lesa pripravili za termično modifikacijo. Vzorci za termično modifikacijo so bili dimenzij 350 mm x 30 mm x 20 mm. Vse vzorce smo označili in jih najprej v laboratorijskem sušilniku (slika 12) pri temperaturi $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ posušili do absolutno suhega stanja.



Slika 12. Sušenje vzorcev pred termično obdelavo.

Po sušenju smo vzorce v absolutno suhem stanju tehtali z laboratorijsko tehtnico na 0,001 g natančno. Te podatke smo potrebovali za izračun izgube mase lesa po končani termični modifikaciji.

3.2.2 Termična obdelava v komori

Pri termični modifikaciji smo uporabili vakuumsko tlačno komoro proizvajalca Kambič iz Semiča (slika 13). Komora je kovinska in izdelana iz nerjavečih materialov. V notranjosti so v komoro pritrjeni grelci. V komori je tudi sonda, s katero lahko merimo temperaturo medija, ki je v komori. Ob komori se nahajata komandni pult in zaslon, preko katerega nastavimo program delovanja in uravnavamo temperaturo. Pred vsako uporabo smo tudi odstranili kondenzat, ki se je nabiral v posebni posodici med uporabo. Komora ima vgrajeno membransko vakuumsko črpalko, katere delovanje uravnavamo na komandnem pultu. Podatke o temperaturi komore, temperaturi medija, času in tlaku lahko izpišemo s tiskalnikom, za poljubne časovne intervale.



Slika 13. Vakuumska tlačna komora Kambič.

V vakuumsko komoro smo dali po tri vzorce za vsako temperaturo modifikacije ter po en dodatni vzorec, v katerega smo na sredini čelne strani izvrtali luknjo premera 5 mm ter globine 22 mm. V izvrtino smo vstavili temperaturno sondo, s katero smo med postopkom termične modifikacije spremljali temperaturo obdelovanja.

Postopek termične modifikacije je potekal v treh fazah: segrevanje, modifikacija in ohlajanje. Vzorce smo najprej vstavili v komoro in jo zaprli. Sledila je prva faza, v kateri smo najprej iz komore z vakuumiranjem odstranili zrak, nato pa smo komoro in vzorce segreli na želeno temperaturo. Maksimalni podtlak je znašal -0,0925 bara. Čas prve faze je znašal od 1 ure pa tja do 2 uri in pol, odvisno od temperature, na katero smo želeli vzorce segreti. Ko je bila dosežena želena temperatura lesa, smo začeli z drugo fazo modifikacije. V tej fazi je bilo potrebno vzorce termično modificirati tri ure pri konstantni temperaturi. Temperature modifikacije so znašale 70 °C, 105 °C, 120 °C, 140 °C, 180 °C in 210 °C. Uporabljena laboratorijska komora ni najbolj primerna za te vrste raziskave, saj temperaturo uravnavamo na podlagi temperature v komori, ne pa na podlagi temperature, ki jo izmeri sonda, ki se nahaja v lesu. Tako je bilo potrebno temperaturo ves čas

uravnavati, da smo lahko dosegli konstantno temperaturo v lesu v celotnem postopku termične modifikacije. Zadnja faza je bila faza ohlajevanja. Pred ohlajevanjem smo komoro za 15 minut še enkrat izpostavili podtlaku in tako odstranili plinaste produkte, ki so med modifikacijo nastali v njej. Nato smo ugasnili črpalko in grelce ter vzorce pustili ohlajevati. Ko so bili ohlajeni pod 100 °C, smo jih odstranili iz komore. Nato smo vzorce ponovno dali v laboratorijski sušilnik, jih pri temperaturi (103±2) °C posušili do absolutno suhega stanja in jih ponovno tehtali na 0,001 g natančno. Določili smo izgubo mase, s tem pa tudi stopnjo, oziroma uspešnost termične modifikacije.

3.2.2.1 Določanje izgube mase

Kontrolo termične modifikacije smo določali s tehtanjem vzorcev v absolutno suhem stanju pred termično modifikacijo in po njej. S tem smo dobili dve različni masi, razlika v masah ali izguba mase pa je določala stopnjo termične modifikacije. V enačbi 9 je m_0 masa absolutno suhega vzorca pred modifikacijo, m_1 pa je masa absolutno suhega vzorca po modifikaciji.

$$im = 100 * \frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad \dots(9)$$

im ... izguba mase (%)

m_1 ... masa vzorca v absolutno suhem stanju pred modifikacijo (g)

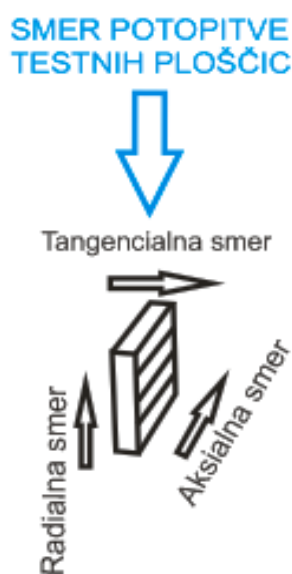
m_0 ... masa vzorca v absolutno suhem stanju po modifikaciji (g)

3.2.3 Priprava vzorcev za meritve s tenziometrom

Vzorce za merjenje kontaktnih kotov smo pripravili tako, da smo iz termično modificiranih vzorcev, ki smo jih 14 dni po termični modifikaciji pustili, da se stabilizirajo, izžagali sredico v obliki tankega lista dimenzij 350 mm x 30 mm x 2 mm (slika 9, levo), nato pa

smo ta list še prečno razžagali na 10 manjših vzorčkov, dimenzij 30 mm x 20 mm x 2 mm (slika 9, desno). Med žaganjem smo pazili, da se površin vzorcev nismo dotikali, saj lahko to močno vpliva na dobljene rezultate pri merjenju kontaktnih kotov s tenziometrom.

Čela vzorčkov smo namočili v nitrocelulozni končni lak (Ilva Polimeri TB 14), da smo preko njihove aksialne površine preprečili vlek topila po lesnih kapilarah, kar lahko močno vpliva na meritve kontaktnega kota. Vzorce smo pred merjenjem pustili 24 ur pri sobnih pogojih, potem pa smo na njih merili kontaktne kote s tenziometrom.



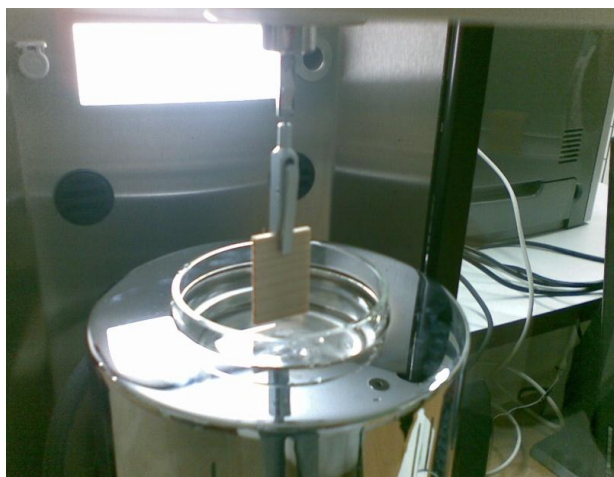
Slika 14. Orientiranost vzorčkov za merjenje na tenziometru.

3.2.4 Merjenje kontaktnih kotov lesa

Za merjenje kontaktnih kotov topil smo uporabljali Wilhelmyjevo metodo s ploščico, ki je opisana v poglavju 2.3.2.1 tega diplomskega dela. Kontaktne kote in površinske napetosti posameznih topil smo merili z visokozmogljivim tenziometrom Krüss Processor Tensiometer K100.

Poleg merjenja kontaktnih kotov tekočin na trdni podlagi, naprava omogoča tudi določanje in merjenje drugih lastnosti tekočin, kot so na primer površinska napetost tekočin, gostota tekočin, merjenje sorpcije tekočin v praškaste vzorce, ipd. (Petrič s sod., 2008).

Poskusi so potekali pri sobnih pogojih, temperaturi 20 °C in relativni zračni vlagi 40 % - 50 %. Merili smo kontaktne kote treh različnih topil; destilirane vode, formamida in dijodometana. Najprej smo v čašo nalili topilo, s katerim smo opravljali poskuse in jo vstavili v napravo, ter približali vzorcu. Vsak vzorec smo vpeli v posebne klešče in ga orientirali tako, da je bila aksialna smer lesa pri merjenju postavljena vzporedno z gladino topila, smer potopitve vzorca pa je potekala v radialni smeri rasti lesnih vlaken (slika 14). Vsak vzorec smo tudi poravnali, da je bil na kleščah s spodnjo površino vpet vzporedno glede na gladino topila (slika 15).



Slika 15. Vpet vzorec na tenziometru.

Ko smo približevali topilo k vzorcu, smo pazili, da se ga nismo dotaknili, vzporednost vzorčka pa smo kontrolirali s pomočjo odseva na gladini testne tekočine. Preden je naprava začela z meritvijo, smo zaprli vratca na tenziometru, program pa nas je vodil skozi meritev. Med merjenjem lahko vsaka še najmanjša vibracija močno vpliva na rezultat.

Hitrost potopitve vzorcev (*immersion velocity*) je za vse tri testne tekočine znašala 12 mm/min. Globina potopitve vzorcev v testne tekočine je bila 8 mm pri destilirani vodi in 6 mm pri dijodometanu in formamidu. Naprava je samodejno vodila postopek, program pa je

preračunaval sile ter tvoril histerezo zanko sprednjih in zadnjih kontaktnih kotov naših vzorcev.

Vzorci smo razdelili v skupine po 3, na vzorce z gostim lesom, srednje gostim in redkim lesom. Tako smo lahko grafično predstavili tudi odvisnost kontaktnih kotov vode od gostote lesa in temperature modifikacije (slika 25).

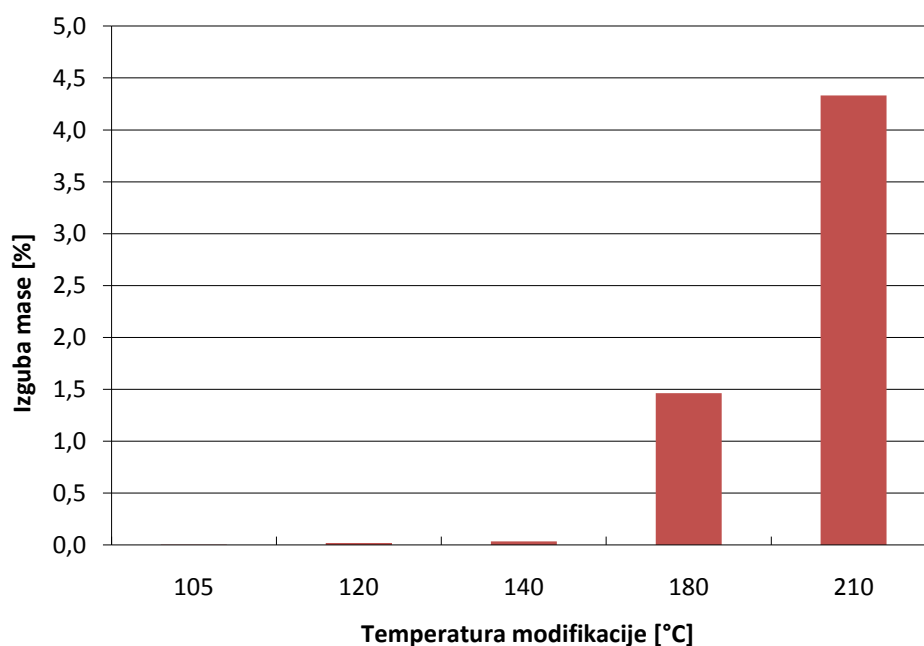
4 REZULTATI

4.1 IZGUBA MASE

Izguba mase vzorcev je naraščala z višanjem temperature termične modifikacije (slika 16). Pri temperaturah 105 °C in 120 °C je bila izguba masa zanemarljiva, medtem ko je pri višjih temperaturah izguba mase hitro naraščala. Pri temperaturi 180 °C je tako znašala izguba mase 1,46 %, pri temperaturi 210°C pa že 4,33 % (preglednica 1).

Preglednica 1: Povprečna izguba mase pri posameznih temperaturah termične modifikacije lesa.

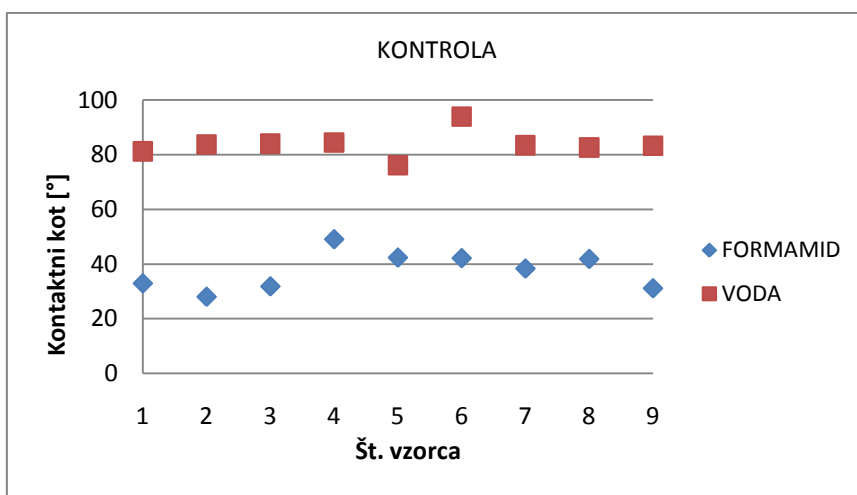
Temperatura [°C]	105	120	140	180	210
Povprečna izguba mase [%]	0,00	0,02	0,03	1,46	4,33



Slika 16. Grafični prikaz izgube mase vzorcev glede na temperaturo modifikacije.

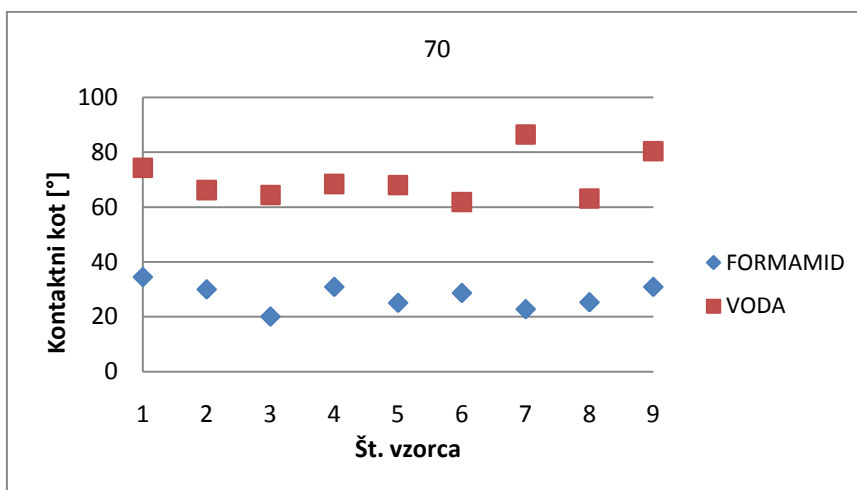
4.2 KONTAKTNI KOTI PRI POSAMEZNIH TEMPERATURAH MODIFIKACIJE

Pri netretiranih vzorcih so se kontaktni koti pri formamidu gibal okrog 28° do 49° . Pri destilirani vodi najnižji kot znaša $76,1^\circ$, najvišji pa $93,9^\circ$ (slika 17). Za dijodometan so pri vseh temperaturah termične modifikacije, vrednosti kontaktnih kotov na lesu znašale 0° , zato jih na slikah nismo označevali (slike 17 do 23).



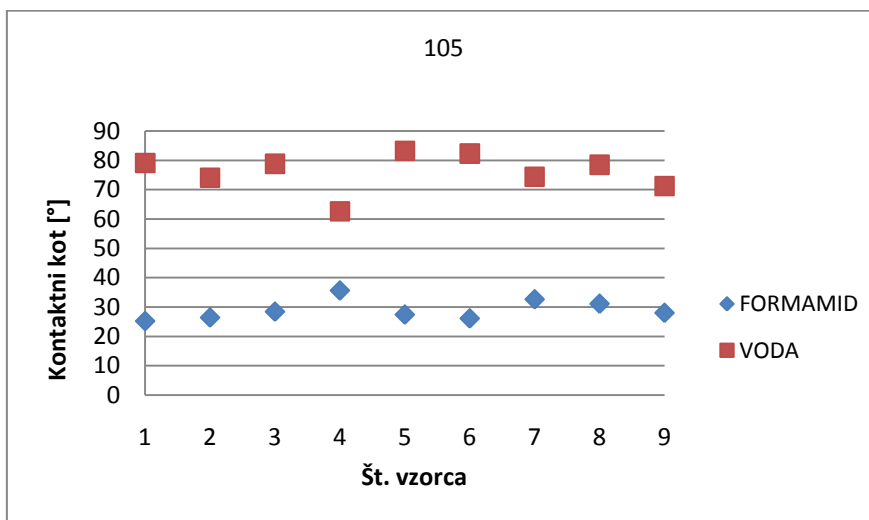
Slika 17. Kontaktni koti pri netretiranih vzorcih lesa.

Pri vzorcih, modificiranih pri najnižji temperaturi (70°C), so kontaktni koti pri formamidu znašali pri večini vzorcev med 20° in 30° , pri destilirani vodi pa je večina vzorcev dosegla kontaktne kote med 60° in 75° . Od povprečnih kotov posebej odstopa vzorec št. 7, kjer je izmerjen kontaktni kot znašal $86,4^\circ$ (slika 18).



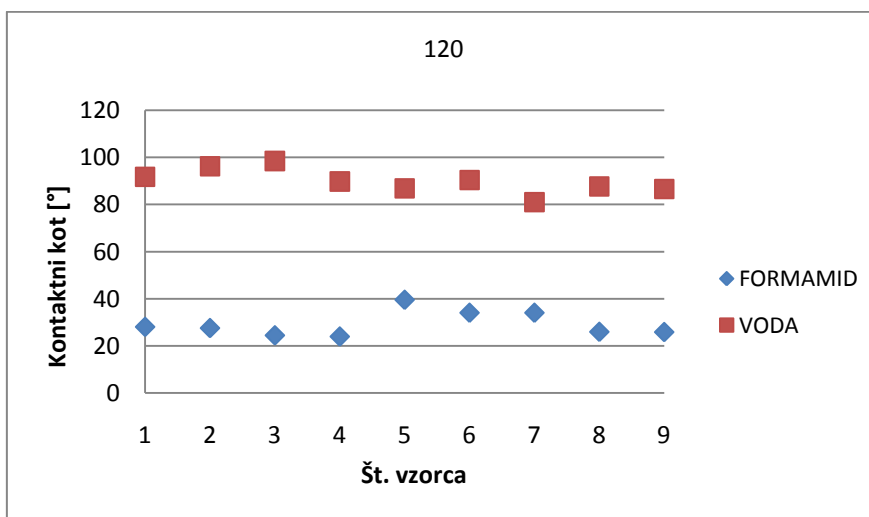
Slika 18. Kontaktni koti pri temperaturi modifikacije 70°C .

Nekje na meji 30° se gibljejo kontaktni koti formamida pri temperaturi modifikacije 105°C . Pri destilirani vodi kontaktni koti znašajo okrog 80° , odstopa pa vzorec št. 4, kjer vrednost znašala $62,6^\circ$ (slika 19).



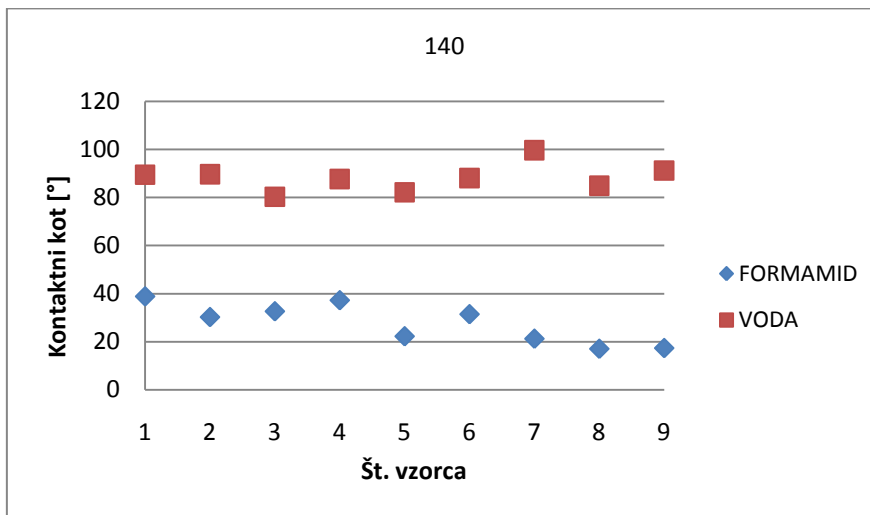
Slika 19. Kontaktni koti pri temperaturi modifikacije 105°C .

Pri 120°C so kontaktni koti formamida na vzorcih znašali od $23,9^\circ$ do $39,5^\circ$, pri destilirani vodi pa od 81° do $98,5^\circ$ (slika 20).



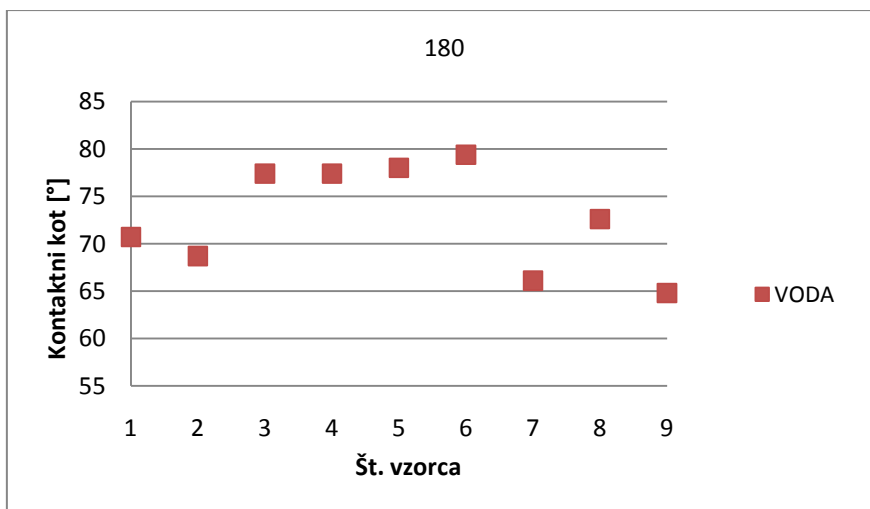
Slika 20. Kontaktni koti pri temperaturi modifikacije 120°C .

Kontaktne kote pri temperaturi modifikacije 140 °C so pri formamidu znašali med 20° in 40°, pri destilirani vodi pa od 80,3° do 99,7°. Pri formamidu vrednosti zadnji dveh vzorcev rahlo odstopata od ostalih in sta pod 20° (slika 21).



Slika 21. Kontaktne kote pri temperaturi modifikacije 140 °C.

Za vzorce, modificirane pri 180 °C, so poznani samo kontaktne kote za destilirano vodo. Kote znašajo od 64,8° do 79,4° (slika 22). Meritve kontaktnih kotov pri 180°C so bile ob enem tudi prve testne, kjer smo nastavljali določene parametre na tenziometru. Predvsem hitrost potopitve vzorcev v testno tekočino. Dobljeni rezultati za formamid so tako odstopali, da praktično niso pokazali nobenih rezultatov, za vodo pa je viden bolj kot absolutne vrednosti trend, skozi celotno območje meritev.



Slika 22. Kontaktne kote pri temperaturi modifikacije 180 °C.

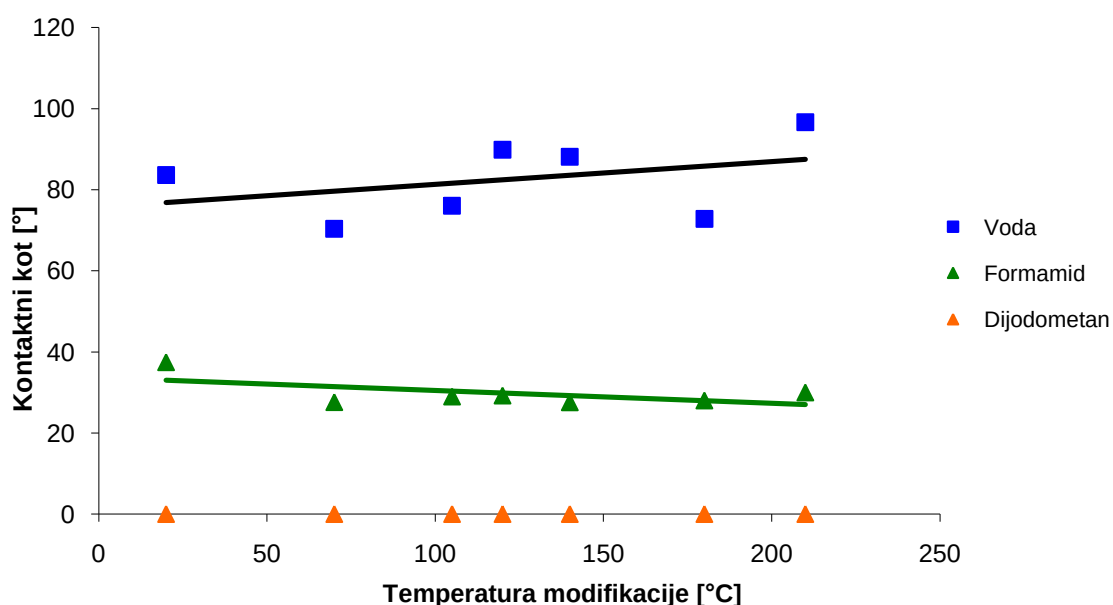
Pri vzorcih, tretiranih pri 210 °C, so vrednosti kontaktnih kotov za formamid od 19,1° do 39°, vzorec pod zaporedno številko 4 pa ima zelo nizko vrednost 16,1°. Za destilirano vodo znašajo kontaktni koti od 90,1° do 110,1° (slika 23).



Slika 23. Kontaktni koti pri temperaturi modifikacije 210 °C.

4.3 POVPREČNI KONTAKTNI KOTI

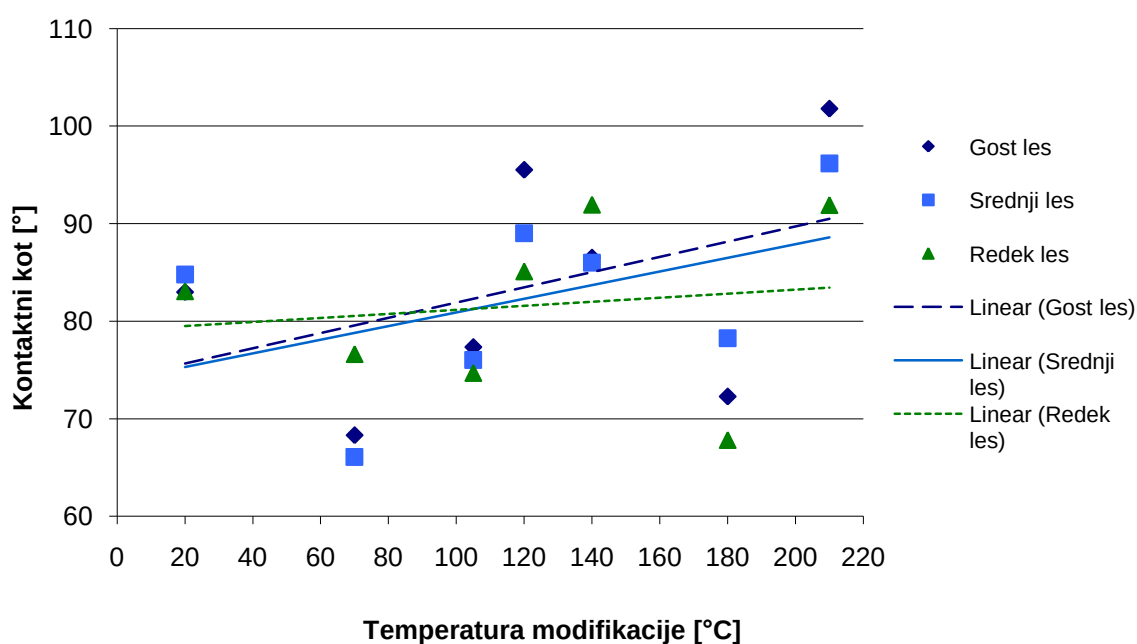
Pri dijodometanu povprečni kontaktni koti pri vseh temperaturah modifikacije znašajo 0° . Pri formamidu se kontaktni koti gibljejo v območju okrog 30° preko celotnega temperaturnega območja modifikacije lesa, pri destilirani vodi pa imajo kontaktni koti vrednosti med 80° in 98° , trend z višanjem temperature termične modifikacije narašča. Kontaktni koti vode pri vzorcih, modificiranih pri 180°C so bili nižji in odstopajo od trenda (slika 24).



Slika 24. Grafični prikaz povprečnih kontaktnih kotov na lesu pri različnih temperaturah termične modifikacije lesa.

4.4 POVPREČNI KONTAKTNI KOTI VODE V ODVISNOSTI OD GOSTOTE LESA

Povprečni kontaktni koti vode na vzorcih, ki so bili modificirani pri temperaturi 180 °C in tisti, ki niso bili modificirani (20 °C), zelo odstopajo od ostalih vrednosti (slika 25). Pri redkejšem lesu trend kontaktnih kotov rahlo narašča s povišano temperaturo modifikacije, medtem ko je pri gostejših vzorcih ta trend bolj izrazit - naraščanje kontaktnih kotov s povišano temperaturo je hitrejše (slika 25).



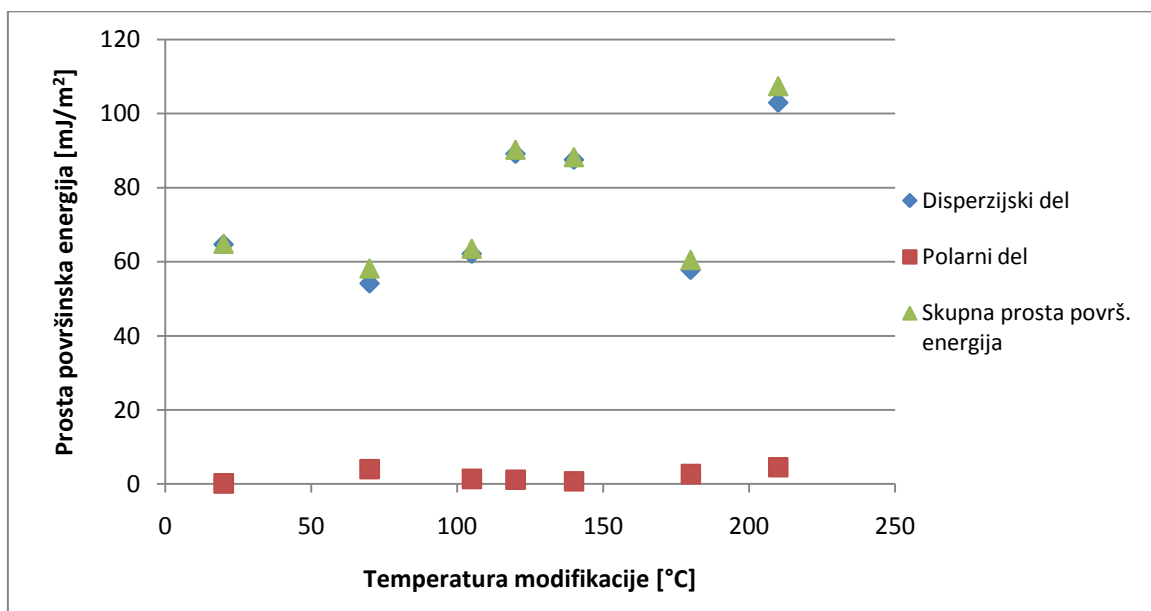
Slika 25. Grafični prikaz povprečnih kontaktnih kotov vode v odvisnosti od gostote lesa in temperature termične modifikacije lesa.

4.5 IZRAČUN PROSTIH POVRŠINSKIH ENERGIJ

Prosto površinsko energijo vzorcev, modificiranih pri različnih temperaturah termične modifikacije, smo izračunali s pomočjo metode Owens/Wendt/Rabel/Kaelble.

Preglednica 2: Prosta površinska energija lesa pri različnih temperaturah modifikacije.

Temperatura [°C]	20	70	105	120	140	180	210
$\sigma_{\text{dispers}} [\text{mJ/m}^2]$	64,72	54,19	62,18	89,16	87,56	57,83	102,96
$\sigma_{\text{polar}} [\text{mJ/m}^2]$	0,16	4,01	1,38	1,14	0,73	2,67	4,51
$\sigma [\text{mJ/m}^2]$	64,88	58,20	63,56	90,30	88,28	60,49	107,47



Slika 26. Grafični prikaz proste površinske energije vzorcev v odvisnosti od temperature termične modifikacije lesa.

Vrednosti prostih površinskih energij lesa se skozi temperaturno območje modifikacije lesa gibajo od 58,20 mJ/m² do 107,47 mJ/m² (preglednica 2, slika 26). Opazimo lahko tendenco naraščanja proste površinske energije s povišano temperaturo termične modifikacije. Tako kot narašča skupna prosta površinska energija, narašča tudi njen nepolarni (disperzijski) del. Pri temperaturi modifikacije 180°C so glede na ostale rezultate vrednoti proste površinske energije in njenega nepolarnega dela dokaj nizke (odstopajo od opažene tendence naraščanja), pri temperaturi 210°C pa zopet zelo narastejo. Vrednosti polarnega dela proste površinske energije se skozi celotno temperaturno območje modifikacije po absolutnih vrednostih dokaj malo spreminjajo in znašajo od 0,16 mJ/m² do 4,51 mJ/m².

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 IZGUBA MASE

Uspešnost (stopnjo) termične modifikacije lesa lahko določimo na podlagi različnih lastnosti termično modificiranega lesa. Takšna lastnost je lahko njegova barva, saj je znano, da termično modificiran les bolj ali manj potemni, kar je odvisno od temperature modifikacije. Uspešnost termične modifikacije pa bi lahko ocenjevali tudi po vonju, prostornini ali pa po nekaterih mehanskih lastnostih. Najboljše merilo za oceno uspešnosti stopnje termične modifikacije lesa pa je vsekakor njegova izguba mase. Na splošno različni literaturni podatki kažejo, da je izguba mase v manjši meri prisotna že pri nižjih temperaturah modifikacije, pri višjih temperaturah pa izguba mase začne strmo naraščati.

Tudi v tem diplomskem delu so poskusi pokazali, da pri temperaturah do 140°C izguba mase ostane zanemarljivo majhna, pri višjih temperaturah pa naraste in pri temperaturi 210°C znaša malo pod 4,5 % mase vzorca. Viri navajajo tudi vrednosti izgub mase, ki za smrekovino znašajo pri 210°C od 7,11 % (Vavkman, 2006) do skoraj 10 % (Hakkou in sod., 2005b). Naše meritve so pokazale nekoliko nižje vrednosti izgube mase, kar pa je bilo pričakovano, predvsem zaradi kratkega trajanja postopka termične modifikacije (samo 3 ure).

5.2 KONTAKTNI KOTI

V eksperimentalnem delu tega diplomskega dela smo ugotovili, da obstaja povezava med temperaturo termične modifikacije in omočljivostjo lesa. Ugotovili smo, da z naraščanjem temperature termične modifikacije v temperaturnem območju od 70°C do 210°C, narašča tudi kontaktni kot destilirane vode na lesni površini, kar pomeni, da se večja njegova hidrofnost. Raziskati smo želeli predvsem območje termične modifikacije med 100°C in 160°C in ugotoviti trditve drugih virov, ki omenjajo nagle dvige kontaktnih kotov vode na modificiranem lesu v tem temperaturnem območju (Hakkou in sod., 2005a. Hakkou in sod., 2005b), v katerem je tudi temperatura steklastega prehoda lesa. Naši poskusi so pokazali drugačne rezultate, saj so kontaktni koti vode v povprečju rahlo naraščali v celotnem omenjenem temperaturnem območju in nikjer niso bili niti blizu 0°, kot omenja

Hakkou (2005a; 2005b). Tudi v splošnem je znano, da kontaktni koti vode na lesu nikoli niso 0° .

Prvi možni razlog, zakaj so avtorji raziskav, katerih rezultate primerjamo z našimi rezultati, dobili bistveno drugačne podatke, bi bil lahko v hitrosti potapljanja vzorcev v testne tekočine. Če je hitrost potapljanja vzorcev v testne tekočine po Wilhelmyjevi metodi manjša od hitrosti vpijanja testne tekočine v les, merimo kontaktni kot vode na vodi oz. izmerimo vrednost 0° . To se je dogajalo tudi nam v primeru dijodometana, ki je prehitro penetriral v les, s tem pa meritve niso bile uspešne. Naša hitrost potapljanja vzorcev v testne tekočine je znašala 12 mm/min, kar je dvakrat več kot 6 mm/min, ki jo v svojih poskusih navajajo Hakkou in sodelavci (2005a). V drugem viru Hakkou in sod. (2005b) navajajo hitrost potapljanja ploščice 12 mm/min, kot je bila tudi v naših poskusih, dobljeni rezultati glede naglih dvigov kontaktnih kotov pa kljub enaki hitrosti potapljanja vzorcev v testno tekočino, vseeno niso bili primerljivi z našimi. To lahko pomeni, da obstajajo še drugi, pomembnejši vplivi na merjenje kontaktnih kotov vode na lesu, kot je hitrost potapljanja vzorcev v testne tekočine.

Vemo, da je les zelo dovzeten za vpijanje vode, predvsem voda v les hitro penetrira v aksialni smeri. Zato obstaja tudi povezava med orientacijo vzorcev pri merjenju s tenziometrom in vpijanjem vode v les. Naši vzorci so imeli med merjenjem aksialno površino zelo majhno, pred vpijanjem pa je bila dodatno zaščitena tudi z nitroceluloznim lakom. Merili smo kontaktni kot na radialni površini vzorca. Hakkou in sodelavci (2005a; 2005b) pa pri svojih poskusih navajajo drugačno orientacijo vzorcev in sicer takšno, da je bil kontaktni kot merjen na aksialni površini vzorcev, kar bi lahko bil poglavitni vzrok za zelo hitro vpijanje predvsem pri nižjih temperaturah termične. Velik preskok pri izmerjenih kontaktnih kotih pri določeni temperaturi modifikacije lesa, o katerem poročajo, bi lahko bil posledica pojava, da modifikacija lesa doseže že dokaj velik vpliv na hidrofobnost lesne površine, kar pri izbrani hitrosti potapljanja v nekem trenutku prepreči penetracijo vode v les in namesto kontaktnih kotov »vode na vodi« pričnejo določati »prave« kontaktne kote vode, na lesu.

Omeniti velja tudi generiranje ekstraktivov pri termični modifikaciji lesa, ki se iz sredice lesa pomikajo proti površini. Hakkou in sod. (2005a; 2005b) v svojih poskusih termično modificirajo manjše kose lesa (10 mm x 20 mm x 30 mm) in jih razrežejo na ploščice. Tako obstaja možnost, da pri takšnih vzorcih in dovolj visoki temperaturi termične

modifikacije, precej ekstraktivov pripotuje na površino kar ima pri dovolj visoki temperaturi modifikacije za posledico nagle spremembe vrednosti izmerjenih kontaktnih kotov. Naši vzorci za termično modifikacijo so bili večji (20 mm x 30 mm x 350 mm), iz njih pa smo za merjenje kontaktnih kotov izžagali sredico in jo narezali na manjše vzorčke. Iz tega lahko sklepamo, da se je količina ekstraktivov na površinah naših vzorcev z rastočo temperaturo termične modifikacije postopoma zmanjševala (če velja predpostavka o difuziji ekstraktivov na površino med procesom termične modifikacije) ali pa je ostajala približno enaka. To bi bil lahko tudi eden od vzrokov, zakaj nismo opazili naglih sprememb vrednosti kontaktnih kotov v odvisnosti od temperature modifikacije.

5.3 PROSTA POVRŠINSKA ENERGIJA

Prosta površinska energija termično modificiranega lesa je malenkost nižja, kot pri nemodificiranem lesu, njene vrednosti pa znašajo okrog 45 mJ/m^2 do 60 mJ/m^2 (Gerardin in sod., 2007). V naših izračunih smo sicer dobili vrednosti od slabih 60 mJ/m^2 do malo čez 100 mJ/m^2 , vendar nas je bolj, kot absolutne vrednosti, zanimalo to, kaj se s prosto površinsko energijo dogaja v celotnem temperaturnem območju modifikacije naših vzorcev, kakšni so trendi in kateri del površinske energije se spreminja. Ugotovili smo, da podobno kot vrednost kontaktnih kotov, tudi prosta površinska energija termično modificiranega lesa narašča z naraščajočo temperaturo modifikacije. Ti rezultati so v nasprotju z nekaterimi podatki iz drugih literarnih virov. Gérardin s sodelavci (2007) navaja rahel padec skupne proste površinske energije pri modificiranih vzorcih. Trendi naših rezultatov sicer niso zelo izraziti, tako da le težko z gotovostjo trdimo, da prosta površinska energija s temperaturo modifikacije res narašča. Možno bi bilo, da je bila napaka meritev in posledično izračunov prevelika, dejanske spremembe proste površinske energije pa premajhne, da bi v izbranem temperaturnem območju termične modifikacije lahko z gotovostjo potrdili tendenco sprememb (naraščanje ali padanje) proste površinske energije v odvisnosti od temperature modifikacije. Dokaj izrazito navzgor odstopa izračunana prosta površinska energija pri temperaturi termične modifikacije 210°C . V prihodnje bi bilo zato primerno izračunati tudi vrednosti prostih površinskih energij pri temperaturah modifikacije nad 210°C in ugotoviti ali se vrednosti še zvišajo.

5.4 SKLEPI

- Z višanjem temperature termične modifikacije narašča tudi izguba lesne mase. Izguba mase pri višjih temperaturah termične modifikacije (180°C, 210°C) hitreje narašča, kot pri nižjih temperaturah.
- Kontaktni koti vode na termično modificiranih vzorcih lesa z višanjem temperature naraščajo. Ugotovili smo tudi, da ima tudi gostota lesa vpliv na kontaktni kot vode na termično modificiranem lesu.
- Kontaktni kot vode na termično modificiranem lesu ni v nobenem primeru 0°. To se lahko zgodi le v primeru, če je po Wilhelmyjevi metodi hitrost vpijanja neke testne tekočine v les hitrejša, kot je hitrost meritev kontaktnih kotov oz. hitrost potapljanja vzorcev v testno tekočino.
- Ugotovili smo, da večino proste površinske energije termično modificiranega lesa sestavlja disperzijski – nepolarni del skupne površinske energije. Rezultati izračunov prostih površinskih energij niso pokazali izrazite tendence sprememb proste površinske energije v odvisnosti od temperature modifikacije, pokazal se je rahel trend naraščanja proste površinske energije v odvisnosti od temperature modifikacije, ki pa ga ni mogoče z gotovostjo potrditi.

6 POVZETEK

V diplomskem delu smo proučevali vpliv temperature termične modifikacije smrekovega lesa na izgubo njegove mase, na kontaktne kote testnih tekočin na nemodificiranem in na modificiranem lesu ter na prosto površinsko energijo lesa. Poskuse smo opravljali na vzorcih smrekovine, ki so bili predhodno sušeni. Poskusi so potekali v dveh delih. V prvem delu smo vzorce termično modificirali pri različnih temperaturah modifikacije, ki so znašale 70 °C, 105 °C, 120 °C, 140 °C, 180°C in 210 °C. Iz vzorcev smo izžagali sredico in jo narezali na več manjših vzorcev, katerim smo v nadaljevanju izmerili kontaktne kote po Wilhelmyjevi metodi merjenja s ploščico, s tenziometrom Krüss Processor Tensiometer K100. Za merjenje kontaktnih kotov smo uporabljali tri testne tekočine, destilirano vodo, dijodometan in formamid. Iz vrednosti povprečnih kontaktnih kotov smo izračunali proste površinske energije termično modificiranih vzorcev po geometrijski metodi Owens/Wendt/Rabel/Kaelble.

Ugotovili smo, da z naraščanjem temperature termične modifikacije, narašča tudi izguba mase vzorcev, kar je posledica razkroja lesnih komponent pri višjih temperaturah. Z višanjem temperature modifikacije narašča tudi hidrofobnost lesne površine, kar pomeni, da se kontaktni koti vode višajo s temperaturo modifikacije. Opazili smo tudi vpliv gostote smrekovine na kontaktne kote destilirane vode termično modificiranih vzorcev. Pri gostejših vzorcih smo ugotovili hitrejše naraščanje kontaktnih kotov s povišano temperaturo termične modifikacije. Iz izračunanih vrednosti proste površinske energije termično modificiranega lesa pa ni bilo mogoče natanko oceniti, da le-ta z naraščanjem temperature modifikacije prav tako narašča.

V območju temperatur termične modifikacije med 70 °C in 210 °C nismo zaznali nobenih naglih sprememb kontaktnih kotov vode na lesu ali vrednosti 0°, pri kontaktnih kotih vode na termično modificiranem lesu, ko to navajajo predhodni viri (Hakkou in sod., 2005a. Hakkou in sod., 2005b). Vzrok za drugačne rezultate kot v literaturi, lahko iščemo v hitrosti potapljanja vzorcev v testno tekočino po Wilhelmyjevi metodi merjenja kontaktnih kotov s ploščico, orientiranosti vzorcev med izvedbo meritev ali pa v difuziji ekstraktivov na površino med procesom termične modifikacije.

7 VIRI

Contact angle (2009)

<http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contact-angle/models/owrk.html>

(13.11.2009)

Čufar K. 2006. Anatomija lesa: univerzitetni učbenik. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 185 str.

Destilirana voda (2009)

http://sl.wikipedia.org/wiki/Destilirana_voda (13.3.2009)

Diiodomethan (2010)

<http://de.wikipedia.org/wiki/Diiodmethan> (11.1.2010)

Dirol D., Guyonnet R. 1993. Durability by rectification process. International Research Group Wood Pre. Section 4-Processes. IRG/WP 93-40015

Formamide (2010)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Formamide> (11.1.2010)

Gérardin P., Petrič M., Petrissans M., Lambert J. and Ehrhardt J.J. 2007. Evolution of wood surface free energy after heat treatment. *Polymer Degradation and Stability*, 92: 653–657

Gindl M., Sinn G., Gindl W., Reiterer A. and Tschegg S. 2001. A comparison 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., Tschegg S. 2002. Significance of the acidity of wood to the surface free energy components of different wood species. *Langmuir*, 18: 3209-3212

Hakkou M., Pétrissans M., El Bakali I., Gérardin P., Zoulalian A. 2005b. Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood. *Holzforschung*, 59: 35-37

Hakkou M., Pétrissans M., Zoulalian A. Gérardin P. 2005a. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polimer Degradation and Stability*, 89: 1-5

Hill C.A.S. 2006. Wood modification. Chemical, thermal and other processes. Chichester, John Wiley & Sons: 239 str.

Jämsä S., Viitaniemi P. 2001. Heat treatment of wood – better durability without Chemicals. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 6 str.

Kariž M., Šernek M. 2008. Lepljenje termično modificiranega lesa. *Les*, 60, 7/8: 275-282

Mayes D., Oksanen O. 2003. Thermowood Handbook. Helsinki. Finnish Thermowood Association

Measuring the contact angle (2009)

<http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contact-angle/measurement-contact-angle.html> (4.9.2009)

Meijer M., Haemers S., Cobben W., Militz H. 2000. Surface Energy Determinations of Wood: Comparison of Methods and Wood Species. Langmuir, 16: 9352 - 9359

Militz H. 2002. Thermal treatment of wood: European Processes and their background. IRG/WP 02-40241: 12-18

Močenje, medfazna napetost, prosta površinska energija in koeficient razprostiranja (2009)
www.ffa.uni-lj.si/fileadmin/datoteke/FT/Fizikalna_farmacija/3_VAJA_FIFA_2009.pdf
(2.2.2010)

Wetting (2009)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Wetting> (10.2.2009)

Petrič M. 2006. Površinska obdelava lesa; študijsko gradivo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Petrič M., Kričej B., Pavlič M. 2008. Visokozmogljivi tenziometer. Les, 60: 114

Petrič M., Kutnar A., Kričej B., Pavlič M., Kamke F. A., Šernek M. 2009. Surface Free Energy of Viscoelastic Thermal Compressed Wood. V: Contact Angle, Wettability and Adhesion. Leiden, Boston, Koninklijke Brill NV: 301-309

Pétrissans, M., Gérardin, P., Elbakali, I., Serraj, M. 2003. Wettability of heat-treated wood. Holzforshung, 57: 301-307

Rapp A.O., Sailer M. 2001. Oil heat treatment of wood in Germany – state of the art. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxemborg, Office for Official Publications of the European Communities: 18str.

Rep G., Pohleven F. 2002. Wood modification - a promising method for wood preservation = Modifikacija drva – obečavajuča metoda za zaščito drva. Drvna industrija, 52, 2: 71-76

SIST EN 113. Zaščitna sredstva za les - Določanje meje učinkovitosti proti glivam odprtotrošnicam. 1989: 14 str.

SIST EN ISO 3696. Voda za analitsko laboratorijsko uporabo – specifikacija in preskusne metode. 1998: 5 str.

Surface Free Energy (2009)

http://www.sindatek.com/Bmyl_en.htm (13.11.2009)

Sessile drop technique (7.12.2009)

http://en.wikipedia.org/wiki/Sessile_drop_technique (11.1.2010)

Šernek M. 2006. Furnir in lepljen les; študijsko gradivo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

The plate method (2009)

<http://www.kruss.de/en/theory/measurements/surface-tension/plate-method.html>
(7.1.2010)

Tiemann H. D. 1915. Principles of kiln drying. Lumber World Review, 15: 15–25

Vavkman M. 2006. Sorpcijske lastnosti lesa zaščenega z bakrovimi pripravki ali termično modifikacijo v vakuumu. Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo. 55 str.

Vernois M. 2001. Heat treatment of wood in France – state of the art. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 8 str.

Weiland J.J., Guyonnet, R. 2003 Study of chemical modifications and fungi degradations of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. Holz Roh-Werkstoff, 61:216-220

Zhiqiang C., Shuqian X., Peisheng M. 2008. Measuring Surface Tension of Liquids at High Temperature and Elevated Pressure. J. Chem. Eng. Data, 53: 742–744

ZAHVALA

Rad bi se zahvalil vsem, ki ste mi kakorkoli pomagali v času mojega študija in vplivali name. Posebna zahvala gre družini.

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Marku Petriču za pomoč pri pisanju diplomske naloge. Prav tako bi se rad zahvalil recenzentu izr. prof. dr. Milanu Šerneku za opravljeno recenzijsko delo.

Zahvaljujem se tudi kolegom, ki so mi nudili pomoč pri izvedbi eksperimentalnega dela diplomske naloge, Borutu Kričanju, dr. Matjažu Pavliču in dr. Gregorju Repu.

PRILOGE

Priloga 1: Izguba lesne mase pri različnih temperaturah termične modifikacije lesa.

Temperatura modifikacije	m ₀ pred modifikacijo	m ₀ po modifikaciji	m _{pred} - m _{po}	Izguba mase [%]
105 G	88,743	88,741	0,002	0,00
105 S	79,992	79,991	0,001	0,00
105 R	75,295	75,294	0,001	0,00
120 G	88,14	88,128	0,012	0,01
120 S	86,49	86,488	0,002	0,00
120 R	77,106	77,076	0,03	0,04
140 G	88,23	88,211	0,019	0,02
140 S	83,299	83,286	0,013	0,02
140 R	74,537	74,49	0,047	0,06
180 G	83,658	82,354	1,304	1,56
180 S	85,489	84,396	1,093	1,28
180 R	79,321	78,089	1,232	1,55
210 G	88,144	84,39	3,754	4,26
210 S	93,921	90,096	3,825	4,07
210 R	85,162	81,188	3,974	4,67

Priloga 2: Kontaktni koti vzorcev pri temperaturah modifikacije 20 °C in 70 °C.

		FORMAMID [°]			FORMAMID [°]
20 [°C]	GOST 1	32,9	70 [°C]	GOST 1	34,5
	GOST 2	28		GOST 2	30
	GOST 3	31,8		GOST 3	20,1
	SREDNJI 1	49		SREDNJI 1	30,9
	SREDNJI 2	42,3		SREDNJI 2	25,1
	SREDNJI 3	42,1		SREDNJI 3	28,7
	REDEK 1	38,3		REDEK 1	22,8
	REDEK 2	41,8		REDEK 2	25,3
	REDEK 3	31,1		REDEK 3	30,9
		VODA [°]			VODA [°]
20 [°C]	GOST 1	81,2	70 [°C]	GOST 1	74,3
	GOST 2	83,7		GOST 2	66,2
	GOST 3	84,0		GOST 3	64,4
	SREDNJI 1	84,4		SREDNJI 1	68,4
	SREDNJI 2	76,1		SREDNJI 2	68
	SREDNJI 3	93,9		SREDNJI 3	61,8
	REDEK 1	83,4		REDEK 1	86,4
	REDEK 2	82,6		REDEK 2	63,1
	REDEK 3	83,2		REDEK 3	80,4

Priloga 3: Kontaktni koti vzorcev pri temperaturi modifikacije 105 °C.

		FORMAMID [°]
105 [°C]	GOST 1	25,2
	GOST 2	26,4
	GOST 3	28,4
	SREDNJI 1	35,6
	SREDNJI 2	27,4
	SREDNJI 3	26,1
	REDEK 1	32,6
	REDEK 2	31,1
	REDEK 3	28
		VODA [°]
105 [°C]	GOST 1	79,1
	GOST 2	74,1
	GOST 3	78,8
	SREDNJI 1	62,6
	SREDNJI 2	83,2
	SREDNJI 3	82,3
	REDEK 1	74,4
	REDEK 2	78,5
	REDEK 3	71,2

Priloga 4: Kontaktni koti vzorcev pri temperaturah modifikacije 120 °C in 140 °C.

		FORMAMID [°]			FORMAMID [°]
120 [°C]	GOST 1	28	140 [°C]	GOST 1	38,8
	GOST 2	27,5		GOST 2	30,2
	GOST 3	24,4		GOST 3	32,6
	SREDNJI 1	23,9		SREDNJI 1	37,2
	SREDNJI 2	39,5		SREDNJI 2	22,2
	SREDNJI 3	34		SREDNJI 3	31,4
	REDEK 1	34		REDEK 1	21,2
	REDEK 2	25,9		REDEK 2	17
	REDEK 3	25,8		REDEK 3	17,3
		VODA [°]			VODA [°]
120 [°C]	GOST 1	91,8	140 [°C]	GOST 1	89,5
	GOST 2	96,2		GOST 2	89,7
	GOST 3	98,5		GOST 3	80,3
	SREDNJI 1	89,8		SREDNJI 1	87,7
	SREDNJI 2	86,9		SREDNJI 2	82,2
	SREDNJI 3	90,4		SREDNJI 3	88,1
	REDEK 1	81,0		REDEK 1	99,7
	REDEK 2	87,7		REDEK 2	84,9
	REDEK 3	86,6		REDEK 3	91,2

Priloga 5: Kontaktni koti vzorcev pri temperaturah modifikacije 180 °C in 210 °C.

		FORMAMID [°]			FORMAMID [°]
180 [°C]	GOST 1	-	210 [°C]	GOST 1	38,5
	GOST 2	-		GOST 2	39
	GOST 3	-		GOST 3	37,6
	SREDNJI 1	-		SREDNJI 1	16,1
	SREDNJI 2	-		SREDNJI 2	25
	SREDNJI 3	-		SREDNJI 3	33,8
	REDEK 1	-		REDEK 1	19,1
	REDEK 2	-		REDEK 2	35,3
	REDEK 3	-		REDEK 3	25,5
		VODA [°]			VODA [°]
180 [°C]	GOST 1	70,7	210 [°C]	GOST 1	110,1
	GOST 2	68,7		GOST 2	101,1
	GOST 3	77,4		GOST 3	94,1
	SREDNJI 1	77,4		SREDNJI 1	100,9
	SREDNJI 2	78		SREDNJI 2	92,0
	SREDNJI 3	79,4		SREDNJI 3	95,6
	REDEK 1	66,1		REDEK 1	91,6
	REDEK 2	72,6		REDEK 2	90,1
	REDEK 3	64,8		REDEK 3	94,0

Priloga 6: Povprečni kontaktni koti termično modificiranih vzorcev lesa.

Povprečni kontaktni koti [°]							
Temperatura [°C]	20	70	105	120	140	180	210
Formamid	37,5	27,6	29,0	29,2	27,5	28,0	30,0
Voda	83,6	70,3	76,0	89,9	88,1	72,8	96,6
Dijodometan	0	0	0	0	0	0	0

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Matej ŠTROVS

**VPLIV TEMPERATURE TERMIČNE
MODIFIKACIJE NA OMOČLJIVOST
MODIFICIRANEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2010