

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Žiga ŠUŠTERŠIČ

**IZGUBA MASE TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA
IN NJEGOVA ODPORNOST PROTI LESNIM GLIVAM**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**MASS LOSS OF THERMALLY MODIFIED WOOD
AND ITS RESISTANCE AGAINST WOOD DECAY FUNGI**

GRADUATION THESIS
University Studies

Ljubljana, 2009

Diplomsko delo je zaključek Univezitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo v laboratoriju LERMAB (Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois), Faculté des Sciences, Université Henri Poincaré Nancy-1 v Franciji.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja določil prof. dr. Franca Pohlevna, za recenzenta pa prof. dr. Marka Petriča.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Žiga ŠUŠTERŠIČ

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dn
DK UDK 630*84
KG les/rdeči bor/termična modifikacija/odpornost/lesne glive/razmerje O/C
AV ŠUŠTERŠIČ, Žiga
SA POHLEVEN, Franc (mentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, C. VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2009
IN IZGUBA MASE TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA
IN NJEGOVA ODPORNOST PROTI LESNIM GLIVAM
TD Diplomsko delo (Univerzitetni študij)
OP X, 36 str., 2 pregl., 15 sl., 9 pril., 45 vir.
IJ SI
JI sl/en
AI Termična modifikacija lesa povzroči v oleseneli celični steni vrsto kemijskih sprememb, ki izboljšajo dimenzijsko stabilnost in odpornost lesa proti glivam, poslabšajo pa nekatere mehanske lastnosti. Les rdečega bora smo termično modificirali v prisotnosti dušika pri temperaturah 220 °C, 240 °C in 250 °C. Po koncu modifikacije smo vzorcem z gravimetrično metodo določili izgubo mase. Z mini blok testom smo ugotavljali odpornost modificiranega lesa proti beli hišni gobi (*Poria placenta*). Z metodo GC-MS smo spremljali kemijske spremembe v lesu med modifikacijo in po njej. Analizirali smo vsebnost C, H in O ter izračunali razmerje O/C. Ugotovili smo, da so izgube mase večje pri višji temperaturi in daljšem času modifikacije. Odpornost lesa se s stopnjo modifikacije povečuje. Pri 15 % izgubi mase so bili vsi vzorci popolnoma odporni proti glivi, ne glede na temperaturo. Vzrok izboljšanja odpornosti je razgradnja glavnih lesnih komponent, predvsem hemiceluloze, ki je glivam glavni vir hrane. Posledica termičnega razkroja je zmanjšanje deleža O/C po modifikaciji. Razmerje O/C se spreminja linearno s stopnjo modifikacije, kar omogoča posredno določanje izgube mase.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 630*84
CX wood/Scots pine/thermal modification/resistance/wood decay fungi/O/C ratio
AU ŠUŠTERŠIČ, Žiga
AA POHLEVEN, Franc (supervisor)/PETRIČ, Marko (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2009
TI MASS LOSS OF THERMALLY MODIFIED WOOD AND ITS RESISTANCE AGAINST WOOD DECAY FUNGI
DT Graduation thesis (University studies)
NO X, 36 p., 2 tab., 15 fig., 9 ann., 45 ref.
LA SI
AL sl/en
AB Thermal modification of wood causes several chemical changes in wood cell walls, leading to improvement of dimensional stability and durability against fungal attack, and a decrease of some mechanical properties. Scots pine (*Pinus sylvestris*) samples were thermally modified in nitrogen atmosphere at 220 °C, 240 °C and 250 °C. After modification, the samples were weighed to determine mass loss. A small block test was used to test durability against white rot fungi (*Poria placenta*). Using GC-MS, the chemical changes occurring during thermal modification were observed. C, H and O content variation was analyzed, and O/C ratio calculated. The results show positive correlation among mass loss, temperature and time of heat treatment. Wood durability is in positive correlation with the degree of modification. The samples with 15 % mass loss were completely resistant against the fungus, irrespectively to temperature. The reason for better durability is degradation of main wood components, mainly hemicellulose, the main nutrient for fungal growth. Thermal degradation decreases O/C ratio. This value is in linear relationship with the degree of modification, allowing the determination of mass loss indirectly.

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 MODIFIKACIJA LESA	3
2.1.1 Načini modifikacije lesa	3
2.1.1.1 Kemična modifikacija	3
2.1.1.2 Encimska modifikacija	3
2.1.1.3 Termična modifikacija	4
2.2 PARAMETRI, KI VPLIVAJO NA LASTNOSTI TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA	5
2.2.1 Drevesna vrsta	5
2.2.2 Temperatura	5
2.2.3 Čas modifikacije	6
2.2.4 Kemične spremembe v lesu med termično modifikacijo	6
2.2.4.1 Hemiceluloza.....	6
2.2.4.2 Celuloza.....	6
2.2.4.3 Lignin	7
2.2.4.4 Ekstraktivi	7
2.2.5 Uporaba termično modificiranega lesa	7
2.2.6 Lastnosti modificiranega lesa.....	8
2.2.6.1 Izguba mase.....	8
2.2.6.2 Mehanske lastnosti	8
2.2.6.3 Dimenzijska stabilnost	9
2.2.6.4 Trdnost lepilnega spoja	9
2.2.6.5 Vrednost pH	9
2.2.6.6 Možnosti površinske obdelave.....	10
2.2.6.7 Barvne spremembe	10
2.2.6.8 Vonj.....	10
2.2.6.9 Odpornost proti glivam in insektom	10

2.3	GC-MS	11
2.3.1	Plinska kromatografija (GC – <i>Gas chromatography</i>).....	11
2.3.2	Masna spektroskopija (MS – <i>Mass spectroscopy</i>).....	11
2.4	LESNE GLIVE	12
2.4.1	<i>Poria placenta</i>	13
3	MATERIALI IN METODE	15
3.1	MATERIALI.....	15
3.1.1	Vzorci lesa	15
3.1.2	Uporabljene lesne glive	15
3.2	METODE	15
3.2.1	Termična modifikacija lesa v prisotnosti dušika.....	15
3.2.2	Določanje izgube mase termično modificiranih vzorcev	16
3.2.3	Ekstrakcija.....	16
3.2.4	Analiza GC-MS	17
3.2.5	Analiza kemijskih elementov v lesu.....	17
3.2.6	Mini blok metoda	18
4	REZULTATI	21
4.1	IZGUBA LESNE MASE	21
4.2	DELEŽ EKSTRAKTIVOV	21
4.3	REZULTATI ANALIZE GC-MS.....	22
4.4	REZULTATI ANALIZE KEMIJSKIH ELEMENTOV V LESU	24
4.5	ODPORNOST MODIFICIRANEGA LESA PROTI GLIVAM	26
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	28
5.1	RAZPRAVA	28
5.1.1	Izguba lesne mase.....	28
5.1.2	Delež ekstraktivov	28
5.1.3	Analiza GC-MS	28
5.1.4	Razmerje dušika, kisika in vodika.....	29
5.1.5	Odpornost lesa proti glivam.....	30
5.2	SKLEPI	31
6	POVZETEK	32
7	VIRI	33
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Delež ekstraktivov po modifikaciji pri 220 °C	22
Preglednica 2: Delež ekstraktivov po modifikaciji pri 240 °C	22

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Shimadzu GC-14A Sibetechnik.....	15
Slika 2: DIONEX ASE 200 Accelerated Solvent extractor.....	16
Slika 3: GC-MS Perkin Elmer, Clarus 500.....	17
Slika 4: Thermo Finnigan EA 1112 Series Flash Elemental Analyser (levo) in stroj za mletje Siebtechnik (desno).....	18
Slika 5: Avtoklav (levo) in laminarij (desno).....	19
Slika 6: Klimatizacijska komora (levo) in naprava za uravnavanje pH Metler Toledo Metler Toledo FiveEasy (desno).....	19
Slika 7: Odvisnost izgube mase od časa modifikacije pri različnih temperaturah.....	21
Slika 8: Kromatogram hlapnih sestavin iz lesa, modificiranega pri 220 °C in pri 5 % izgubi mase.....	23
Slika 9: Kromatogram hlapnih sestavin v lesu, modificiranega pri 240 °C in pri 12,5 % izgubi mase.....	23
Slika 10: Kromatogram hlapnih sestavin lesa, modificiranega pri pri 250 °C in pri 15 % izgubi mase.....	24
Slika 11: Odvisnost deleža ogljika od izgube mase pri temperaturah modifikacije 220 °C, 240 °C in 250 °C.....	24
Slika 12: Odvisnost deleža vodika od izgube mase pri temperaturah modifikacije 220 °C, 240 °C in 250 °C.....	25
Slika 13: Odvisnost deleža kisika od izgube mase pri temperaturah modifikacije 220 °C, 240 °C in 250 °C.....	25
Slika 14: Odvisnost O/C deleža od izgube mase pri temperaturah modifikacije 220 °C, 240 °C in 250 °C.....	26
Slika 15: Odvisnost izgube mase pri testu odpornosti proti glivi <i>Poria placenta</i> od izgube lesne mase pri postopku termične modifikacije.....	27

KAZALO PRILOG

	str.
Priloga 1: Izguba lesne mase pri 220 °C	38
Priloga 2: Izguba lesne mase pri 240 °C	38
Priloga 3: Izguba lesne mase pri 250 °C	38
Priloga 4: Delež lesnih komponent in razmerje O/C v povezavi z izgubo mase pri temperaturi 220 °C	39
Priloga 5: Delež lesnih komponent in razmerje O/C v povezavi z izgubo mase pri temperaturi 240 °C	39
Priloga 6: Delež lesnih komponent in razmerje O/C v povezavi z izgubo mase pri temperaturi 250 °C	40
Priloga 7: Izguba mase lesa modificiranega pri 220 °C in izpostavljenega testu odpornosti proti glivi <i>Poria placenta</i>	40
Priloga 8: Izguba mase lesa modificiranega pri 240 °C in izpostavljenega testu odpornosti proti glivi <i>Poria placenta</i>	41
Priloga 9: Izguba mase lesa modificiranega pri 250 °C in izpostavljenega testu odpornosti proti glivi <i>Poria placenta</i>	42

1 UVOD

V svetu so vedno večje zahteve po uporabi obnovljivih gradbenih materialov z namenom zmanjšanja emisij CO₂ in porabe energije. Les ima v primerjavi z drugimi materiali pomembne prednosti: je naraven, obnovljiv in relativno odporen material. Tropske lesne vrste imajo v primerjavi z evropskimi boljšo biološko in mehansko odpornost in so zato še posebej zanimive za lesno industrijo. V Evropo se uvozi velika količina tropskega lesa, kar pa ni najboljša trajna rešitev, ne za Evropo in ne za tropske gozdove. Izsekavanje tropskega gozda povzroča krčenje gozdov, erozijo rodovitne prsti, krčenje zalog visokokvalitetnega lesa in številne druge negativne posledice.

Namesto uvažanja tujega lesa bi morali nameniti več poudarka domačim lesnim vrstam, ki so sicer manj odporne, vendar jim lahko z različnimi tehnikami bistveno izboljšamo lastnosti. Najbolj razširjena oblika zaščite lesa je uporaba biocidov, saj je ta metoda učinkovita in poceni. Klasični biocidni pripravki vsebujejo težke kovine (krom, baker, arzen), kreozot in druge biocide, ki so škodljivi tako za človeka kot za okolje. Vse večja okoljska ozaveščenost v zadnjih letih je vodila v prepoved nekaterih strupenih pripravkov kot so pentaklorofenol, Lindan in arzenove spojine. Razvile pa so se nove, okolju prijaznejše tehnike zaščite lesa, med katere sodijo naravna kontrola, uporaba ciljnih, manj strupenih biocidov in modifikacija lesa, med temi tudi termična modifikacija lesa.

Namen termične modifikacije je spremeniti molekularno strukturo celične stene z uporabo toplote, brez uporabe kemičnih sredstev. Glavne lesne komponente, hemiceluloza, lignin, celuloza, se pod vplivom visoke temperature delno razgradijo in premrežijo. Proces poteka v odsotnosti kisika s čimer preprečimo nastanek oksidativnih procesov in razgradnjo celuloze, ki povzroči poslabšanje mehanskih lastnosti. Glavne prednosti termično modificiranega lesa so manjša higroskopnost, večja biološka odpornost in dimenzijska stabilnost. Omejitve pri uporabi modificiranega lesa pa predstavljajo predvsem slabše mehanske lastnosti. Termično obdelan les je zanimiv tudi z vidika vse strožjih okoljevarstvenih zahtev.

Nekatere države v Evropi stimulirajo uporabo obnovljivih gradbenih materialov in s tem zmanjševanje izpustov CO₂ in porabe energije. Metoda analize življenjskega cikla (LCA - Life Cycle Assessment) je orodje za sistematično oceno okoljskih učinkov izdelkov in storitev podjetja od trenutka izdelave do predaje končnemu uporabniku. Sestoji iz jasne opredelitve ciljev in obsega LCA, določitve porabe surovin in količin odpadkov povezanih s proizvodnjo izdelka, ocene učinka izdelave in uporabe izdelka na okolje, zdravje in zalogo naravnih virov ter ocene učinka LCA glede na zastavljene cilje v zvezi z izdelkom. Ta metoda je pokazala manj škodljiv vpliv termično modificiranega lesa na okolje v primerjavi z lesom, zaščitnim z biocidnimi sredstvi, PVC, aluminijem in železom. Med proizvodnjo termično modificiranega lesa se količina porabljenе energije in količina

nastalega CO₂ manjša v primerjavi z omenjenimi materiali. Izdelek ni poseben odpadek in se po koncu življenjske dobe lahko uporabi kot energent. Količina proizvedenega CO₂ med izgorevanjem termično modificiranega lesa je enaka količini vezanega CO₂ med rastjo drevesa (nevtralni CO₂). Tehnologije za proizvodnjo termično modificiranega lesa omogočajo večjo uporabo domačih lesnih vrst, saj se z modifikacijo poveča doba uporabnosti in s tem tudi tržna zanimivost.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Nezaščiten les je manj odporen proti vremenskim vplivom in lesnim škodljivcem. Za izboljšanje odpornosti les zaščitimo z biocidnimi pripravki. Vendar lahko njegovo odpornost namesto s kemično zaščito izboljšamo z modificiranjem lesa pri visoki temperaturi. Pri termični modifikaciji lesa pa prihaja tudi do izgube mase lesa, ki jo je težko določiti. Glede na to, da je linearno povezana s spremembo razmerja O/C v lesu, bi lahko iz tega razmerja indirektno ugotavljali izgubo lesne mase in stopnjo modifikacije. Z izgubo mase oz. stopnjo modifikacije pa so povezane tudi fungicidne lastnosti modificiranega lesa.

1.2 CILJI NALOGE

Cilj naloge bo ugotoviti, kako temperatura modifikacije lesa vpliva na izgubo lesne mase in posredno na odpornost modificiranega lesa proti glivam. Ugotavljali bomo spremembe vsebnosti osnovnih elementov v lesu in to kisika, ogljika in dušika, pred modifikacijo in po njej. Na podlagi teh podatkov bo mogoče indirektno oceniti izgubo lesne mase termično modificiranega lesa. Z laboratorijskim testom z belo hišno gobo *Poria placenta* bomo določali odpornost modificiranega lesa proti lesnim glivam.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Predvidevamo, da bo les, modificiran pri višjih temperaturah in višji izgubi lesne mase, bolj odporen proti glivam kot nemodificiran les. S stopnjo modifikacije se bosta spremenila razmerje O/C in odpornost proti lesnim glivam.

2 PREGLED OBJAV

2.1 MODIFIKACIJA LESA

Modifikacija je eden izmed novejših postopkov zaščite lesa pred okužbo z glivami in napadi insektov. Povečana odpornost je pri modifikaciji lesa dosežena s kemijskimi, fizikalnimi in encimatskimi procesi, ki povzročijo trajne spremembe v kemijski zgradbi makromolekul celične stene (celuloza, hemiceluloza, lignin). To je tudi glavna razlika v primerjavi s klasično zaščito oz. uporabo biocidov.

Biocidi so kemikalije, ki ščitijo les pred napadi škodljivcev, hkrati pa negativno vplivajo na okolje. Na drugi strani modificiran les ne vsebuje okolju škodljivih snovi, vendar je kljub temu odporen proti škodljivcem, saj ga zaradi spremenjene kemijske zgradbe škodljivci ne prepoznajo kot vir hrane. Modificiran les je tako človeku in okolju popolnoma neškodljiv, vendar kljub temu odporen proti biotičnemu razkroju.

2.1.1 Načini modifikacije lesa

Ločimo tri vrste modifikacij:

- kemična
- encimska
- termična

2.1.1.1 Kemična modifikacija

Med kemično modifikacijo se zgradba lesnih makromolekul spremeni zaradi reakcij z določenim kemičnim reagentom, ki ga vnesemo v les. Za to vrsto modifikacije se ponavadi uporabljajo permeabilne lesne vrste in reagenti, ki so bili večinoma že preizkušeni v tekstilni industriji. Različne blagovne znamke kemično modificiranega lesa se razlikujejo po vrsti uporabljenega reagenta in s tem kemične reakcije, ki poteče v lesu. Lastnosti so odvisne od vrste lesa, vrste reagenta in stopnje modifikacije (količine v lesu vezanega reagenta). Prednost kemično modificiranega lesa pred termično modificiranim je zlasti ohranitev ali celo izboljšanje mehanskih lastnosti, glavna slabost pa nekoliko višja cena (Rep, 2008).

2.1.1.2 Encimska modifikacija

Pri proizvodnji lesnih kompozitov iz dezintegriranega lesa se pogosto srečujemo z energetskimi in okoljskimi težavami, ki nastanejo zaradi sušenja ali uporabe strupenih veziv. Encimi vplivajo na spremembe glavnih lesnih komponent (predvsem na lignin) že

pri sobni temperaturi in s tem povečajo aktivacijo površine lesenih delcev. Veliko število reaktivnih mest omogoča medsebojno povezovanje in »lepljenje« lesnih delcev v kompozit z zadovoljivimi fizikalnimi in mehanskimi lastnostmi (Gorišek, 2007).

2.1.1.3 Termična modifikacija

Termična modifikacija lesa je že dolgo poznana kot metoda, s katero lahko izboljšamo dimenzijsko stabilnost lesa in odpornost proti vlagi. Tiemann (1915) je bil eden prvih, ki je preizkusil vpliv visokotemperaturnega segrevanja na mehanske lastnosti lesa. Zračno suh les je segreval štiri ure pri 150 °C. Od leta 1950 se začnejo številnejše raziskave na področju modifikacije svežega ali kondicioniranega lesa pri temperaturah od 230 °C do 260 °C (Seborg in sod., 1953; Stamm, 1964; Kollmann in Fengel, 1965). Ta tehnologija omogoča izboljšanje lastnosti slabše odpornih drevesnih vrst in s tem večje možnosti uporabe izdelkov iz teh lesnih vrst. Glavne prednosti termično modificiranega lesa so nižja higroskopnost, povečana odpornost proti biotičnim dejavnikom ter povečana dimenzijska stabilnost. Do izboljšanja omenjenih lastnosti pride brez uporabe kemikalij. Modificiran les pa ima tudi nekaj neželenih lastnosti, kot so na primer slabše mehanske lastnosti. Razvoj različnih tehnologij za termično modifikacijo poteka v smeri optimiziranja procesa, to je doseganje čim večje dimenzijske stabilnosti in odpornosti proti lesnim škodljivcem ter čim manjše izgube mehanskih lastnosti.

Obstaja več različnih postopkov termične modifikacije. Med seboj se razlikujejo predvsem po vrsti uporabljenega lesa (lesna vrsta, vsebnost vlage v lesu, dimenzije), pogojih modifikacije (eno ali dvostopenjski proces, grelni medij, zagotavljanje pogojev brez kisika, sušilni in ohlajevalni režim) in po potrebnih pripomočkih za izvedbo modifikacije (komora).

V Franciji sta v uporabi postopka imenovana Retification in Le Bois Perdure (Weiland in Guyonnet, 1997). Pri prvem se les z vlažnostjo približno 12 % počasi suši pri temperaturi od 210 °C do 240 v dušikovi atmosferi. Drugi postopek je sestavljen iz dveh faz. V prvi se svež les v sušilnici posuši, nato je izpostavljen temperaturi 230 °C v prisotnosti pare, ki nastane pri sušenju lesa.

Na Finskem se je uveljavil postopek, imenovan ThermoWood (Viitaniemi in sod., 1994). Les se najprej suši pri 100 °C, nato pri 100 do 150 °C, če je potrebno, za tem pa se temperatura postopno dviguje do želene vrednosti (150 °C do 240 °C), ki traja 0,5 do 4 ure. Na koncu sledi faza ohlajanja in kondicioniranja, ki traja 24 ur. Celoten postopek traja približno 72 ur.

Iz Nizozemske prihaja tehnologija Plato (Ruyter, 1989; Boonstra in sod., 1998), ki sestoji iz petih faz. Prva faza je pre-sušenje lesa na vlažnost od 14 % do 18 %, sledi faza imenovana hidro termoliza, kjer se les suši z nasičeno paro pri 150 °C do 190 °C pod atmosferskim tlakom. V tretjem koraku se vzorci sušijo v konvencionalni sušilnici do vlažnosti 8 % do 9 %. Nato je les izpostavljen temperaturi 150 °C do 190 °C pod suhimi in

atmosferskimi pogoji. Zadnja faza je faza kondicioniranja, kjer se lesu z nasičeno paro poveča vlažnost do stopnje, ki je primerna za obdelavo (4 % do 6 %).

Proces Oil Heat Treatment prihaja iz Nemčije (Rapp, 2001). Modifikacija traja 48 ur, pri temperaturah od 180 °C do 220 °C. Vroče olje služi za hiter in enakomeren prenos toplote v les, obenem pa zagotavlja, da v procesu modifikacije ni prisotnega kisika.

Najnovejša metoda je modifikacija v vakuumu (Rep in sod., 2004). Postopek se začne s segrevanjem v vakuumu (-1 bar) približno dve uri, nato sledi triurna modifikacija pri konstantni temperaturi (180 °C do 240 °C) ter ohlajanje do temperature 100 °C.

2.2 PARAMETRI, KI VPLIVAJO NA LASTNOSTI TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA

2.2.1 Drevesna vrsta

Postopki termične modifikacije se razlikujejo glede na drevesno vrsto. Končni rezultat je različen zaradi različne kemijske sestave in celične strukture posamezne lesne vrste. Običajno iglavce modificiramo pri ostrejših pogojih kot listavce, to je zaradi različnih namenov uporabe. Iglavce uporabljamo predvsem tam, kjer potrebujemo les, odporen proti vlagi, na primer za zunanje konstrukcije. Termično modificiran les listavcev se uporablja, kjer je sta pomembni barva in izgled površine: za notranjo uporabo, kuhinjsko pohištvo, stenske in talne obloge. Kvaliteta lesa za termično obdelavo mora biti dobra. Suhe in izpadle grče predstavljajo problem, prav tako vlažen les, ki lahko povzroči neželena obarvanja. Pomembna je tudi orientiranost vzorcev, ki mora biti taka, da so letnice pod kotom 45° glede na površino. V primeru take orientacije vzorcev bo trdota površine večja, prav tako pa tudi izgled lesa. Najbolj pogosto uporabljene vrste so bor, smreka, breza, topol in trepetlika (Syrjanen in Oy, 2001).

2.2.2 Temperatura

Temperatura modifikacije ima na večino lastnosti večji vpliv kot čas modifikacije. Nižje temperature in daljši čas modifikacije ne dajo enakih rezultatov kot visoke temperature in krajši čas. Pri različnih postopkih termične modifikacije se uporabljajo različne temperature glede na to, kakšno odpornost in mehanske lastnosti želimo. ThermoWood poteka v temperaturnem območju od 150 °C do 240, PLATO proces od 160 °C do 190 °C, Retification od 210 °C do 240 °C, Oil heat treatment od 180 °C do 220 °C, vakuumski postopek od 180 °C do 240 °C.

2.2.3 Čas modifikacije

Čas modifikacije je odvisen od uporabljenega postopka. Tudi znotraj določenih postopkov so razlike v času glede na uporabljeno lesno vrsto, dimenzije vzorcev, velikost sušilnice itd. Poleg časa same modifikacije je treba upoštevati še čas predušenja ali sušenja, ohlajanja in kondicioniranja. Pri postopku ThermoWood celotni proces modifikacije traja 72 ur, pri Oil heat treatment pa 48 ur.

2.2.4 Kemične spremembe v lesu med termično modifikacijo

Izguba mase se s časom in temperaturo zvišuje. Najhitreje narašča na začetku sušenja, kjer les vsebuje še nekaj proste vode. Kasneje se upočasni, saj prihaja predvsem do kemijskih sprememb, to je razgradnje ogljikovodikov.

2.2.4.1 Hemiceluloza

Hemiceluloza je najmanj obstojna komponenta olesenele celične stene in se med termično modifikacijo najprej razgradi. Razgradnja se začne z deacetilacijo. Pri tem se sprosti očetna kislina, ki deluje kot katalizator pri depolimerizaciji in s tem še poveča razgradnjo polisaharidov, iz katerih nastanejo furanove spojine kot so furfural, karboksilna kislina in razni aldehidi ter ostali hlapni stranski produkti (metanol...). Istočasno prihaja do reakcij dehidracije, pri čemer se zmanjšuje število hidroksilnih skupin. Nizek pH in visoke temperature pospešijo kislinsko hidrolizo polisaharidov in lignina. Med hidrolizo pride do več reakcij: cepitev β -(1,4)- vezi med enotami saharidov, demetoksilacija aromatskega obroča in intramolekularne reakcije dehidracije. Reakcije depolimerizacije potekajo predvsem v amorfnem delu polisaharidov. Izhajanje vezane vode povzroči nastanek furaldehidom podobnih spojin (Weiland in Guyonnet, 2003, Tjeerdsma in sod., 1998a). Pri termični razgradnji nastanejo anhidromonosaharidi, ki nastanejo s procesi transglikolizacije in hidrolize (Nguila Inari in sod., 2007a).

2.2.4.2 Celuloza

Celuloza je zaradi kristalinične strukture obstojnejša od hemiceluloze in posledično se njena razgradnja začne pri višjih temperaturah. Razgradnja celuloze vključuje depolimerizacijo in dehidracijo, ki vodi do nastanka anhidromonosaharidov, ki vključuje levoglukoza (1,6-anhidro- β -D-glukopiranoze) in 1,6-anhidro- β -D-glukofuranoze. Te se pretvorijo v nizkomolekularne produkte, naključno povezane oligosaharide in polisaharide, ki vodijo v ogljikove produkte (Nguila Inari in sod., 2007b). Ti produkti bi bili lahko povezani z nadaljnjimi reakcijami, ki privedejo do nastanka ogljikovih spojin znotraj lesne

strukture. Nastali ogljikovodiki so produkt polimerizacije dehidracijskih produktov kot sta levoglukozan in furfural, ki nastanejo pri razkroju amorfnih polisaharidov. Z acetiliranjem so ugotovili, da se močno zmanjša število prostih hidroksilnih skupin, nad 25 % izgube lesne mase jih večina izgine. Pojav novih aromatskih, alkenih in alifatskih spojin po termični modifikaciji nakazuje na strukturne spremembe lesnih polimerov, kar je posledica razkroja amorfnega dela celuloze. Kristaliničnost celuloze se poveča na račun teh manj urejenih ogljikovodikov, s tem pa se zmanjša dostopnost -OH skupin vodnim molekulam, kar vodi v zmanjšanje ravnovesne vlažnosti lesa (Esteves in Pereira, 2009).

2.2.4.3 Lignin

Razgradnja polisaharidov poveča vsebnost lignina, ki je najbolj stabilna komponenta v lesu. Reakcija aldehydov (produkti depolimerizacije hemiceluloze) s fenolnim obročem lignina oziroma avtokondenzacija, povzroči nastanek metilenskih mostičkov, ki povezujejo aromatske obroče med seboj. Poveča se število fenolnih -OH skupin in ustvarijo se nova reaktivna mesta, kot posledica odcepitve metilnih skupin z metoksi skupin lignina (demetoksilacija). Novonastala reaktivna mesta lahko vodijo v nadaljnje reakcije kondenzacije. Pride tudi do cepitve etrskih vezi med enotami lignina, predvsem β -O-4 kar vodi do nastanka prostih aromatskih hidroksilnih in α -, β - karbonilnih skupin. Te skupine sodelujejo pri premreženju s formacijo metilenskih mostičkov (Tjeerdsma in sod., 1998a).

2.2.4.4 Ekstraktivi

Med modifikacijo pride do sprememb tudi v ekstraktivih. Na začetku so sestavljeni večinoma iz n-alkil in n-alkenil resorcinolov. Po končanem postopku značilne kemijske vezi izginejo, prav tako aromatski in etilenski vodikovi atomi. Količina ekstraktivov se zmanjša s 5,2 % na 1,6 % (Mburu in sod., 2006).

Smola v parenhimskih celicah je sestavljena iz gliceridov maščobnih kislin in estrov maščobnih kislin z višjimi policikličnimi alkoholi. Del teh kislin se iz lesa izloči preko smolnih kanalov pri temperaturah med 120 °C in 180, pri temperaturi 200 °C pa v lesu ni več zaznati smolnih kislin (Nuopponen in sod., 2003).

2.2.5 Uporaba termično modificiranega lesa

Industrijska proizvodnja termično modificiranega lesa se je v Evropi začela v poznih devetdesetih letih. Lesna industrija je s tem dobila nov material, uporaben za vrsto različnih namenov uporabe. Termično modificiran les lahko služi kot nadomestek tropskim lesnim vrstam, nezaščitenemu in zaščitenemu lesu iglavcev, gradbenim materialom (plastika, kovina, beton), ter kot nov lesni produkt za nove možnosti uporabe.

Glavna prednost termično modificiranega lesa je manjša higroskopnost in posledično večja dimenzijska stabilnost. V splošnem je modificiran les hidrofoben, z zmanjšanim krčenjem in raztezanjem.

Termično modificiran les ima veliko uporabno vrednost na prostem: opaži, podi (terase), vrtno pohištvo, okenski okvirji, pergole, zvočne pregrade... Za uporabo v notranjosti pa se uporablja kot kuhinjsko pohištvo, parket, dekorativne plošče in notranjost saven (Esteves in Pereira, 2009).

Les iglavcev (smreka in bor) se več uporablja za zunanje namene: terase, ograje, vrtno pohištvo, vrata in okna. Medtem ko se les listavcev pretežno uporablja v notranjih prostorih: kuhinjsko pohištvo, parket, opaz (Syrjanen in Kangas, 2000).

Uporabnost lesa določajo predvsem njegove lastnosti: odpornost proti glivam in insektom, dimenzijska stabilnost, mehanske lastnosti...

2.2.6 Lastnosti modificiranega lesa

2.2.6.1 Izguba mase

Izguba mase je ena najbolj opaznih lastnosti pri termični modifikaciji in se v splošnem uporablja kot merilo za kakovost modifikacije. Z naraščajočo temperaturo modifikacije pride do značilnega zmanjšanja mase lesa, kar pomeni, da je to zanesljiv in koristen podatek o intenzivnosti modifikacije. Temperatura ima večji vpliv na intenzivnost termične obdelave kot čas, ki pomembneje vpliva pri višjih temperaturah.

Izguba mase lesa smreke (*Picea abies*) po treh urah in 240 °C je znašala 12,5 %. Za dosego enake izgube mase pri nižjih temperaturah je bilo potrebno več časa: 8 ur pri 220 °C, 14 ur pri 210 °C, 20 ur pri 200°C in 72 ur pri 180 °C (Welzbacher in sod., 2007).

2.2.6.2 Mehanske lastnosti

Ena največjih omejitev modificiranega lesa je zmanjšanje mehanskih lastnosti, kar naredi ta les neprimeren za večino namenov konstrukcijske uporabe. Največji vpliv na zmanjšanje mehanskih lastnosti ima razgradnja hemiceluloze. Znatno vpliv pa bi lahko imela tudi kristalizacija amorfnе celuloze. Upogibna trdnost in modul elastičnosti sta lastnosti, na katere ima termična obdelava največji vpliv. Poslabšanje mehanskih lastnosti je odvisno od lesne vrste in pogojev modifikacije (čas, temperatura, medij...). Upogibna trdnost, tako kot večina mehanskih lastnosti, se z naraščajočo temperature zmanjšuje, predvsem nad 200 °C. Vrednosti so od 10 % do 50 % za upogibno trdnost in 10 % do 20 % za modul elastičnosti. Ugotovljeno je bilo zmanjšanje tlačne trdnosti vzporedno z vlakni. Trdota po Brinellu vzporedno z vlakni se je izboljšala kar za 48 %, pravokotno na vlakna pa za 5 %. Proces modifikacije povzroči zmanjšanje gostote lesa do 20 %, odvisno od časa in temperature

procesa. Vzrok zmanjšanja gostote je predvsem razgradnja hemiceluloze v hlapne produkte in izhlapevanje ekstraktivov. Zmanjšata se tudi razslojna trdnost in krhkost (Esteves in Pereira, 2009).

2.2.6.3 Dimenzijska stabilnost

Modificiranemu lesu se bistveno zmanjša higroskopnost, ki ima velik vpliv na dimenzijsko stabilnost in odpornost lesa. Za vrednotenje dimenzijske stabilnosti se uporablja ASE (Anti shrinking efficiency – protikrčitvena učinkovitost), ki predstavlja razliko v krčenju modificiranega in nemodificiranega lesa. Sailer in sodelavci (2000) ter Yildiz (2002) so opazili izboljšanje protikrčitvene učinkovitosti za 40 % oziroma 50 %. Največji vpliv na dimenzijsko stabilnost imata temperatura in medij, prav tako so razlike glede na lesno vrsto in orientiranost vzorcev. ASE vrednosti so višje v tangencialni smeri v primerjavi z radialno smerjo (Esteves in Pereira, 2009).

2.2.6.4 Trdnost lepilnega spoja

Petrič in sodelavci (2007) so opravljali raziskave na rdečem boru, tretiranem v vročem olju in ugotovili, da je, kljub povečani hidrofobnosti površine, omočitev zunanlega premaza precej boljša. Pincelli in sodelavci (2002) so v raziskavi uporabili fenol-resocinol-formaldehidno, modificirano polivinil acetatno in urea-formaldehidno lepilo in ugotovili, da ni bistvenih razlik med modificiranimi in naravnimi vzorci. To pomeni, da so ta lepila primerna tudi za lepljenje termično obdelanega lesa. Enako so za fenol-resocinol-formaldehidno lepilo ugotovili Bengtsson in sodelavci (2003). Slabše se je izkazalo polivinil acetatno lepilo, ki ni prestalo delaminacijskega testa. Kariž in sodelavci (2008) so ugotovili boljše lastnosti pri poliuretanskem (PU) in melamin-urea-formaldehidnem (MUF) lepilu v primerjavi fenol-rezorcinol-formaldehidnim lepilom (FRF). Nizek pH (FRF) ter omočitev (FRF in MUF) modificiranega lesa sta glavna vzroka za take razlike v kvaliteti lepljenja. Lepila se slabše lepijo na modificiranem lesu kot na naravnem.

2.2.6.5 Vrednost pH

pH termično modificiranega lesa je nižji. Windeisen in sodelavci (2007) so na primeru bukve ugotovili znižanje pH s 5,5 na 4. Vzrok za to so razne kislinske reakcije, na primer odcepitev acetilne skupine in nastanek očetne kisline. pH po modifikaciji je bil enak za vse temperature (180 °C, 200 °C in 220 °C) iz česar lahko sklepamo, da se kemijske spremembe, ki vplivajo na pH, zgodijo že pri nižjih temperaturah.

2.2.6.6 Možnosti površinske obdelave

Omočljivost lesa se drastično zmanjša s temperaturo modifikacije. Zmanjševanje se začne pri 135 °C in se povečuje z naraščajočo temperaturo. Najverjetnejši vzrok za to je plastifikacija lignina (Hakkou in sod., 2003; Hakkou in sod., 2005).

2.2.6.7 Barvne spremembe

Modificiran les dobi zaradi visoke temperature značilno rjavkasto bravo, ki je primerljiva z naravno bravo vzhodne rdeče cedre. Višja je temperatura in daljši je čas termične obdelave, temnejši je les.

2.2.6.8 Vonj

Modificiran les ima vonj po dimu, ki pa sčasoma izgine (Rapp, 2001). Raggars (2007) navaja vonj karamele, ki je najverjetneje posledica izpusta furfurala.

2.2.6.9 Odpornost proti glivam in insektom

Odpornost modificiranega lesa se lahko bistveno izboljša. Les neodpornih iglavcev, ki spada v četrti ali peti razred ogroženosti, lahko po termični obdelavi uvrstimo v razrede od 2 do 4, v nekaterih primerih celo v prvega. To je odvisno od temperature in časa trajanja procesa (Raggars, 2007).

Tjeerdsma in sodelavci (1998b) so ugotovili, da se odpornost lesa najbolj poveča proti rjavi trohnobi, nekoliko slabše pa proti beli in mehki trohnobi. Zavedati se moramo, da lahko z visoko temperaturo modifikacije zelo izboljšamo odpornost lesa, vendar se temu primerno poslabšajo mehanske lastnosti. Proces termične obdelave lahko prilagodimo tako, da dobimo les z dobrimi mehanskimi lastnostmi, dimenzijsko stabilnostjo ali odpornostjo, odvisno od namena uporabe.

Militz in sodelavci (2002) so ugotovili povečano odpornost modificiranega lesa proti insektom (*Hylotrupes bajulus*, *Lyctus brunneus* in *Annobium punctatum*). Nunes in sod. (2004) so ugotovili, da ni bistvenih razlik v odpornosti proti termitom. Westin in sodelavci (2006) so opravili nekaj testov odpornosti proti morskim škodljivcem in ugotovili, da se le ta ne izboljša.

2.3 GC-MS

Plinska kromatografija (GC) in masna spektroskopija (MS) sta dopolnilni tehniki, ki skupaj tvorita močno in prilagodljivo analitično metodo. GC je sposoben ločiti hlapne in delno hlapne spojine v velikem obsegu, vendar jih ni sposoben identificirati. MS pa ima zmožnost identifikacije večine spojin, vendar jih ne more ločiti (Hites, 1997).

2.3.1 Plinska kromatografija (GC – *Gas chromatography*)

Plinska kromatografija je danes najbolj razširjena tehnika ločevanja hlapnih snovi. Prednosti te metode so dobra ločljivost, natančnost in ponovljivost. Postopek se začne z vstopom vzorca v kromatograf, kjer se upari. Ločevanje komponent se začne, ko vzorec vbrizgamo v mobilno fazo, v plinski kromatografiji je to inertni plin, ponavadi helij ali neraaktiven plin kot je dušik. Mobilna faza ponese vzorec skozi stacionarno fazo, ki se nahaja v tako imenovani koloni. Molekule komponent na poti skozi kolono stalno prehajajo med mobilno in stacionarno fazo. Čim dalj časa je posamezna komponenta v mobilni fazi, tem hitreje se eluira iz kolone ali obratno, čim večja je interakcija posameznih komponent s stacionarno fazo, dalj časa se zadržujejo v koloni. Pri konstantnem temperaturnem programu in pretoku mobilne faze, se določi retencijski čas interakcije molekul s stacionarno fazo, ki je odvisen od strukture molekul, njihove geometrije ter vrste in števila funkcionalnih skupin. S spreminjanjem karakteristik mobilne in stacionarne faze, mešanice kemikalij, temperature stacionarne faze in pritiska mobilne faze je možno ločiti različne komponente vzorca. Ko komponente zapustijo kolono, vstopijo v detektor, ki ustvari elektronski signal, ko zazna prisotnost komponente. Računalnik iz teh signalov naredi graf, ki se imenuje kromatogram. V kolikor so pogoji GC (temperatura peči, tip kolone,...) enaki, ista spojina izstopi iz kolone vedno pri istem retencijskem času. To nam omogoča identifikacijo spojine, vendar se lahko zgodi, da imata dve spojini enak retencijski čas, če imata podobne lastnosti. Zato se v kombinaciji s plinsko kromatografijo uporablja masna spektroskopija (Wittkowski, 1993).

2.3.2 Masna spektroskopija (MS – *Mass spectroscopy*)

Po tem, ko posamezne komponente izstopijo iz GC kolone, vstopijo v MS v elektronski ionizacijski detektor. Tam so obstreljene z elektroni, kar povzroči njihov razpad v ione različnih molekulskih mas. Ioni nadaljujejo pot do elektromagnetnega polja, imenovanega kvadrupol, ki loči ione glede njihovo razmerje med maso in nabojem (m/z). Glede na to, da ima večina ionov naboj +1, m/z ponavadi predstavlja kar maso fragmenta. Na koncu je detektor, ki meri število ionov z določeno molekulsko maso. Z določanjem pozicije

izotopov elementov v molekuli se identificira neznano spojino, strukturo sojine pa dobimo iz načina fragmentacije. Te informacije so posredovane računalniku, ki izdelava masni spekter. Masni spekter je za dano spojino vedno enak, kar nam omogoča identifikacijo spojin.

2.4 LESNE GLIVE

Les razkrajajo številni dejavniki žive in nežive narave. Med živimi (biotičnimi) so najpomembnejši lesni škodljivci, insekti in glive. Vzroki razkroja lesa zaradi biotičnih dejavnikov so v zgradbi in kemični sestavi lesa, pa tudi v biologiji lesnih škodljivcev.

Glive so heterotrofni organizmi. Nekatere se preživljajo na račun živih organizmov kot zajedavke (paraziti), druge se hranijo z mrtvimi organizmi kot gniloživke (saprofiti) ali pa živijo v sožitju (simbionti).

Sestavljene so iz prehranjevalnega in razmnoževalnega dela. Prehranjevalni del sestavljajo tanke niti ali hife, preplet hif pa tvori podgobje ali micelij s katerim gliva razkrajata substrat in se tako oskrbuje s hrano. Na podgobju se razvije trosnjak, ki predstavlja razmnoževalni del. Glive se razmnožujejo s trosi (sporami), ki se razvijejo na delu trosnjaka.

Na razvoj in obstoj gliv vplivajo različni dejavniki: hrana, vlaga, temperatura, zrak, svetloba, pH.

Hrana

Lesne glive lahko okužujejo vse materiale, ki vsebujejo celulozo, saj je to za veliko število gliv temeljna hrana. Nekatere glive so sposobne hraniti s celulozo, druge pa z ligninom. Poleg celuloze in lignina se prehranjujejo tudi s hemicelulozo, ki jo razgrajujejo s hidrolitičnimi (celulaza, celobiaz) in oksidoreduktivnimi (oksigenaze) encimi. Posledice razkroja lahko opazimo tudi na okuženem lesu, saj je les, v katerem je razgrajena celuloza, temno rjav in poka v obliki pravih prizem. Pravimo da povzročajo rjavo trohnobo. Les, v katerem je razgrajen predvsem lignin, pa je svetel in se vlaknasto cepi – bela trohnoba.

Vlaga

Eden najpomembnejših dejavnikov, ki vplivajo na razvoj gliv. Prenizka ali previsoka količina vlage v lesu preprečuje ali popolnoma onemogoči njihov razvoj. Glive se ne morejo razvijati in razmnoževati v zračno suhem lesu, in za njihov obstoj mora les vsebovati več kot 20 % vlage. Optimalna količina vlage v lesu za razvoj gliv je med 35 % in 55 %, razvijajo pa se lahko v območju vse od 20 % do 160 % vlage. Spodnja meja relativne zračne vlažnosti je 70 %, za nekatere glive tudi do 65 %, optimalna pa okrog 90 %.

Temperatura

Glive se razvijajo v širokem temperaturnem območju in sicer od 3 °C do 45 °C, za razvoj večine gliv je optimalna temperatura med 20 °C in 30 °C. Znano je, da večina gliv bolje prenaša nižje temperature kot višje.

Zrak

Količina kisika, ki ga glive potrebujejo za rast, je odvisna od količine zraka v lesu. Te razmere so v veliki meri odvisne od vsebnosti vode v lesu. Les, ki vsebuje večjo količino vode, ima manj prostora za zrak. Zato se glive ne morejo razvijati v lesu, ki je nasičen z vodo, ker v takem lesu ni dovolj kisika za njihovo rast.

Svetloba

Svetloba je pogoj za oblikovanje reproduktivnih struktur, vpliva pa tudi na rast podgobja. Lesne glive najboljše uspevajo pri šibki svetlobi. Neposredna sončna svetloba škoduje njihovem razvoju in rasti.

pH

Optimalna vrednost pH substrata v katerem se glive razvijajo, je med 4,4 in 5,5, sicer pa uspevajo v območju od 2 do 7,5. Večina gliv si proizvajajo različne kisline (oksalna, citronska, jabolčna...) in si tako same ustvarjajo optimalne razmere substrata za svoj razvoj.

2.4.1 *Poria placenta*

To je precej razširjena lesna gliva v Evropi. Pojavlja se kot razkrojevka lesa v stavbah, najdemo pa jo tudi na lesu, ki je na prostem (na hlodovini v gozdu), ali na izdelkih, ki so v stiku z zemljo (drogovi, pragovi, jamski les). Pogosto jo najdemo na vlažnem lesu iglavcev, zlasti če se voda nahaja v obliki kapljic (kondenzacijska vlaga).

Na okuženem lesu se pojavi belo podgobje z rizomorfi, ki ohranijo barvo, tudi ko se goba postara. Goba se razširja kot ledene rože pozimi na okenskih steklih. Iz podgobja se razvijejo beli rizomorfi, ki so lahko debeli 4 mm.

Bela hišna goba raste v temperaturnem območju 3 °C do 36 °C. Optimalna pogoja za razvoj sta temperatura 27 °C in 40 % lesna vlažnost. Prenesejo tudi do pet let trajajoče sušno obdobje in nato spet ožive ter začno razkrajati les, ki vsebuje nad 40 % vlage.

Bele hišne gobe povzročajo rjavo destruktivno trohnobo. Okužen les zelo hitro izgublja prelomno trdnost. Zaradi hitre depolimerizacije nastanejo kratko vlaknati lomi. Udarna

trdnost se zmanjša že takrat, ko skoraj še ni izgube mase. To se zgodi zaradi razcepitve vezi med ligninom in celulozo. Po poškodbi se pojavi tudi nenormalno longitudinalno krčenje lesnih vlaken in manjša natezna trdnost. Goba se pojavlja predvsem na tehničnem lesu, zato je škoda, ki jo povzroča še toliko večja (Kervina-Hamović, 1989).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Vzorci lesa

Uporabili smo beljavo rdečega bora (*Pinus sylvestris* L.). Les je bil brez razpok in grč. Vzorci so bili orientirani tako, da je bil potek letnic na prečni strani pod kotom 0° oziroma 90°.

3.1.2 Uporabljene lesne glive

Pri raziskavi smo uporabili glivo *Poria placenta*.

3.2 METODE

3.2.1 Termična modifikacija lesa v prisotnosti dušika

Vzorci dimenzij 40 mm x 30 mm x 20 mm smo postavili v sušilnik za 24 ur pri 103 °C. Nato smo vzorce tehtali (m_0) na 0,0001 g natančno in ustrezno označili. Modifikacijo smo izvajali v komori (Shimadzu GC-14A) pri temperaturah 220°C, 240 °C in 250 °C (slika 1). Odsotnost kisika smo zagotavljali z dovajanjem dušika. Za vsako temperaturo smo uporabili po pet vzorcev, ki smo jih sušili do določene izgube mase: 5,0 , 7,5 , 10,0 , 12,5 in 15,0 % ter en kontrolni vzorec.



Slika 1: Shimadzu GC-14A Sibetechnik

3.2.2 Določanje izgube mase termično modificiranih vzorcev

Po končanem postopku termične modifikacije smo vzorce ponovno tehtali (m_1), ter izračunali izgubo mase po naslednji formuli:

$$i_{mm} = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100\% \quad \dots (1)$$

i_{mm} ... izguba mase (%)

m_0 ... masa vzorca v absolutno suhem stanju pred modifikacijo (g)

m_1 ... masa vzorca v absolutno suhem stanju po modifikaciji (g)

3.2.3 Ekstrakcija

Vzorce smo zmleli in jih dali v sušilnik za 24 ur pri 103 °C. Za ekstrakcijo je bil uporabljen DIONEX ASE 200 Accelerated Solvent extractor (slika 2). Kot topilo smo uporabili 65 % toluen in 35 % etil alkohol. Ekstrakcija je potekala pri 70 °C in 103,4 bar.

Topilo smo po ekstrakciji odstranili z rotavaporjem. Nato smo dodali aceton in ponovno izvedli evaporacijo. Delež ekstraktivov smo določili z razliko mase suhega vzorca pred ekstrakcijo in po njej (4).

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

E ... delež ekstraktivov (%)

m_0 ... masa vzorca pred ekstrakcijo (g)

m_1 ... masa vzorca po ekstrakciji (g)



Slika 2: DIONEX ASE 200 Accelerated Solvent extractor

3.2.4 Analiza GC-MS

Z GC-MS smo analizirali vzorce, ki smo jih dobili z ekstrakcijo, opisano v prejšnjem poglavju. V steklenički z navojem smo 1 mg suhega ekstrakta raztopili v 0,5 mL acetonitrila (Acros Organics) in 0,4 mL N,O-bis-(trimetilsilil) trifluoroacetamida, ki vsebuje 1 % trimetilklorosilana (Acros Organics). Raztopino smo za približno eno minuto položili v ultrazvočno kopel in jo sušili 20 minut pri 60 °C. Po evaporaciji topila je bil ostanek razredčen z 1 mL etil acetata.

Za GC-MS analizo smo uporabili plinski kromatograf Clarus 500 GC (Perkin Elmer Inc., USA), povezan s kvadrupolnim masnim spektrometrom Clarus 500 MS (Perkin Elmer Inc., USA). Plinsko kromatografijo smo izvedli na 5 % difenil in 95 % dimetil polisiloksan kapilarni koloni iz staljenega kvarca. 1 µL vzorca smo injicirali pri 250 °C. Kot nosilni plin je bil uporabljen helij s stalnim pretokom 1,2 ml/min (slika 3).

Temperaturni program v prostoru za kolone (peč) je bil sledeč: 2 minuti pri 60 °C, dvig temperature od 60 °C do 300 °C pri 10 °C/min in nato 9 minut pri stalni temperaturi 300 °C in nato stalna temperatura 330 °C. Ionizacija je bila dosežena z elektroni energije 70 eV. Spektri so bili dobljeni s skeniranjem od vrednosti razmerja masa/naboj 35 do 700. Detektor je bil ugasnjen prvi dve minuti (zamik topila). Spojine so bile identificirane s primerjavo spektra iz knjižnice NIST (US National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA).



Slika 3: GC-MS Perkin Elmer, Clarus 500

3.2.5 Analiza kemijskih elementov v lesu

Termično modificirane vzorce smo zmleli v fin prah velikosti med 0,2 mm in 0,5 mm (slika 4, desno). Zmleti les smo postavili v sušilnik za 24 ur pri 103 °C. Za analizo

elementov je bil uporabljen Thermo Finnigan EA 1112 Series Flash Elemental Analyser (slika 4, levo). Analizator meri delež komponent tako, da majhen vzorec lesa (1 mg - 2 mg) pri visoki temperaturi sežge v prisotnosti čistega kisika in katalizatorja. Produkti, ki nastanejo, se ločijo v kolonah, identificirajo pa se s termičnim kondukcijskim detektorjem. Ta postopek nismo opravili sami, ampak so to izvedli v drugem laboratoriju. Analizirali so vsebnost ogljika in vodika, delež kisika pa smo nato lahko izračunali. Razmerje O/C smo izračunali po naslednji formuli:

$$O/C = \frac{O(\%)}{M_O} / \frac{C(\%)}{M_C} \quad \dots (3)$$

M_O ... Molekulska masa kisika

M_C ... Molekulska masa ogljika



Slika 4: Thermo Finnigan EA 1112 Series Flash Elemental Analyser (levo) in stroj za mletje Siebtechnik (desno)

3.2.6 Mini blok metoda

Mini blok metoda je namenjena določanju učinkovitosti delovanja zaščitnih pripravkov proti različnim vrstam gliv. Ta metoda testiranja je podobna standardni metodi SIST EN 113 (1989), le da so vzorci precej manjši, čas izpostavitvi glivi pa zato krajši. Velikost pri standardnem testu je 15 mm × 25 mm × 50 mm, pri mini blok metodi pa 5 mm × 10 mm × 30 mm (Bravery, 1978). Dimenzije vzorcev niso točno določene, saj test ni standardiziran. Čas izpostavitve lesnih vzorcev ni določen. Navadno mini blok test traja od šest do osem tednov, oziroma toliko časa, dokler kontrolni vzorci ne izgubijo vsaj 20 % do 30 % mase.

Naši vzorci so imeli dimenzije 25 mm × 25 mm × 5 mm. Hranilno gojišče smo pripravili iz 20 g agarja, 40 g malt ekstrakta in 1 L destilirane vode. Mešanico smo 30 minut kuhali in mešali z magnetnim mešalom. pH smo uravnali s HCl s 5,5 na 4,8 (slika 6, desno). Nato smo hranilno gojišče odlili v petrijevke (90 mm) in 30 minut sterilizirali v avtoklavu pri 1 baru ter ohladili v sterilnem prostoru - laminariju. Za vsako skupino vzorov smo pri določeni temperaturi porabili 10 petrijevk, v dveh petrijevkah so bili le kontrolni vzorci, skupno torej 32 petrijevk (slika 5).



Slika 5: Avtoklav (levo) in laminarij (desno)

Hranilno gojišče smo inokulirali z izhodiščno kulturo glive. Petrijevke smo za en teden postavili v rastno komoro pri 22 °C in 70 % relativni zračni vlažnosti. V naslednjem koraku smo v vsako petrijevko položili po tri vzorce (dva modificirana in en kontrolni) in jih pustili tri mesece v klimatizacijski komori (slika 6, levo).



Slika 6: Klimatizacijska komora (levo) in naprava za uravnavanje pH Metler Toledo Metler Toledo FiveEasy (desno)

Po določenem času smo ustavili eksperiment, vzorce očistili in jih položili v sušilnik za 24 ur pri 103 °C, jih stekali ter izračunali izgubo mase po naslednji formuli:

$$R = \frac{(m_0 - m_s)}{m_0} \times 100\% \quad \dots (4)$$

R ... delež razkrojenega vzorca (%)

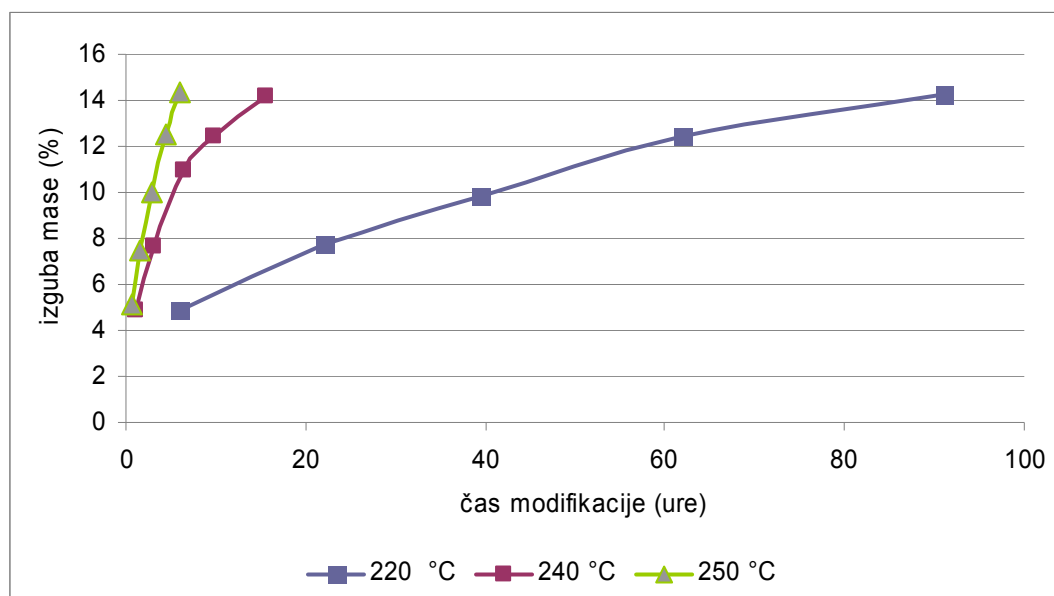
m_0 ... masa vzorca v absolutno suhem stanju pred izpostavitvijo glivi (g)

m_s ... masa vzorca v absolutno suhem stanju po izpostavitvi glivi (g)

4 REZULTATI

4.1 IZGUBA LESNE MASE

Izguba mase lesa se povečuje z višanjem temperature in časom modifikacije. Do enake izgube lesne mase lahko pridemo z različnimi temperaturami v različnem časovnem obdobju. Na primer, za 5 % izgube mase potrebujemo pri temperaturi 220 °C 6 ur, pri 240 °C 1,1 uro in 0,7 ure pri 250 °C. Izguba mase je bolj intenzivna na začetku in se s časom postopoma zmanjšuje. Opazimo lahko precej veliko razliko med temperaturama 220 °C in 240 °C. Za doseg 10 % izgube lesne mase potrebujemo pri 220 °C 40 ur, pri temperaturi 240 °C pa le 6,5 ure (slika 7).



Slika 7: Odvisnost izgube mase od časa modifikacije pri različnih temperaturah

4.2 DELEŽ EKSTRAKTIVOV

Opravljen je bila analiza deleža ekstraktivov po termični modifikaciji za temperaturi 220 °C in 240 °C. Pri temperaturi 250 °C smo imeli težave s pripravo vzorcev. Delež ekstraktivov v lesu, modificiranem pri temperaturi 240 °C je v povprečju 3,2 %, pri 220 °C pa znaša nekoliko manj in sicer 2,5 %. To pomeni, da se je delež ekstraktivov s temperaturo modifikacije povečal. Delež ekstraktivov v lesu, ki je bil modificiran pri temperaturi 220 °C je za povprečno 0,5 % manjši v primerjavi z deležem v kontrolnem

vzorcu, delež pri 240 °C pa za približno 0,5 % večji. Med različnimi izgubami mase ni značilnih razlik (preglednica 1 in 2).

Preglednica 1: Delež ekstraktivov po modifikaciji pri 220 °C

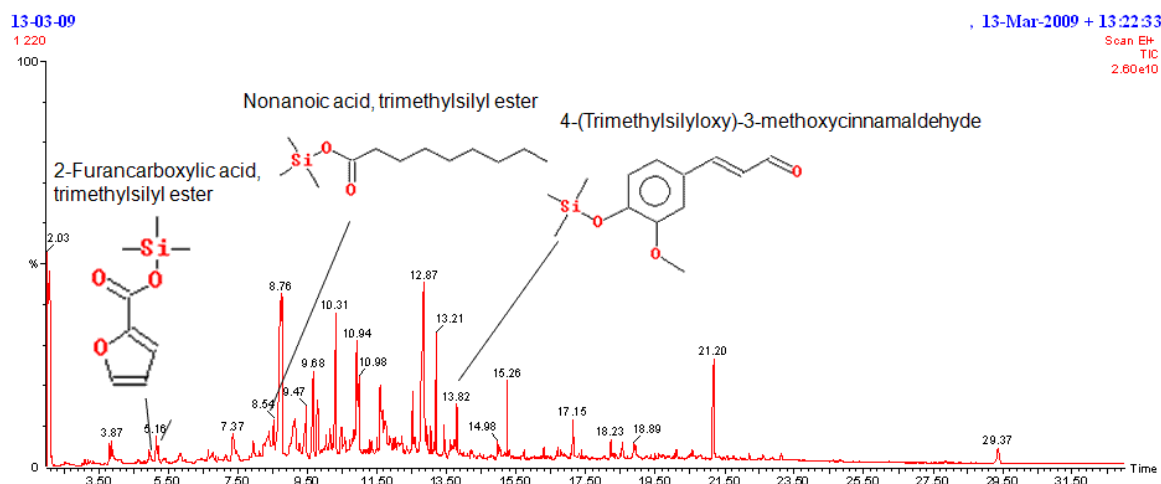
izguba mase (%)	m ₀	m ₁	ekstraktivi (%)
5,0	1,9381	0,0521	2,7
7,5	2,0703	0,0527	2,5
10,0	2,1379	0,0541	2,5
12,5	1,5761	0,0332	2,1
15,0	1,8548	0,0413	2,2
kontrola	1,4703	0,0426	2,9

Preglednica 2: Delež ekstraktivov po modifikaciji pri 240 °C

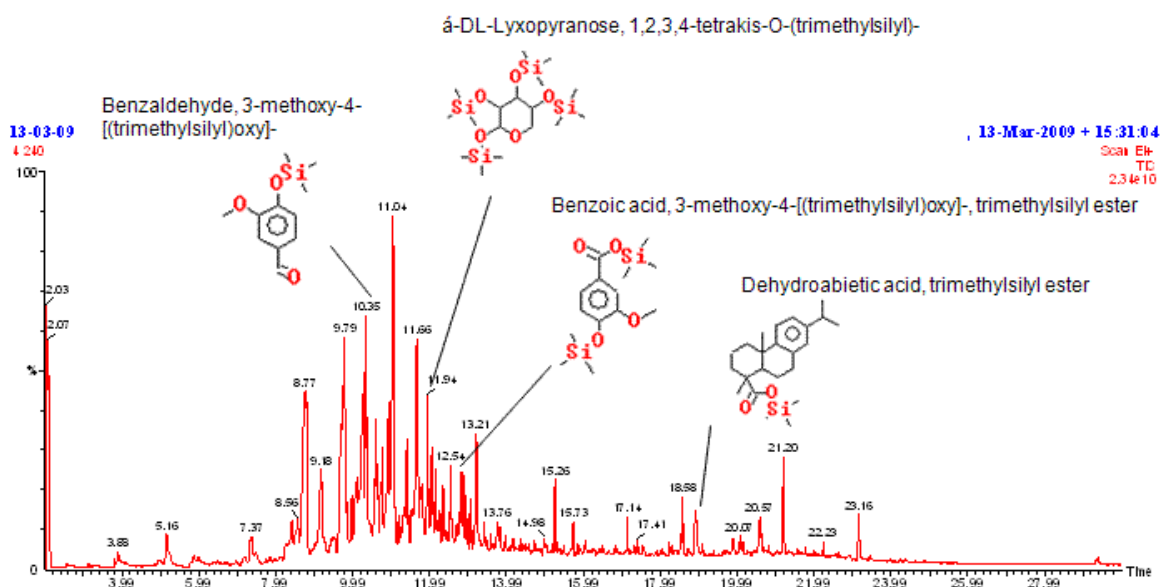
izguba mase (%)	m ₀	m ₁	ekstraktivi (%)
5,0	1,6564	0,0593	3,6
7,5	2,0427	0,05842	2,9
10,0	1,5356	0,0488	3,2
12,5	1,9737	0,0592	3,0
15,0	1,7076	0,0594	3,5
kontrola	1,4703	0,0426	2,9

4.3 REZULTATI ANALIZE GC-MS

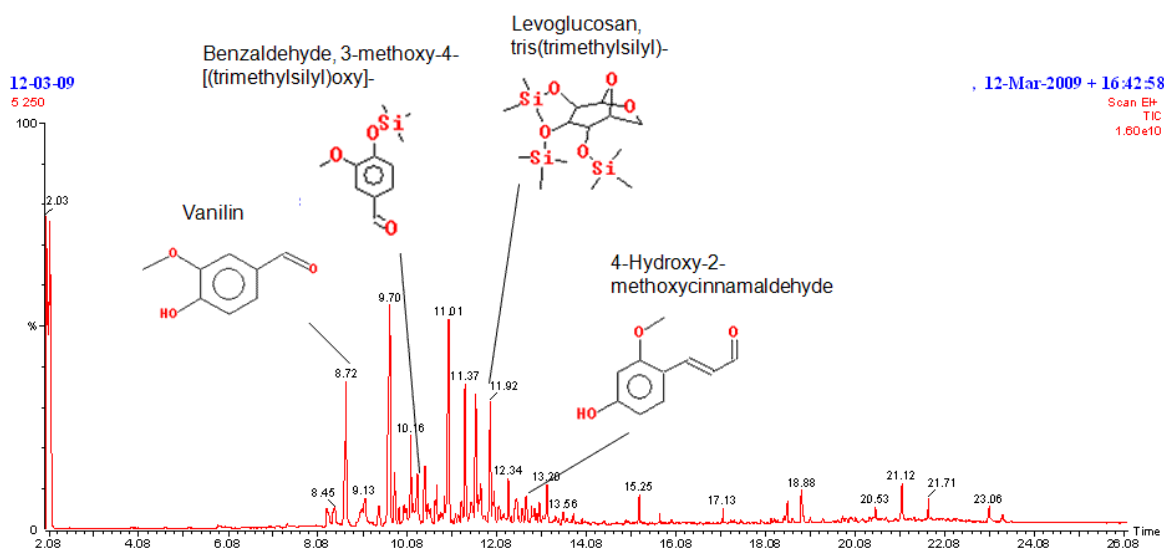
Nemodificiran les vsebuje predvsem nasičene (oktanojska, nonanojska, azelajska, heptadekanojska, dokozanojska) in nenasičene (heksadecenojska, oktadecenojska) maščobne kisline, ki izhlapijo v začetni fazi modifikacije. Prisotni so tudi glicerol in steroli (stigmasta) ter vanilin, ki v lesu ostane tudi pri visoki stopnji modifikacije. Furankarboksilna kislina se pojavi pri retencijskem času 5,16 minut, pri temperaturi 220 °C in 5 % izgubi mase. Levoglukoza (11,93 min) se pojavi pri vseh temperaturah in sicer pri 15 % izgubi mase. Liksopiranoze se pojavijo v kasnejši fazi, pri 10 % izgubi mase. Z večanjem stopnje modifikacije se povečuje delež fenolnih spojin. Benzaldehid (10,33 min) je prisoten pri vseh temperaturah in se pojavi pri 5 % izgubi mase. Acetilne skupine na alifatskih ogljikovodikih izginejo (slike 8, 9 in 10). Silicij, ki je vezan na kisik izhaja iz derivatizacijskega reagenta, ki omogoča izhlapevanje bolj polarnih spojin kot so alkoholi in karboksilne kisline.



Slika 8: Kromatogram hlapnih sestavin iz lesa, modificiranega pri 220 °C in pri 5 % izgubi mase



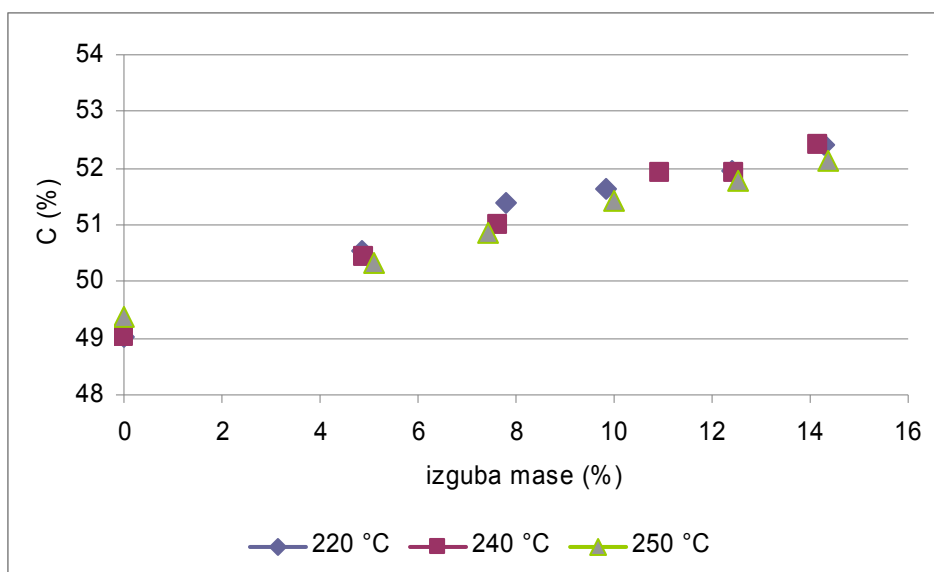
Slika 9: Kromatogram hlapnih sestavin v lesu, modificiranega pri 240 °C in pri 12,5 % izgubi mase



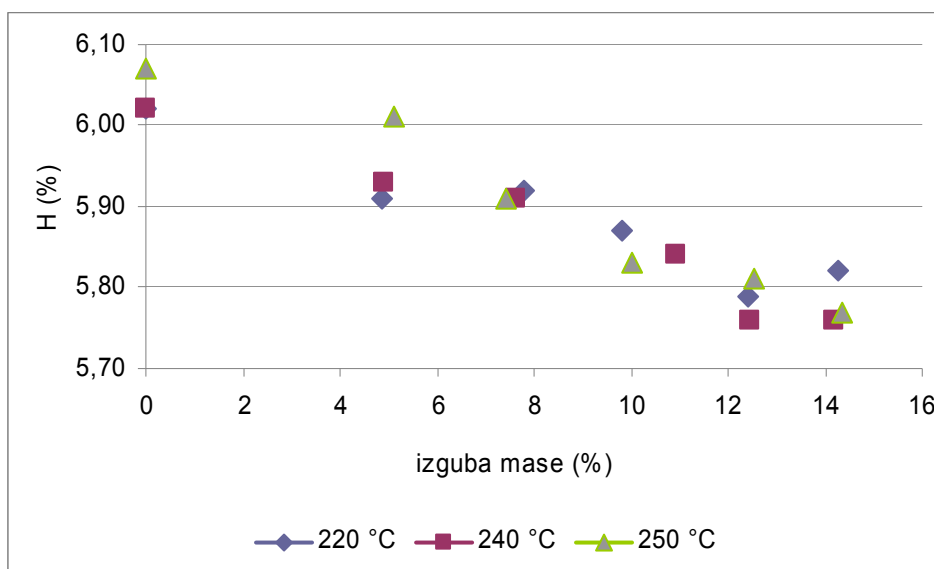
Slika 10: Kromatogram hlapnih sestavin lesa, modificiranega pri 250 °C in pri 15 % izgubi mase

4.4 REZULTATI ANALIZE KEMIJSKIH ELEMENTOV V LESU

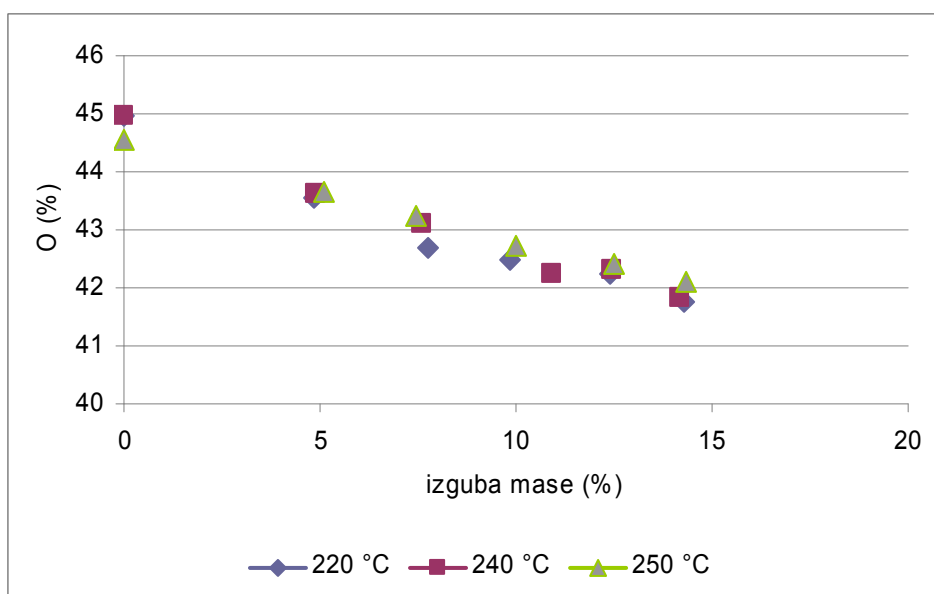
Po termični modifikaciji lesa pride do različnih kemijskih sprememb, med drugim tudi do spremembe deleža osnovnih kemijskih elementov v lesu. Z naraščajočo izgubo mase se delež ogljika povečuje, delež vodika in kisika pa zmanjšuje. Opazimo lahko, da so razlike v deležih elementov pri različnih temperaturah zelo majhne in da je naraščanje oziroma padanje deležev elementov linearno. Enako velja za razmerje O/C, ki se z naraščajočo stopnjo modifikacije zmanjšuje (slike 11, 12, 13 in 14).



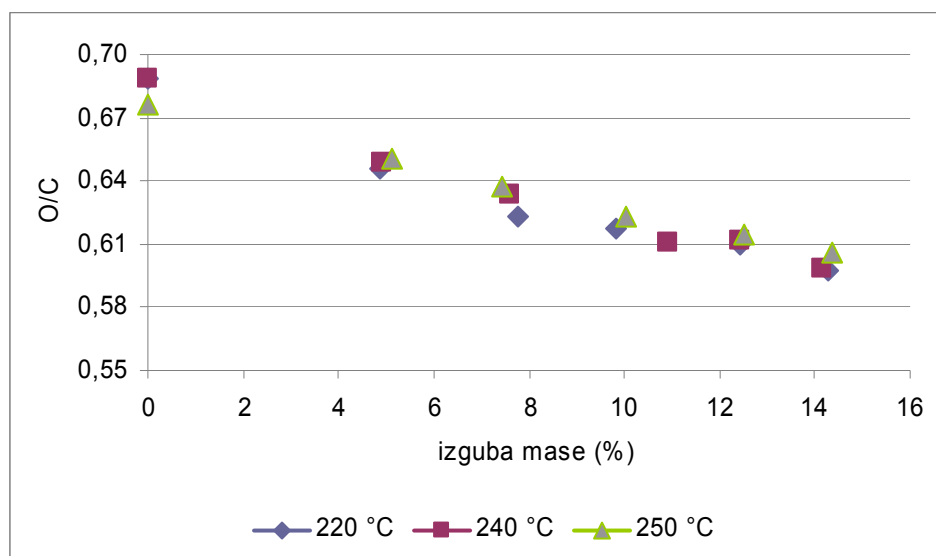
Slika 11: Odvisnost deleža ogljika od izgube mase pri temperaturah modifikacije 220 °C, 240 °C in 250 °C



Slika 12: Odvisnost deleža vodika od izgube mase pri temperaturah modifikacije 220 °C, 240 °C in 250 °C



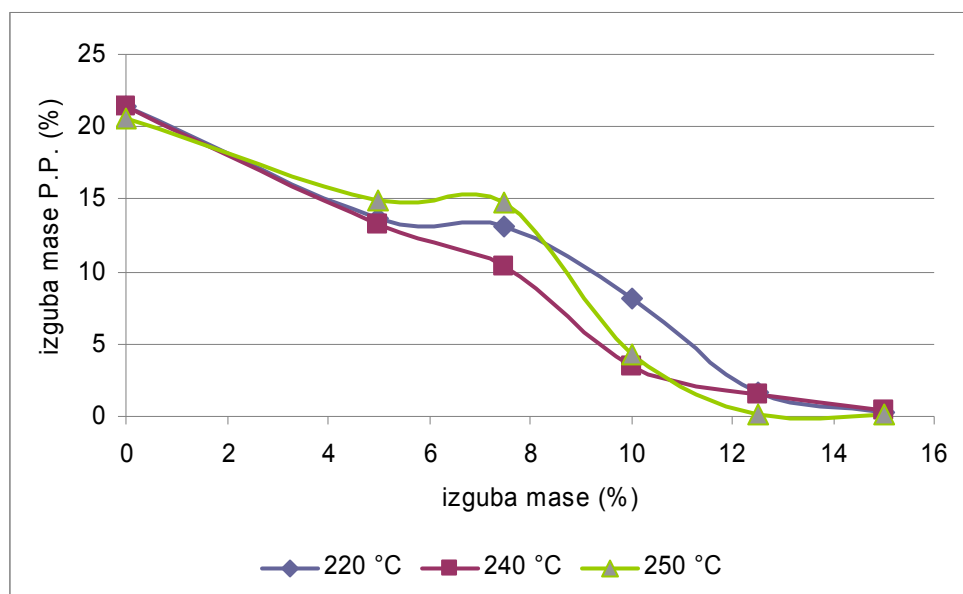
Slika 13: Odvisnost deleža kisika od izgube mase pri temperaturah modifikacije 220 °C, 240 °C in 250 °C



Slika 14: Odvisnost O/C deleža od izgube mase pri temperaturah modifikacije 220 °C, 240 °C in 250 °C

4.5 ODPORNOST MODIFICIRANEGA LESA PROTI GLIVAM

Odpornost lesa proti glivam se povečuje z večanjem izgube lesne mase in temperature modifikacije. Izguba mase pri kontrolnih vzorcih je presegla 20 %. Pri 5 % izgube mase nismo opazili bistvenih razlik v odpornosti lesa, ki je bil modificiran pri različnih temperaturah, proti glivam. Vzorci, izpostavljeni glivi, so izgubili okrog 15 % mase. Pri 7,5 % izgube mase zaradi modifikacije, se odpornost lesa, modificiranega pri 220 °C in 250 °C v primerjavi z lesom, ki je zaradi modifikacije izgubil 5 % mase, le malenkostno izboljša. Povečana odpornost je opazna pri 240 °C, kjer so vzorci izgubili 10 % lesne mase. V območju 7,5 % do 10 % izgube lesne mase pride do drastičnega zmanjšanja izgube lesne mase po izpostavitvi glivi *Poria placenta* pri vseh temperaturah. Predvsem je to opazno pri lesu, ki je bil modificiran pri višjih temperaturah (240 °C in 250 °C), kjer je les zaradi izpostavitve glive izgubil le okrog 4 % mase. Pri 12,5 % izgube mase zaradi modifikacije, opazimo enako odpornost pri lesu, ki je bil modificiran pri 220 °C in 240 °C, medtem ko les, modificiran pri 250 °C, praktično ni izgubil lesne mase zaradi izpostavitve glivi. Enako velja za les, modificiran pri 220 °C in 240 °C in sicer pri 15 % izgubi lesne mase zaradi modifikacije (slika 15).



Slika 15: Odvisnost izgube mase pri testu odpornosti proti glivi *Poria placenta* od izgube lesne mase pri postopku termične modifikacije

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

5.1.1 Izguba lesne mase

Na izgubo lesne mase zaradi postopka termične modifikacije vplivata tako temperatura, kot čas modifikacije. Izgubljanje mase je bilo bolj intenzivno v začetni fazi modifikacije, ko les vsebuje še nekaj proste vode. Prihaja do razgradnje predvsem hemiceluloze, ki je slabše obstojna in do izhlapevanja ekstraktivov. V kasnejši fazi se izgubljanje mase upočasni, saj se začne tudi razkroj celuloze in lignina. Razkroj lesnih komponent in s tem izguba lesne mase je bolj intenzivna pri višjih temperaturah. Želena izguba mase dosežemo bistveno hitreje pri temperaturi modifikacije 240 °C v primerjavi z 220 °C. Da bi preverili trditve o kemijskih spremembah v lesu med termično modifikacijo, smo opravili analizo GC-MS.

5.1.2 Delež ekstraktivov

Rezultati analize deleža ekstraktivov so pokazali podoben trend kot v primeru eksperimenta, ki so ga izvedli Hakkou in sodelavci (2006). Preiskovali so les bukve in ugotovili, da se delež ekstraktivov v lesu, ki je bil modificiran v temperaturnem območju do 160 °C bistveno ne spremeni. Les vsebuje približno 1 % ekstraktivov, ki so del naravne zgradbe lesa. V lesu, modificiranem pri temperaturi nad 160 °C, se vsebnost ekstraktivov začne povečevati. Bolj občutno povečanje pa je zaznati nad temperaturo 200 °C. Razlog za tak pojav je začetek razgradnje hemiceluloze. Delež ekstraktivov doseže vrh v lesu, modificiranem pri temperaturi 240 °C, nato pa se začne zmanjševati, kar je posledica njihove termične razgradnje.

5.1.3 Analiza GC-MS

Med termično modifikacijo in vzporedno z nastajanjem novih produktov nastalih iz razgradnih produktov hemiceluloze, večina že prisotnih ekstraktivov kasneje izgine iz lesa, npr. oleinska, oktanojska, azelajska kislina, glicerol... Ti podatki se ujemajo z navedbami Nuopponena in sodelavcev (2003), ki so ugotovili, da so maščobe in voski, ter maščobne kisline prve komponente, ki se izločijo iz lesa.

Razgradnja celuloze se nad 200 °C pospeši. Levoglukoza je najpomembnejši primarni produkt razgradnje pri modifikaciji. Kot končni produkt se formirajo razni furanovi derivati kot na primer furankarboksilna kislina. Odpornost hemiceluloze proti visoki

temperaturi je še slabša, predvsem ksilan je zelo občutljiv na termično modifikacijo (Manninen in sod., 2002).

Zaradi zamreževanja lignina so mikrofibrile celuloze obdane z bolj čvrsto in neelastično mrežo. To omejuje širjenje celulozne mreže in s tem se zmanjša zmožnost absorpcije vode v celulozno verigo. Posledica tega je nižja higroskopnost in povečana dimenzijska stabilnost modificiranega lesa.

Analiza rezultatov je pokazala naslednje kemijske spremembe:

- razgradnja hemiceluloze: iz nje nastanejo liksopiranoze in furankarboksilna kislina, ki je produkt razgradnje pentoz. Acetilne skupine na alifatskih ogljikovodikovih verigah izginejo. To je verjetno v zvezi z dejstvom, da se razgradnja lesa začne z deacetilizacijo hemiceluloze,
- razgradnja celuloze: formacija levoglukozana, ki je znan kot primarni produkt razgradnje celuloze med termično modifikacijo (Simoneit in sod., 1999),
- razgradnja lignina: nastanek fenolnih spojin (benzaldehyd...), poveča se delež fenolnih OH skupin,
- nizko molekularne maščobne kisline, kot so kaprilna (oktanojska), nonanojska, azelajska, margarinska (heptadekanojska), dokozanojska, palmitinska (heksadecenojska), oleinska (oktadecenojska) izhlapijo.

5.1.4 Razmerje dušika, kisika in vodika

Pri termični modifikaciji se iz lesa izloči voda, kot produkt dehidracije ogljikovodikov. To povzroči zmanjšanje deleža kisika in vodika. Pride tudi do odcepitve očetne kisline od hemiceluloze in tudi na ta račun se zmanjša deleža kisika. Reakcije kondenzacije prav tako prispevajo k manjši vsebnosti vodika in kisika.

Zmanjšanje razmerja O/C z naraščajočo temperaturo in časom je posledica formiranja ogljikovodikov, ki so produkt polimerizacije dehidracijskih produktov, kot sta levoglukozan (O/C = 0,5) in furfural (O/C = 0,4), ki nastanejo pri razkroju amorfnih polisaharidov.

Zmanjšanje tega razmerja bi lahko povzročili stranski produkti z večjo vsebnostjo ogljika. Ti nastanejo kot produkt dehidracije polimerov prisotnih v lesu ob začetku modifikacije ali iz nastanka novih produktov, ki se formirajo iz razgradljivih stranskih produktov (Nguila Inari in sod., 2006).

Nastanek razgradnih produktov iz manj obstojnih ogljikovodikov ima le majhen vpliv na kemijsko zgradbo lesa po modifikaciji. Znatno zmanjšanje razmerja O/C povzroči nastanek anhidromonosaharidov (levoglukozan-1,6-anhidro- β -D-glukopiranoze, 1,6-anhidro- β -D-glukofuranoze), ki so vključeni v nadaljnje reakcije polimerizacije. Nastanejo

nizkomolekularni produkti kot so oligosaharidi in polisaharidi, ki vodijo v ogljikove produkte (Rowell, 2005).

Izguba mase je linearno povezana z razmerjem O/C. Torej, če poznamo vsebnost ogljika in vodika v lesu, lahko izračunamo delež kisika, s tem pa tudi razmerje O/C. S pomočjo tega razmerja tako lahko določimo izgubo mase oziroma stopnjo modifikacije.

5.1.5 Odpornost lesa proti glivam

Glivni razkroj je zapleten sistem encimatskih in neencimatskih procesov. Spremembe v strukturi glavnih lesnih komponent, ki so glivam vir hrane, lahko blokirajo te procese in tako vplivajo na metabolizem gliv in druge reakcije prisotne pri glivnem razkroju.

Razlogov za izboljšanje odpornosti termično modificiranega lesa na glive je več. Ekstraktivi, ki nastanejo med modifikacijo naj bi delovali kot fungicidno sredstvo, vendar se je pokazalo, da ima delež ekstraktivov zanemarljiv vpliv na odpornost. Prav tako večji kot omočitve po modifikaciji ne izboljša fungicidnih lastnosti lesa (Hakkou in sod., 2006).

Lesu se odpornost z večanjem izgube mase in časa modifikacije povečuje. V območju med 0 % in 5 % izgube lesne mase zaradi modifikacije pri vseh temperaturah, zaznamo približno enako povečanje odpornosti. Med 5 % in 7,5 % izgube mase ni večjih sprememb. Do bistvenega izboljšanja odpornosti pride v območju med 7,5 in 10 % izgube lesne mase zaradi modifikacije. Izguba mase po izpostavitvi glivi se na tem mestu zmanjša tudi do 10 %. Verjetno pride v tem območju do intenzivnega razkroja lesnih komponent, ki niso več na razpolago glivam.

Najbolj verjeten vzrok za večjo odpornost lesa proti glivam so kemijske spremembe, ki se zgodijo med modifikacijo:

- močan razkroj hemiceluloze, ki je glivam glavni vir hrane. To lahko upočasni kalitev spor in začetno rast gliv,
- nekatere spojine, ki nastanejo pri termični razgradnji (npr. furfural) se povežejo z mrežo lignina. To povzroči, da glivni encimski sistem (lipaza) lesa ne prepozna več kot vir hrane in ga zaradi tega ni sposoben razgraditi. Tudi celuloza se modificira z zaestrenjem z očetno kislino kar bi lahko imelo podoben učinek,
- spremembe komponent, predvsem hemiceluloze in lignina, lahko ovirajo encimske procese, ki so dokaj specifični za določeno podlago, medtem ko so neencimski oksidacijski procesi še vedno aktivni,

- blokiranje neencimskih oksidacijskih procesov v začetni fazi razkroja. Fenolne spojine, mravljična in očetna kislina, ki nastanejo pri modifikaciji, delujejo kot lovilci radikalov, kar vpliva na Fentonove reakcije,
- sprememba mikrokline (pH...).

5.2 SKLEPI

- izguba lesne mase se z naraščanjem temperature in časa modifikacije povečuje. Za doseg enake izgube mase pri temperaturi 220 °C potrebujemo bistveno več časa kot pri 250 °C,
- ugotovili smo, da je modificiran les odpornejši proti okužbi z glivami. Velikih razlik v odpornosti vzorcev, modificiranih pri različnih temperaturah, ni zaznati. Pri 7,5 % izgubi mase zaradi modifikacije, se odpornost vzorcev poveča približno za polovico, medtem ko pri 15 % izgubi mase zaradi modifikacije ni več zaznati napada gliv,
- z rezultati GC-MS smo potrdili razgradnjo glavnih lesnih komponent med modifikacijo. Liksopiranoze in furankarboksilne kisline predstavljajo razgradne produkte hemiceluloze, prav tako odcepitev acetilne skupine z verig ogljikovodikov. Levoglukozan je znan primarni produkt celuloze. Nastanek fenolnih spojin, kot je benzaldehid, nakazuje na razgradnjo lignina,
- delež O in H se z višanjem stopnje modifikacije zmanjšuje, delež ogljika pa povečuje. Vzrok za zmanjšanje vsebnosti O in H je izločanje vode pri reakcijah dehidracije in kondenzacije. Delež ogljika se poveča s formiranjem novih produktov z večjo vsebnostjo ogljika, ki nastanejo iz razgradljivih stranskih produktov ali pa so produkt dehidracije polimerov,
- zmanjšanje oziroma povečanje deleža nekaterih komponent v odvisnosti od temperature in časa modifikacije je linearno in s tem enako velja tudi za razmerje O/C. Zato bi lahko s poznavanjem tega razmerja v vzorcu lahko indirektno določili izgubo mase vzorcev, do katere je prišlo zaradi modifikacije,
- delež ekstraktivov se po modifikaciji pri 240 °C v primerjavi z 220 °C nekoliko poveča, kar je verjetno posledica razgradnje hemiceluloze. Delež ekstraktivov ne vpliva na odpornost lesa.

6 POVZETEK

Na vzorcih rdečega bora smo ugotavljali vpliv temperature modifikacije lesa na izgubo lesne mase in na odpornost modificiranega lesa proti glivam. Analizirali smo vpliv termične modifikacije na vsebnost ogljika, kisika in vodika v lesu.

Masa lesa se znižuje z naraščajočo stopnjo termične modifikacije. Poskus smo izvedli v komori brez prisotnosti kisika, kar smo dosegli z dovajanjem dušika, pri treh različnih temperaturah. Po ekstrakciji smo določili vsebnost ekstraktivov v lesu glede na stopnjo modifikacije. Z analizo GC-MS smo spremljali kemične spremembe, ki se dogajajo v lesu med modifikacijo ter možne povezave z odpornostjo proti glivam. Analizirali smo, kako se spreminjajo deleži kisika, ogljika in vodika med modifikacijo ter izračunali razmerje O/C. Z mini blok metodo smo preizkušali odpornost lesa proti glivi *Poria placenta*.

Ugotovili smo, da se masa lesa med modifikacijo zmanjšuje. Višja temperatura in daljši čas modifikacije povzročita večjo izgubo mase. To je posledica bolj intenzivnega razkroja lesnih komponent pri višjih temperaturah. Delež ekstraktivov se s stopnjo modifikacije malenkost poveča, vendar to bistveno ne vpliva na odpornost lesa proti glivi *Poria placenta*. Analiza GC-MS je pokazala, da pride do razgradnje osnovnih lesnih komponent. Najbolj intenzivno in najprej se razgradi hemiceluloza, ki je glivam glavni vir hrane. Pojav liksopranoz in furankarboksilne skupine nakazuje na razkroj hemiceluloze, medtem ko je levoglukozan razkrojni produkt celuloze. Z analizo elementov smo ugotovili, da se delež vodika in kisika s stopnjo modifikacije zmanjšuje, delež ogljika pa povečuje. Prav tako se zmanjšuje vrednost razmerja O/C. Vzrok temu je nastanek dehidracijskih produktov, kot je na primer levoglukozan, izhlapevanje vode in nastanek novih produktov, ki se formirajo iz razgradnih produktov modifikacije. Ugotovili smo, da je izguba mase v linearni povezavi z razmerjem O/C z minimalnimi razlikami med posameznimi temperaturami. Določevanje stopnje modifikacije lesa bi lahko na ta način določevali indirektno, z določevanjem razmerja kisik/ogljik. Test odpornosti proti beli hišni gobi *Poria placenta* je pokazal, da se odpornost z naraščujočo stopnjo modifikacije povečuje. Vzrokov za to je več. Prvi vzrok je v razgradnji hemiceluloze, ki je najslabše odporna komponenta v lesu, a obenem predstavlja glavni vir hrane gliv. Drugi vzrok je vezava razgradnih produktov termične modifikacije z mrežo lignina, kar spremeni strukturo lesa do te mere, da ga glive ne prepoznajo kot vir hrane. Pri 15 % izgubi mase zaradi modifikacije, so vsi vzorci ne glede na temperaturo odporni proti razkroju z omenjeno glivo.

7 VIRI

- Bengtsson C., Jermer J., Clang A. 2003. Glulam of heat treated wood – Delamination test. V: Abstracts of the First European Conference on Wood Modification, Ghent, Belgium
- Boonstra M. J., Tjeerdsma B. F., Groeneveld H. A. C. 1998. Thermal modification of non-durable wood species. 1. The PLATO technology: thermal modification of wood. International Research Group on Wood Preservation, Document no. IRG/WP 98-40123
- Bravery A. 1979. Miniaturised wood – block test for the rapid evaluation of preservative fungicides. Proc. Simposium (IRG). Screening techniques for potential wood preservative chemicals, 136: 57-65
- Esteves M. B., Pereira M. H. 2009. Wood modification by heat treatment - a review. BioResources, 4,1: 370-404
- Gorišek Ž. 2007. Modifikacija lesa. Korak, 8, 6: 26-29
- Hakkou M., Pétrissans M., El Bakali, Geredin P., Zoulalian A. 2003. Evolution of wood hydrophobic properties during heat treatment. V: Abstracts of the First European Conference on Wood Modification, Ghent, Belgium
- Hakkou M., Pétrissans M., El Bakali I., Gérardin P., Zoulalian A. 2005. Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood. Holzforschung, 59, 1: 35-7
- Hites R. A. 1997. Gas chromatography mass spectrometry. V Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. Settle F. Upper Saddle River, N. J.: Prentice Hall, 609-626
- Kariž M., Šernek M. 2008. Lepljenje termično modificiranega lesa. Les, 60, 7/8: 275-282
- Kervina-Hamović Lj. 1989. Patologija lesa. Lesna entomologija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 173 str.
- Kollmann F., Fengel D. 1965. Änderung der chemischen Zusammensetzung von Holz durch thermische Behandlung. Holz als Roh- und Werkstoff, 23, 12: 461-468

- Manninen A. M., Pasanen P., Holopainen J. K. 2002. Comparing the VOC emissions between air dried and heat-treated Scots pine wood. *Atmospheric Environment*, 36, 11: 1763–1768
- Mburu F., Dumarçay S., Huber F., Pétrissans M., Gérardin P. 2006. Evaluation of thermally modified *Grevillea robusta* heart wood as an alternative of wood resource in Kenya: characterisation of physicochemical properties and improvement of bio-resistance. *Bioresource Technology*, 98: 3478-3486
- Militz H. 2002. Heat treatment of wood: European processes and their background. The International Research Group on Wood Preservation, Section 4-Processes. N° IRG/WP 02-40241
- Nguila Inari G., Pétrissans M., Lambert J., Ehrhardt J.J., Gérardin P. 2006. XPS characterization of wood chemical composition after heat-treatment. *Surface and interface analysis*, 38: 1336-1342
- Nguila Inari G., Mounquengui S., Dumarçay S., Pétrissans M., Gérardin P. 2007. Evidence of char formation during wood heat treatment by mild pyrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 92: 997-1002
- Nguila Inari G, Pétrissans M, Gérardin P. 2007. Chemical reactivity of heat-treated wood. *Wood Science and Technology*, 41, 2: 157-168
- Nunes L., Nobre T., Gigante B., Silva A.M. 2004. Toxicity of pine resin derivatives to subterranean termites (Isoptera: Rhinotermitidae). *Management of Environmental Quality: An International Journal*, 15, 5: 521-528
- Nuopponen M, Vuorinen T, Jasma S, Viitaniemi P. 2003. Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 24, 1: 13-26
- Petrič M., Knehtl B., Krause A., Militz H., Pétrissans M., Rapp A., Tomazič M., Weltzbacher C., Gérardin P. 2007. Wettability of waterborne coatings on chemically and thermally modified pine wood. *Journal of Coating Technology*, 4, 2: 203-206
- Pincelli A.L.P.S., Brito J.O., Corrente J.E. 2002. Avaliação da termorretificação sobre a colagem na madeira de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea var. hondurensis* *Scientia Forestalis*, Piracicaba, 61: 122–132

Raggers J. 2007. Process / Durability, Larenstein, Velp, Nederland.

<http://www.ivalsa.cnr.it/euris/english/4/4.pdf>

Rapp O. A. 2001. Review on heat treatments of wood. COST A E22: 61 str.

Rep G., Pohleven F., Bučar B. 2004. Characteristics of thermally modified wood in vacuum. IRG/WP 04-40287: 8 str.

Rep G. 2008. Modificiran les. Lesarski utrip, 14, 2: 22-23

Rowell R. M. 2005. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Boca Raton, CRC Press: 487 str.

Ruyter H.P. 1989. European patent Appl. No. 89-203170.9

Sailer M., Rapp A.O., Leithoff H. 2000. Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment. IRG/WP 00-40162: 12 str.

Seborg R. M., Tarkow H., Stamm A. J. 1953. Effect of heat upon the dimensional stabilization of wood. Journal Forest Products Research Society, 3,3: 59-67

Simoneit B., Schauer J., Nolte C., Oros D., Elias V., Fraser M., Rogge W., Cass G. 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. Atmospheric Environment, 33: 173-182

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

Stamm A. J. 1964. Wood and Cellulose Science. New York, The Roland Press Company: 549 str.

Syrjanen T., Kangas E. 2000. Heat treated timber in Finland. The International Research Group on Wood Preservation, Stockholm, Sweden. IRG/WP 00-40158

Syrjanen T., Oy K. 2001. Production and Classification of heat treated wood in Finland. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 9 str.

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

- Tjeerdsma B.F., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P, Militz H. 1998a. Characterisation of thermally modified wood. Molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh – und Werkstoff*, 56: 149-153
- Tjeerdsma B.F., Boonstra M, Militz H. 1998b. Thermal modification of non-durable wood species 2. Improved wood properties of thermally treated wood. The International Research Group on Wood Preservation. Document IRG/WP 98-40124
- Viitaniemi P., Ranta-Maunus A., Jämsä S. 1994. Pat. EP-0759137. Method for processing of wood at elevated temperatures. Appl. EP95918005, 11.5.1994. Publ. 11.9.1995. EP-0759137: 12 str.
- Weiland J. J., Guyonnet R. 1997. Retifiziertes Holz. V: 16. Dreiländer Holztagung 2.-5.11.1997. Graz: 109-117
- Weiland J. J., Guyonnet R. 2003. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 61: 216–220
- Welzbacher C. R., Brischke C., Rapp A. O. 2007. Influence of treatment temperature and duration on selected biological, mechanical, physical and optical properties of thermally modified timber. *Wood Material Science and Engineering*, 2: 66-76
- Westin M., Rapp A., Nilsson T. 2006. Field test of resistance of modified wood to marine borers. *Wood Material Science and Engineering*, 1, 1: 34-38
- Windeisen E., Strobel, C., and Wegener, G. 2007. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. *Wood Science and Technology*, 41: 523-536
- Wittkowski R. 1993. Fundamental aspects of capillary gas chromatography. V: Capillary gas chromatography in food control and research. Wittkowski R., Matissek R. (eds.). Lancaster, Basel, Technomic Publishing Company: 17-49
- Yildiz S. 2002. Effects of heat treatment on watter repelence and anti-swelling efficiency of beech wood. The International Research Group on Wood Preservation, Section 4-Processes. N° IRG/WP 02-40223

ZAHVALA

Najlepše bi se rad zahvalil prof. dr. Philippu Gérardinu za vso pomoč v času bivanja v Franciji, za pomoč pri izdelavi diplomske naloge in vseh drugih obštudijskih dejavnostih.

Zahvalil bi se Mathieu Pétrissansu, Stéphanu Dumarçayu in Ludovicu Moutonu za pomoč pri izvedbi eksperimentov.

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Francu Pohlevnu za pomoč pri pisanju diplomske naloge. Prav tako bi se rad zahvalil recenzentu prof. dr. Marku Petriču za opravljeno recenzijsko delo in organizacijo izmenjave v Franciji.

Prijateljem iz laboratorija, Petru, Ahmedu, Ambrosu, Thierryu, Kamalu, Mounirju, Lyne, Gildasu, Bouddah, Cyrillu, hvala.

PRILOGE

Priloga 1: Izguba lesne mase pri 220 °C

	m ₀ (g)	m ₁ (g)	izguba mase (%)	t (h)
m ₁	7,1000	6,7556	4,851	6,0
m ₂	7,0883	6,5370	7,778	22,0
m ₃	7,1127	6,4140	9,823	39,5
m ₄	6,9376	6,0763	12,415	62,0
m ₅	7,1007	6,0873	14,272	91,0

Priloga 2: Izguba lesne mase pri 240 °C

	m ₀ (g)	m ₁ (g)	izguba mase (%)	čas (h)
m ₁	6,8670	6,5298	4,910	1,1
m ₂	7,0760	6,5372	7,614	3,2
m ₃	7,0262	6,2585	10,926	6,5
m ₄	6,9980	6,1272	12,444	9,7
m ₅	6,9785	5,9900	14,165	15,5

Priloga 3: Izguba lesne mase pri 250 °C

	m ₀ (g)	m ₁ (g)	izguba mase (%)	čas (h)
m ₁	7,4783	7,0962	5,109	0,7
m ₂	7,6181	7,0515	7,438	1,5
m ₃	7,7885	7,0082	10,019	3,0
m ₅	7,7330	6,7650	12,518	4,4
m ₄	7,7530	6,6400	14,356	6,0

Priloga 4: Delež lesnih komponent in razmerje O/C v povezavi z izgubo mase pri temperaturi 220 °C

	izguba mase (%)	C (%)	H (%)	O (%)	C	O	O/C
kontrola	0	49,01	6,02	44,97	4,08	2,81	0,69
		48,87	6,06	45,07	4,07	2,82	0,69
m ₁	4,851	50,54	5,91	43,55	4,21	2,72	0,65
		50,40	5,62	43,98	4,20	2,75	0,65
m ₂	7,778	51,40	5,92	42,68	4,28	2,67	0,62
		51,40	5,98	42,62	4,28	2,66	0,62
m ₃	9,823	51,64	5,87	42,49	4,30	2,66	0,62
		51,58	5,86	42,56	4,30	2,66	0,62
m ₄	12,415	51,97	5,79	42,24	4,33	2,64	0,61
		51,94	5,79	42,27	4,33	2,64	0,61
m ₅	14,272	52,42	5,82	41,76	4,37	2,61	0,60
		52,42	5,81	41,77	4,37	2,61	0,60

Priloga 5: Delež lesnih komponent in razmerje O/C v povezavi z izgubo mase pri temperaturi 240 °C

	izguba mase (%)	C (%)	H (%)	O (%)	C	O	O/C
kontrola	0,00	49,01	6,02	44,97	4,08	2,81	0,69
		48,87	6,06	45,07	4,07	2,82	0,69
m ₁	4,91	50,44	5,93	43,63	4,20	2,73	0,65
		50,43	5,98	43,59	4,20	2,72	0,65
m ₂	7,614	50,99	5,91	43,10	4,25	2,69	0,63
		51,83	5,88	42,29	4,32	2,64	0,61
m ₃	10,926	51,91	5,84	42,25	4,33	2,64	0,61
		51,96	5,84	42,20	4,33	2,64	0,61
m ₄	12,444	51,92	5,76	42,32	4,33	2,65	0,61
		51,59	5,69	42,72	4,30	2,67	0,62
m ₅	14,165	52,41	5,76	41,83	4,37	2,61	0,60
		52,31	5,71	41,98	4,36	2,62	0,60

Priloga 6: Delež lesnih komponent in razmerje O/C v povezavi z izgubo mase pri temperaturi 250 °C

	izguba mase (%)	C (%)	H (%)	O (%)	C	O	O/C
kontrola	0,00	49,39	6,07	44,54	4,12	2,78	0,68
		49,59	6,12	44,29	4,13	2,77	0,67
m ₁	5,1095	50,32	6,01	43,67	4,19	2,73	0,65
		53,68	6,34	39,98	4,47	2,50	0,56
m ₂	7,4376	50,85	5,91	43,24	4,24	2,70	0,64
		51,05	5,97	42,98	4,25	2,69	0,63
m ₃	10,0186	51,43	5,83	42,74	4,29	2,67	0,62
		51,39	5,76	42,85	4,28	2,68	0,63
m ₄	12,5178	51,77	5,81	42,42	4,31	2,65	0,61
		51,44	5,68	42,88	4,29	2,68	0,63
m ₅	14,3557	52,12	5,77	42,11	4,34	2,63	0,61
		51,75	5,64	42,61	4,31	2,66	0,62

Priloga 7: Izguba mase lesa, modificiranega pri 220 °C in izpostavljenega glivi *Poria placenta*

vzorec	izguba mase (%)	izguba mase P.P. (%)	m ₀	m ₁
kontrola	0	21,35	0,5507	0,4332
1a	5	12,18	0,4597	0,4037
1b		13,35	0,4583	0,3971
1c		13,01	0,4595	0,3997
1d		15,96	0,4450	0,3740
povprečje		13,63		
2a	7,5	13,62	0,4919	0,4249
2b		11,63	0,4676	0,4132
2c		15,42	0,4080	0,3451
2d		11,54	0,4488	0,3970
povprečje		13,05		
3a	10	10,57	0,4388	0,3924
3b		6,71	0,4114	0,3838
3c		6,04	0,4948	0,4649
3d		9,24	0,4297	0,3900
povprečje		8,14		
4a	12,5	1,96	0,4683	0,4591
4b		1,47	0,3880	0,3823
4c		2,00	0,4710	0,4616

4d		1,26	0,4050	0,3999
povprečje		1,67		
5a	15	0,08	0,3782	0,3779
5b		0,11	0,4695	0,4690
5c		0,65	0,4638	0,4608
5d		0,40	0,3793	0,3778
povprečje		0,31		

Priloga 8: Izguba mase lesa, modificiranega pri 240 °C in izpostavljenega glivi *Poria placenta*

vzorec	izguba mase (%)	izguba mase P.P. (%)	m ₀	m ₁
kontrola	0	21,35	0,5507	0,4332
1a	5	10,29	0,4598	0,4125
1b		13,90	0,5000	0,4305
1c		13,28	0,4217	0,3657
1d		15,44	0,4055	0,3429
povprečje		13,23		
2a	7,5	11,17	0,3957	0,3515
2b		9,98	0,4237	0,3814
2c		10,60	0,4596	0,4109
2d		9,94	0,5038	0,4537
povprečje		10,42		
3a	10	3,62	0,4140	0,399
3b		4,42	0,4253	0,4065
3c		3,05	0,3798	0,3682
3d		2,98	0,4066	0,3945
povprečje		3,52		
4a	12,5	0,91	0,4500	0,4459
4b		1,34	0,4333	0,4275
4c		1,88	0,4041	0,3965
4d		2,06	0,4314	0,4225
povprečje		1,55		
5a	15	0,02	0,4992	0,4991
5b		0,60	0,3822	0,3799
5c		0,71	0,3797	0,377
5d		0,13	0,4613	0,4607
povprečje		0,37		

Priloga 9: Izguba mase lesa, modificiranega pri 250 °C in izpostavljenega glivi *Poria placenta*

vzorec	izguba mase (%)	izguba mase P.P. (%)	m ₀	m ₁
kontrola	0	20,52	0,5646	0,4486
1a	5	17,46	0,4777	0,3943
1b		16,21	0,4880	0,4089
1c		12,63	0,4710	0,4115
1d		13,56	0,4948	0,4277
povprečje		14,97		
2a	7,5	17,34	0,4522	0,3738
2b		11,34	0,4639	0,4113
2c		16,12	0,4882	0,4095
2d		14,58	0,4882	0,417
povprečje		14,85		
3a	10	5,20	0,4693	0,4449
3b		4,66	0,4935	0,4705
3c		2,87	0,4676	0,4542
3d		4,58	0,4916	0,4691
povprečje		4,33		
4a	12,5	-0,28	0,4271	0,4283
4b		0,50	0,4806	0,4782
4c		0,57	0,4945	0,4917
4d		-0,14	0,4183	0,4189
povprečje		0,16		
5a	15	0,11	0,4371	0,4366
5b		-0,15	0,4738	0,4745
5c		0,39	0,4640	0,4622
5d		0,23	0,4788	0,4777
povprečje		0,15		

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Žiga ŠUŠTERŠIČ

**IZGUBA MASE TERMIČNO MODIFICIRANEGA
LESA IN NJEGOVA ODPORNOST PROTI LESNIM
GLIVAM**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2009