

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Aleš UGOVŠEK

**VPLIV BIOCIDOV V LEPILNEM SPOJU NA MEHANSKE IN
FUNGICIDNE LASTNOSTI LEPLJENEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

Ljubljana, 2009

Popravki:

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Aleš UGOVŠEK

**VPLIV BIOCIDOV V LEPILNEM SPOJU NA MEHANSKE
IN FUNGICIDNE LASTNOSTI LEPLJENEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**INFLUENCE OF BIOCIDES IN GLUE LINE ON MECHANICAL
AND FUNGICIDAL PROPERTIES OF GLUED TIMBER**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2009

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo v Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa in na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval doc. dr. Miho Humarja, za somentorja izr. prof. dr. Milana Šerneka, za recenzenta pa prof. dr. Franca Pohlevna

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Aleš Ugovšek

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 630*841:630*824.86
KG	zaščita lesa/lepilni spoj/borove učinkovine/MUF/PU/difuzija/mehanske lastnosti
AV	UGOVŠEK, Aleš
SA	HUMAR, Miha (mentor)/ŠERNEK, Milan (somentor)/POHLEVEN, Franc (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2009
IN	VPLIV BIOCIDOV V LEPILNEM SPOJU NA MEHANSKE IN FUNGICIDNE LASTNOSTI LEPLJENEGA LESA
TD	Diplomsko delo (Univerzitetni študij)
OP	X, 76 str., 13 pregl., 33 sl., 49 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Zaradi težav pri lepljenju impregniranega lesa in nezadostne zaščite lepljenega lesa s premazovanjem smo v lepilno mešanico pred lepljenjem dodali biocid. Biocid je difundiral iz lepilnega spoja v strukturo lesa in tako zaščitil lamele, pri tem pa je moral lepilni spoj ohraniti svoje mehanske lastnosti. Lesene lamele smo lepili z MUF in PU lepilom, ki smo jima dodali 0,5 in 0,1 % bora oz. bakra v obliki borove kisline oz. bakrovega hidroksid karbonata. Mehanske lastnosti lepilnih spojev smo preskušali s strižnim testom (SIST EN 392) in testom delaminacije (SIST EN 391). Pred tem smo utrjevanje lepil spremljali z dielektrično analizo, reološke lastnosti pa z reometrom. Difundiranje bora in bakra smo spremljali vizualno in z ICP ablacijo. Učinkovitost zaščite lepljenih vzorcev pred glivami smo preverjali s testom izpostavitve glivam (SIST EN 113). Ugotovili smo, da je utrjevanje hitreje potekalo pri lepilnih mešanicah z dodanimi biocidi, reološke lastnosti slednjih pa se niso bistveno poslabšale. Strižna trdnost se ob dodanem biocidu ni bistveno znižala oziroma se je v določenih primerih celo izboljšala. Podobno velja za delež delaminiranih spojev. Ugotovljena je bila povezava med vlažnostjo vzorcev in difundiranjem bora. Najhitreje in najintenzivneje so prodirale borove učinkovine iz spojev, ki smo jim dodali 0,5 % bora. Žal pa se je izkazalo, da je količina dodanih aktivnih učinkovin prenizka, da bi zaščitila lepljen les pred najpomembnejšimi glivami razkrojevalkami.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 630*841:630*824.86
CX wood preservation/adhesive bondline/boron based preservatives/MUF/PU/
diffusion/mechanical properties
AU UGOVŠEK, Aleš
AA HUMAR, Miha (supervisor)/ŠERNEK, Milan (co-supervisor)/POHLEVEN, Franc
(co-advisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood science
and Technology
PY 2009
TI INFLUENCE OF BIOCIDES IN GLUE LINES ON MECHANICAL
AND FUNGICIDAL PROPERTIES OF GLUED TIMBER
DT Graduation Thesis (University studies)
NO X, 76 p., 13 tab., 33 fig., 49 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Problems related to bonding of impregnated timber and insufficient protection of
glued wood with surface treatment were the main reasons for adding biocides to
adhesives before bonding. To protect lamellas biocide diffused from the glue line
into the wood structure; at the same time the glue lines should have preserved their
mechanical properties. Tested samples were glued with MUF and PU adhesives with
addition of 0.5 or 0.1 % of boron or copper in form of boric acid and copper
hydroxide carbonate. The shear test (SIST EN 392) and delamination test (SIST EN
291) were used to test the mechanical properties of glue lines and dielectric analysis
was used to measure glue hardening, while the rheometer to test the rheological
properties. Boron and copper diffusion was measured visually and by ICP ablation.
Fungal decay was tested according to SIST EN 113 standard. Results show that glue
line hardening was more efficient when using adhesive with added biocides; the
rheological properties of the glues with addition of boric acid did not significantly
differ from the glues without biocides. Shear strength prepared with the glues with
biocides did not decrease, in contrary, in some cases it even increased. Similar
influences of added biocides were observed at the delamination test of glue lines as
well. Furthermore, there is a significant correlation between sample moisture
content and boron diffusion. The quickest and most intensive diffusion of boron
compounds was measured from glue lines with boron concentration of 0.5 %.
Unfortunately, it turned out that the amount of added compounds was too low to
protect glued timber against fungal decay.

KAZALO VSEBINE

str.

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VIII
KAZALO SLIK	IX
1 UVOD	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	2
1.2 CILJI NALOGE.....	2
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	2
2 PREGLED LITERATURE	3
2.1 SPLOŠNO.....	3
2.1.1 Les	3
2.1.2 Naravna odpornost in trajnost lesa.....	3
2.1.3 Navadna smreka (<i>Picea abies</i> (L.) Karst.).....	5
2.2 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA	6
2.2.1 Glive	7
2.2.1.1 Navadna tramovka (<i>Gloeophyllum trabeum</i>)	9
2.2.1.2 Siva hišna goba (<i>Serpula lacrymans</i>)	10
2.2.1.3 Bela hišna goba (<i>Antrodia vaillantii</i>)	11
2.3 BIOCIDI	12
2.3.1 Borove učinkovine	13
2.3.2 Bakrove učinkovine	13
2.3.3 Piretroidi	14
2.3.4 Triazoli.....	14
2.3.5 Karbamati	15
2.3.6 Juvenilni hormoni.....	15

2.4	LAMELIRAN LEPLJEN LES	15
2.4.1	Lamelirani lepljeni nosilci	16
2.4.2	Križno lepljeni leseni paneli – KLH.....	17
2.4.3	Lepila za lepljenje lesa	19
2.4.3.1	Melamin-urea-formaldehidno lepilo (MUF)	19
2.4.3.2	Poliuretanska lepila (PU).....	20
2.5	PREVENTIVNA ZAŠČITA NOSILCEV.....	21
2.5.1	Zaščita lamel	21
2.5.2	Premazovanje celotnega nosilca	22
2.5.3	Superkritični postopek impregnacije	22
3	MATERIAL IN METODE.....	24
3.1	MATERIAL.....	24
3.1.1	Uporabljen les	24
3.1.2	Uporabljena lepila	24
3.1.2.1	Melamin-urea-formaldehidno lepilo (MUF)	24
3.1.2.2	Poliuretansko lepilo (PU)	25
3.1.3	Biocidi	25
3.2	METODE DELA	26
3.2.1	Izdelava preskušancev.....	26
3.2.1.1	Priprava lamel.....	26
3.2.1.2	Priprava lepilnih mešanic	26
3.2.1.3	Postopek lepljenja.....	27
3.2.2	Spremljanje dielektričnih lastnosti med utrjevanjem.....	27
3.2.3	Merjenje reoloških lastnosti lepilnih mešanic z reometrom.....	28
3.2.4	Strižni test.....	29
3.2.5	Delaminacijski preskus lepilnih spojev	31
3.2.6	Vizualna ocena difuzije borovih (B) in bakrovih (Cu) ionov	33
3.2.7	Meritve difuzije borovih ionov z ICP ablacijo.....	34
3.2.8	Izpostavitve vzorcev glivam.....	36
3.2.8.1	Priprava hranilnega gojišča in inkulacija micelija.....	36
3.2.8.2	Priprava vzorcev in izpostavitve glivam	37
3.2.8.3	Določanje izgube mase po razkroju.....	38
4	REZULTATI.....	40
4.1	DIELEKTRIČNA ANALIZA	40
4.2	UGOTAVLJANJE REOLOŠKIH LASTNOSTI LEPILNIH MEŠANIC	42
4.3	REZULTATI STRIŽNEGA TESTA.....	45
4.4	REZULTATI DELAMINACIJSKEGA TESTA.....	47

4.5	VIZUALNO DOLOČANJE DIFUZIJE BOROVIH IN BAKROVIH UČINKOVIN IZ LEPILNIH SPOJEV	48
4.6	DOLOČANJE DIFUZIJE BOROVIH IONOV Z ICP ABLACIJO.....	50
4.7	ODPORNOST ZLEPLJENEGA LESA NA GLIVE RAZKROJEVALKE	57
5	RAZPRAVA IN SKLEPI.....	64
6	POVZETEK.....	68

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Razvrstitev jedrovine lesnih vrst v razrede naravne odpornosti po standardu SIST EN 350-2	4
Preglednica 2: Razredi izpostavitve glede na mesto uporabe, vlažnost lesa, biotične dejavnike in izpiranje (prilagojeno Pohleven, 2008b)	5
Preglednica 3: Karakteristike uporabljenega MUF lepila (Akzo Nobel, 2007)	24
Preglednica 4: Kemijska formula, molekulska masa in proizvajalec uporabljenih kemikalij	25
Preglednica 5: Količine posameznih komponent v lepilnih mešanicah	26
Preglednica 6: Pogoji med ICP ablacijo	35
Preglednica 7: Uporabljene glive	37
Preglednica 8: Odstotki loma po lesu pri strižnem testu za preskušance zlepljene z različnimi lepilnimi mešanicami.....	45
Preglednica 9: Vrednosti celotnih in maksimalnih delaminacij lepilnih spojev	48
Preglednica 10: Datumi opravljenih meritev vizualnega ocenjevanja difuzije borovih in bakrovih ionov	49
Preglednica 11: Vlažnost vzorcev in izguba mase po izpostavitvi sivi hišni gobi	59
Preglednica 12: Vlažnosti vzorcev in izguba mase po izpostavitvi navadni tramovki ..	61
Preglednica 13: Vlažnosti vzorcev in izguba mase po izpostavitvi beli hišni gobi.....	62

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Plodišče navadne tramovke (<i>Gloeophyllum trabeum</i>)	9
Slika 2: Plodišče sive hišne gobe (<i>Serpula lacrymans</i>)	10
Slika 3: Plodišče bele hišne gobe (<i>Antrodia vaillantii</i>)	11
Slika 4: KLH lepljene plošče (http://advantageaustria.org)	18
Slika 5: Lepljenci (100 mm × 70 mm × 900 mm) iz katerih so bili izžagani vzorci za posamezne teste	27
Slika 6: Preskušanci (40 mm × 70 mm × 40 mm) za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnega spoja	30
Slika 7: Prikaz vpetja preskušancev pri strižnem testu (SIST EN 392, 1995)	31
Slika 8: Preskušanci (80 mm × 70 mm × 75 mm) za ugotavljanje delaminacije	31
Slika 9: Vzorci (10 mm × 70 mm × 20 mm) uporabljeni pri vizualnem ocenjevanju prodiranja B in Cu ionov	33
Slika 10: Oranžno obarvanje na vzorcih, do koder so iz lepilnega spoja difundirali borovi ioni	34
Slika 11: Vzorci (3 mm × 50 mm × 25 mm) uporabljeni pri ICP ablaciji	36
Slika 12: Lepljeni vzorci (10 mm × 30 mm × 40 mm) uporabljeni pri testu z glivami (levo) in kontrolni vzorec (25 mm × 10 mm × 50 mm, desno)	38
Slika 13: Vpliv borovih in bakrovih učinkovin na utrjevanje MUF lepilnih mešanic, ovrednoteno z DEA	41
Slika 14: Vpliv borovih in bakrovih učinkovin na utrjevanje PU lepilnih mešanic, ovrednoteno z DEA	42
Slika 15: Prikaz reoloških lastnosti med utrjevanjem MUF lepila z in brez dodanih kemikalij. Rdeča črta - viskoznost; modra črta - elastičen modul; zelena črta – viskozni modul.	43
Slika 16: Prikaz reoloških lastnosti med utrjevanjem PU lepila z in brez dodanih kemikalij. Rdeča črta - viskoznost; modra črta - elastičen modul; zelena črta – viskozni modul.	44

Slika 17: Maksimalna strižna sila preskušancev zlepljenih z različnimi lepilnimi mešanicami	46
Slika 18: Strižna trdnost preskušancev pripravljenih z različnimi lepilnimi mešanicami z in brez dodanih biocidov	47
Slika 19: Delaminacija lepilnih spojev pri različnih preskušancih.....	48
Slika 20: Prikaz difuzije borovih učinkovin v odvisnosti od časa (vizualna ocena)	49
Slika 21: Izhodiščno stanje porazdelitve borovih ionov v odvisnosti od oddaljenosti od lepilnega spoja.....	51
Slika 22: Razporeditev borovih ionov v oddaljenosti od lepilnega spoja za sredinsko in obe stranski ablacijski črti	52
Slika 23: Vzorec za ICP ablacijo	53
Slika 24: Koncentracija borovih ionov po prerezu vzorcev v odvisnosti od uporabljenega lepila. Koncentracija B v lepilnem spoju je 0,5 %.	54
Slika 25: Vpliv koncentracije borovih učinkovin na koncentracijski gradient borovih učinkovin v zlepljenih vzorcih (PU).	55
Slika 26: Prikaz sprememb razporeditve borovih ionov po vzorcu v odvisnosti od časa vlaženja.....	56
Slika 27: Prikaz porazdelitve borovih učinkovin po vzorcu zlepljenem z MUF lepilom.....	57
Slika 28: Prerast micelija glive, ki nazorno prikazuje do kam je iz lepilnega spoja difundiral biocid	58
Slika 29: Izguba mase vzorcev po 16 tedenski izpostavitvi sivi hišni gobi	59
Slika 30: Vzorca z najmanjšo (levo) in največjo izgubo mase (desno) po izpostavitvi navadni tramovki	60
Slika 31: Izguba mase vzorcev po 16 tedenski izpostavitvi navadni tramovki	61
Slika 32: Izguba mase vzorcev po izpostavitvi beli hišni gobi.....	62
Slika 33: Prikaz zvišane vlažnosti v okolici lepilnega spoja pri vzorcu izpostavljenem beli hišni gobi, ki je bil zlepljen z lepilno mešanico in je vsebovala biocid.	63

1 UVOD

Živimo v času, ko je naš planet zajela globalna recesija in onesnaženost okolja. Velik problem nam predstavlja globalno segrevanje ozračja, ki je posledica nenadzorovanega toka kapitalizma in materializma, kupne moči padajo in še bi lahko naštevali. Kljub navedenim dejstvom, pa bo potreba po stanovanjskih in gradbenih objektih ostala. Vprašanje je le, iz katerega materiala, za kakšen denar in v kakšni meri bodo le-ti objekti človeku in naravi prijazni.

V kolikor začnemo pri osnovah, ne moremo brez izbranega gradbenega materiala. Potrebujemo material, ki je človeku prijazen, je naraven in ima dobre fizikalne ter mehanske lastnosti, ki se dobro obdeluje, je trajen in sorazmerno poceni. V tem primeru lahko izberemo le en material. Govorimo o dobrini za katero je Teischinger v aluziji na Voltaira zapisal, da bi ga bilo potrebno izumiti, če ga že ne bi bilo (Kitek Kuzman, 2008). Ta material nastaja in je naravno skladišče najpomembnejšega toplogrednega plina – CO₂ (Pohleven, 2008a) in nenazadnje material, ki ima ob svoji nizki gostoti izjemne mehanske lastnosti – LES

Seveda je potrebno les, ki se uporablja v gradbene namene, primerno obdelati, izboljšati in ga finančno približati kupcu. Da za gradbeni les, kot so nosilni elementi, ne bi uporabljali zgolj najkvalitetnejšega lesa in bi obenem lahko povečali izkoristek, so nam na voljo visokokvalitetna konstrukcijska lepila s katerimi iz manjših elementov lepimo končne produkte večjih dimenzij, enake ali celo boljše kvalitete. Ker pa les pod naravnimi pogoji ni trajen, ga je potrebno zaščititi. Potrebujemo torej še kar se da okolju in človeku prijazno zaščitno sredstvo, ki bo učinkovito delovalo proti lesnim škodljivcem, poleg tega pa bo ekonomsko upravičeno.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Les je naraven material, ki pri izpostavitvi različnim vremenskim pogojem ni trajen in ga je potrebno primerno zaščititi. Ker se v večini primerov les zaščiten z biocidi težje lepi, je bilo potrebno poiskati ustrežnejšo rešitev. Rešitev smo iskali v dodanem biocidu v lepilo, med in po lepljenju pa bi aktivne učinkovine prehajale v les.

1.2 CILJI NALOGE

Osnovni cilj naloge je ugotoviti vpliv biocidov, dodanih v lepilo, na mehanske in fungicidne lastnosti lepljenega lesa. Ugotavljali bomo strižno trdnost in delaminacijo lepilnih spojev, vizualno bomo določali prodiranje borovih ionov iz lepilnega spoja v strukturo lesa, z ICP ablacijo pa bomo natančno ugotovili porazdelitev borovih ionov v okolico lepilnega spoja. Poleg tega bomo z dielektrično analizo (DEA) in reometrom spremljali utrjevanje lepilnih spojev oziroma reološke lastnosti lepilnih mešanic. Vzorce bomo izpostavili glivam razkrojevalkam in s tem ugotovili učinkovitost lepljencev proti glivam.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Predvidevamo, da bo biocid iz lepilnega spoja difundiral v strukturo lesa, ob tem pa se mehanske lastnosti lepljenega lesa ne bodo bistveno poslabšale. Odpornost lepljenega lesa je odvisna od globine in intenzitete difuzije biocidov iz lepilnega spoja. Predpostavljamo, da bo biocidno sredstvo difundiralo dovolj globoko in v zadostni koncentraciji, da bo izboljšalo odpornost lepljenega lesa proti glivam razkrojevalkam.

2 PREGLED LITERATURE

2.1 SPLOŠNO

2.1.1 Les

Les je biološki material. Je tkivo, sestavljeno iz celic, ki združene predstavljajo edinstven material. Nastaja iz CO₂ v lesnih ali lesnatih rastlinah, drevesih in grmih. Opravlja prevajanje vode, mehansko funkcijo ter prevajanje in skladiščenje hrane. Pri drevesu je večina celic v lesu mrtvih z izjemo parenhimskih celic v beljavi. Prevajanje vode in mehansko funkcijo pri drevesu torej opravljajo mrtve celice, prevajanje in skladiščenje hrane pa žive celice.

Botanično je les sekundarni ksilem, ki ga kambij v procesu sekundarne (debelitvene) rasti ustvarja navznoter, t.j. v smeri stržena. Tehnično ga je mogoče definirati kot trdo vlakneno snov pod skorjo debel in vej dreves ter grmov.

Zaradi več funkcij, ki jih les opravlja v rastlinah, je njegova zgradba zelo pestra. Sestavljajo ga različna tkiva in celice kot so: osnovno vlakneno tkivo iz raznih tipov vlaken, trahejni členi, aksialni in trakovni parenhim itd.

Kemično ga sestavljajo celuloza, hemiceluloza, oz. polioze in lignin ter večinoma specifično nizko molekularni organski ekstraktivi in neorganske mineralne snovi, ki jih skupaj označujemo kot pepel (Čufar, 2002).

2.1.2 Naravna odpornost in trajnost lesa

Naravna odpornost lesa je v najširšem pomenu besede definirana kot odpornost lesa proti delovanju fizikalnih, kemijskih ali bioloških dejavnikov (Dinwoodie, 2000). Zagotovo so med pomembnejšimi biološki dejavniki razkroja. Naravna odpornost je lastnost, ki jo ima les v naravnem zdravem stanju in označuje dovzetnost na škodljivce (Pohleven, 2008b).

Na trajnost lesa lahko vplivamo z izbiro drevesne vrste (preglednica 1) in lokacijo rasti drevesa ter časom sečnje. Najbolj je odporen les, ki je posekan pozimi, ko se v lesu izrabijo rezervne hranljive snovi. So pa tudi lesne vrste, ki že po naravi vsebujejo inhibitorne substance (tanine, alkaloidne, smole...). Na splošno za les iglavcev velja, da na naravno odpornost močno vpliva še rastišče. Na rastiščih, kjer je krajša vegetacijska doba (proti polu in v visokogorju), ima les iglavcev zelo gosto strukturo in je bistveno bolj odporen kot les iglavcev z velikim letnim prirastkom oz. s širokimi branikami. Po drugi strani pa za les venčasto poroznih listavcev velja obratna zakonitost. Sklenemo lahko, da ima les, ki vsebuje inhibitorne snovi in je zelo goste strukture, največjo naravno odpornost (Weissenfeld in König 2001; Pohleven in Petrič, 1992).

Ko govorimo o razredih naravne odpornosti imamo v mislih odpornost jedrovine lesa (preglednica 1). Jedrovina je v primerjavi z beljavo iste drevesne vrste namreč zaradi vsebnosti ekstraktivov bistveno bolj naravno odporna. Ekstraktivne snovi se nahajajo v stenah ali lumnih celic in predstavljajo zelo širok spekter kemičnih spojin, ki imajo v drevesu fungistatičen in bakteriostatičen učinek. Najvažnejši so polifenoli, ki vključujejo tanine, antocianine, flavone, katehine, lignane... (Čufar, 2006).

Preglednica 1: Razvrstitev jedrovine lesnih vrst v razrede naravne odpornosti po standardu SIST EN 350-2

<i>Razred odpornosti</i>	<i>Trajnost (leta)</i>	<i>Drevesna vrsta</i>
1 (Zelo odporne)	20+	robinija (1-2)*, iroko, tik
2 (Odporne)	15 do 20	kostanj, dob, tisa
3 (Zmerno odporne)	10 do 15	oreh, macesen, bor (3-4), duglazija
4 (Neodporne)	5 do 10	smreka, jelka, brest
5 (Zelo občutljive)	<5	javor, breza, gaber, topol, lipa, bukev

Beljava vseh lesnih vrst, tudi tistih z zelo odporno jedrovino, torej ni odporna proti biološkemu dejavniku razkroja zaradi pomanjkanja biološko aktivnih ekstraktivov, ki bi zavirali rast mikroorganizmov in jo lahko uvrstimo kvečjemu v razred neodpornega lesa, večinoma pa v razred zelo občutljivega lesa. V beljavi je poleg omenjenega v parenhimskih celicah nakopičena še rezervna hrana, kar še povečuje dovzetnost za razkroj (Panshin in De Zeeuw, 1980).

Trajnost lesa je čas (obdobje), v katerem lesni izdelek ohrani večino svojih naravnih lastnosti. Odvisna je od naravne odpornosti ter mesta in načina uporabe.

Veliko bolj kot naravna odpornost vpliva na trajnost izdelka njegova izpostavljenost škodljivcem (preglednica 2). Prav zaradi tega in zaradi lažje odločitve kateri les izbrati in kako ga primerno zaščititi, so evropski strokovnjaki razdelili lesene izdelke v pet razredov izpostavitve glede na njihovo ogroženost oziroma mesto vgradnje.

Preglednica 2: Razredi izpostavitve glede na mesto uporabe, vlažnost lesa, biotične dejavnike in izpiranje (prilagojeno Pohleven, 2008b)

Razredi izpostavitve	Mesto uporabe	Vlažnost lesa	Insekti	Glive	Modrivke	Izpiranje
I.	nad tlemi, pokrito, suho	pod 20 %	+	-	-	-
II.	nad tlemi, nevarnost močenja	občasno nad 20 %	+	+	-/+	-
III.	nad tlemi, nepokrito, pogosto močenje	pogosto nad 20 %	+	+	+	+
IV.	v tleh ali vodi, stalno vlažno	stalno nad 20 %	+	+	+	+
V.	v morski vodi	stalno nad 20 %	+	+	+	+

2.1.3 Navadna smreka (*Picea abies* (L.) Karst.)

V tej diplomski nalogi so bili vsi eksperimenti izvedeni na smrekovem lesu, zato je v tem poglavju ta material nekoliko podrobneje opisan.

Navadna smreka (*Picea abies*) je pri nas zelo razširjena, saj so jo z gozdarskimi ukrepi v zadnjih 200 letih z njenih naravnih gorskih rastišč razširili tudi v nižje ležeče gozdove (Brus, 2005).

Les smreke je rumenobel s svilnatim leskom. Beljava in jedrovina se barvno ne ločita, les pa sčasoma potemni. Branike so razločne, s svetlim ranim in temnejšim kasnim lesom. Les vsebuje smolne kanale. Pogost je pojav večjih smolnih žepkov, ki predstavljajo napako v

lesu. Srednja gostota absolutno suhega lesa je 430 kg/m^3 , krčenje je zmerno, les pa je sorazmerno trden. Suši se brez težav, strojna in površinska obdelava je dobra, dobro se žeblja, vijači in lepi.

Smrekovina je naprodaj kot hlodovina, žagan les in furnir, uporablja pa se kot gradbeni in konstrukcijski material za ostrešja, ogrodne konstrukcije, skodle, strope, notranje in zunanje obloge, fasade, okna, vrata, tla, ograje, itd. Je ena najpomembnejših vrst za proizvodnjo lesnih kompozitov (furnir, sredice mizarskih plošč, iverne in vlaknene plošče itd.). Pogosto se uporablja za pohištvo (Čufar, 2008).

Glavna prednost smreke je v tem, da ima ravna polnolesna debla, les ima razmeroma visoko trdnost ob razmeroma nizki gostoti, široko uporabnost, ter je na razpolago v zadostnih količinah po dostopni ceni. Glede na gostoto les ni primeren za težje nosilne konstrukcije. Med glavne pomanjkljivosti smrekovine prištevamo njeno biološko neodpornost. Les smreke je namreč neodporen proti insektom in glivam. Pri uporabi na prostem mora biti pravilno vgrajen in zaščiten oz. površinsko obdelan.

2.2 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA

Dejavnike razkroja lesa lahko v grobem razdelimo v dve skupini:

- biotski,
- abiotski.

Med abiotske dejavnike spadajo ogenj, vremenski vplivi, mehanske sile in kemikalije, ki pa na les v veliki meri vplivajo zgolj površinsko. Pred le-temi les najlažje zaščitimo s površinskimi premazi.

Druga skupina dejavnikov, ki predstavlja večjo nevarnost, pa so biotični dejavniki. Med te dejavnike prištevamo:

- glive,
- insekti,
- morski škodljivci in
- človek.

2.2.1 Glive

Glive živijo na račun živih organizmov kot zajedavke (paraziti), lahko se hranijo s snovmi mrtvih organizmov kot gniloživke (saprofiti) ali pa živijo kot simbionti. Večina gliv je sestavljena iz dveh jasno ločenih delov: iz prehranjevalnega in razmnoževalnega dela. Prehranjevalni ali vegetativni del sestavljajo zelo tanke niti ali hife, ki nenehno rastejo in prodirajo v podlago, jo razkrajajo in črpajo iz nje hranilne snovi, ki jih potrebujejo za svoj obstoj. Preplet hif tvori podgobje ali micelij. S podgobjem gliva črpa hrano iz lesa, dovaja vodo in se širi iz okuženega v zdrav les. Okužba je največkrat vidna šele, ko se razvije tudi razmnoževalni ali reproduktivni del. Glive se razmnožujejo s trosi ali sporami, ki se razvijejo v trosovnici, ki je sestavni del trosnjaka. Ob dozoritvi se trosi odcepijo in sprostijo v ozračje. Najpogosteje se prenašajo po zraku s pomočjo vetra, v vodi, s pomočjo dežja, žuželk, človeka ali divjadi. Poseben način širjenja gliv je z rizomorfi, ki so splet večjega števila hif v debelejši, tudi nekaj mm debele vrvice.

Za razvoj in obstoj gliv so zelo pomembni nekateri fizikalni in kemični dejavniki: hrana, vlaga, temperatura, zrak, svetloba, pH itd.

Temeljno **hrano** za veliko število lesnih gliv predstavlja celuloza, ki jo glive razkrajajo z encimoma *celulaza* in *celobiasa*. Ker je celuloza tudi osnovno gradivo vsake celične stene lesnih celic, je vsaka razgradnja celuloze tudi razgradnja celične stene. S tem se poslabšajo mehanske lastnosti, spremeni oblika in poslabša stabilnost celice. Glive, ki razkrajajo celulozo, povzročajo t.i. rjavo ali destruktivno trohnobo, saj po razkroju celuloze ostane lignin, ki je rjave barve, les pa poka v obliki pravih prizem. Poleg celuloze se lesne glive

prehranjujejo tudi z ligninom, katerega gliva razgradi z encimom *ligninazo*. Les v katerem se razgradi lignin in ostane celuloza je bel in se vlaknasto cepi. Takšno obliko razkroja pa imenujemo bela trohnoba.

Ustrezna količina **vlage** v lesu in zraku je poleg hrane eden najpomembnejših dejavnikov, ki vplivajo na kalitev trosov in razvoj gliv. Glive se ne morejo razvijati in razmnoževati v zračno suhem lesu. Zato mora les vsebovati več kot 20 % vlage glede na suho težo lesne snovi. Pod to mejo vlažnosti je les varen pred okužbo z glivami. Tudi prevelika količina vlage v lesu preprečuje razvoj gliv. Če je les skoraj prepojen z vodo, je zelo verjetno, da se glive ne bodo pojavile. Glive se v lesu lahko razvijajo, če ta vsebuje od 20 do 160 % vlage glede na težo suhega lesa, optimalna vlažnost je med 35 in 55 %. Spodnja meja relativne zračne vlažnosti je 70 %, za nekatere tudi 65 %, optimalna pa 90 %.

Temperatura je eden ključnih dejavnikov za razvoj gliv. Glive se razvijajo v širokem temperaturnem območju (3 do 45 °C), optimalna temperatura pa je med 20 in 30 °C. Obstajajo sicer tudi glive, ki rastejo pri ekstremnih temperaturah kot so od -20 do 50 °C.

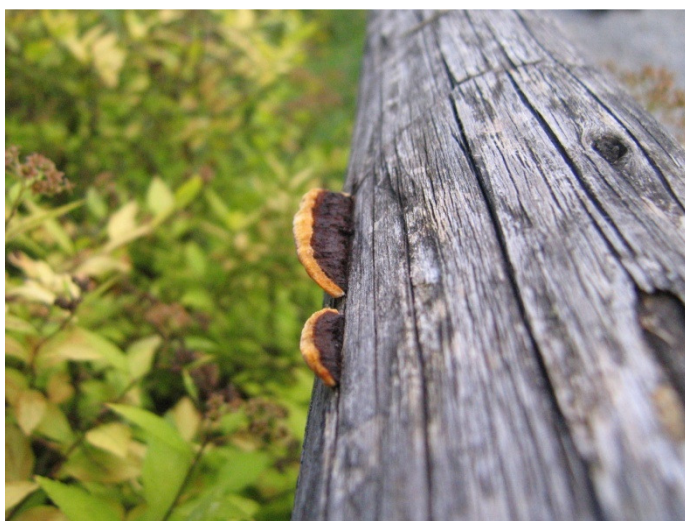
Zrak v lesu je v veliki meri odvisen od količine vode v celicah. V kolikor so celice prepojene z vodo ni več prostora zanj in glive ne morejo rasti. Čeprav glive ne potrebujejo veliko kisika pa ne poznamo vrst, ki bi se lahko razvijale brez njega. Minimalna količina zraka v lesu, ki je še ugodna za razvoj gliv, je 15 % glede na prostornino por.

Znano je še, da na razvoj gliv vplivata **svetloba** in **pH**. Lesne glive najbolje uspevajo pri šibki svetlobi. Neposredna svetloba namreč škoduje njihovem razvoju in rasti. pH substrata, v katerem se glive lahko razvijajo pa je v območju med 2 in 7,5, optimalna vrednost pa je med 4,5 in 5,5 (Kervina-Hamović, 1989).

Na konstrukcijskem lesu, kamor sodi lepljen les, se najpogosteje pojavljajo glive rjave trohnobe. Tri tipične predstavnice so opisane v naslednjih podpoglavjih.

2.2.1.1 Navadna tramovka (*Gloeophyllum trabeum*)

Tramovke spadajo med najbolj razširjene glive. So ene izmed najpomembnejših razkrojevalk tehničnega lesa na skladiščih, vrtnega pohištva, ograj, telekomunikacijskih drogov, ostrešij, mostov, lesenih plovil, itd. Še posebej pogosto jih najdemo na tehničnem lesu, ki se počasi navlažuje. Znotraj stavb teh gliv navadno ne najdemo. Navadna tramovka (slika 1) je najpogostejša na lesenih oknih in povzroča tipično rjavo trohnobo. Razkrojeni les se cepi po letnicah v obliki različno velikih prizem in ima značilen sladek vonj, ki spominja na katran. Razkroja dolgo ne opazimo, saj glive pustijo zunanjo plast nerazkrojeno. Ko iz razpok poženejo plodišča, je navadno za ukrepanje že prepozno. Navadna tramovka ima najraje temperature med 26 in 35 °C, minimalna temperatura za rast je 5 °C. Optimalna vlažnost lesa je med 40 in 60 %. Še posebej jim ustreza vlaga, ujeta v les, iz katerega ne more izhlapeti. Za uničenje tramovke moramo les dve uri izpostaviti temperaturi višji od 97 °C (Pohleven in sod., 1998; Humar, 2008a).



Slika 1: Plodišče navadne tramovke (*Gloeophyllum trabeum*)

2.2.1.2 Siva hišna goba (*Serpula lacrymans*)

Siva hišna goba ali solzivka (slika 2) je ena najbolj nevarnih razkrojevalk lesa. Prav zaradi tega jo poimenujejo tudi hišni lesomor. Omenjena gliva tvori površinsko podgobje in razkroj poteka s površine v notranjost lesa. Zato ji ustreza okolje z visoko zračno vlažnostjo (zatohli zaprti prostori), kjer na lesu razvije bujno, belo puhasto podgobje. Siva hišna goba se običajno pojavlja na vgrajenem lesu iglavcev in listavcev. Najpogosteje razkroja lege, tramove, lesena tla, podboje vrat, okna, lesene strope ter pohištvo. Kot vse hišne gobe, se tudi solzivka hrani s celulozo in povzroča rjavo destruktivno trohnobo. Les pri tem izgubi mehanske lastnosti, v končni fazi pa razpade v rjav prah. Do okužbe s solzivko pride samo ob visoki vlažnosti lesa (nad 20 %), optimalna temperatura za njen razvoj pa je okoli 21 °C. Ker je siva hišna goba zelo odporna na izsušitev, je za odstranitev okužbe treba izvesti temeljito sanacijo objekta (Pohleven, 2008c).



Slika 2: Plodišče sive hišne gobe (*Serpula lacrymans*)

2.2.1.3 Bela hišna goba (*Antrodia vaillantii*)

Bela hišna goba (slika 3) je zelo pogosta v kletih, rudnikih in drugih zelo vlažnih okoljih, po čemer je tudi dobila angleško ime »mine fungus«. Pogostejše okuži zelo vlažen les iglavcev, še posebej, če se na lesu nabira kondenzirana voda. Okuži tudi les na skladiščih. Ta vrsta je tipičen predstavnik rjave trohnobe. Razkrojen les prizmatično razpoka, vendar so razpoke plitkejšje kot pri sivi hišni gobi, prizme pa večje kot pri kletni gobi. V praksi belo hišno gobo najlažje spoznamo po značilnih belih, gladkih rizomorfih, ki ostanejo prožni tudi, ko gliva odmre. Gliva med svojim razkrojem močno zakisa les z izločanjem oksalne kisline. Beli hišni gobi najbolj ustrezajo temperature med 26 in 27 °C ter vlažnost lesa med 35 in 45 %.

Za belo hišno gobo je značilna toleranca na bakrove pripravke. Toleranca na bakrove spojine je povezana z izločanjem oksalne kisline, ki z bakrovimi učinkovinami tvori v vodi netopne in zato biološko neaktivne komplekse bakrovega oksalata. Omenjena lastnost se s pridom uporablja za mikoremediacijo odsluženega zaščitenelega lesa (Humar, 2008b).



Slika 3: Plodišče bele hišne gobe (*Antrodia vaillantii*)

2.3 BIOCIDI

Biocidi so kemikalije, glive in mikroorganizmi vključno z virusi, ki imajo določen negativen učinek na škodljive organizme. Fitofarmacevtska sredstva ne uvrščamo med biocide.

Zgoraj navedena definicija biocidov je povzeta iz Direktive o biocidih (BPD) (98/8/EC), ki je na področje zaščite lesa v zadnjem času močno posegla in zreducirala število dovoljenih učinkovin za zaščito lesa z 81 na 35. Pričakovati je, da se bo to število po preverjanju vseh okoljsko-toksikoloških dosjejev še zmanjšalo. Uporaba včasih najpomembnejših pripravkov kot so CCA, kreozotno olje, PCP in Lindan je sedaj v EU že (skoraj) zgodovina. Omenjene kemikalije so se namreč izkazale za rakotvorne, povzročale so poškodbe živčevja, jeter, ledvic..., zato so jih umaknili iz uporabe.

Klasične pripravke so nadomestili novi, ciljni biocidi, ki pa so pogosto manj učinkoviti. Trenutno zelo pridobivajo na pomenu biocidni pripravki s ciljnim delovanjem in nebiocidne rešitve za zaščito lesa. Biocidno zaščito uporabljamo le še v namene, ko delovanje biotskih dejavnikov razkroja nismo uspeli preprečiti na drug, okolju prijaznejši način. Glavni razlog za te spremembe so naraščajoča okoljska zavest uporabnikov, spremembe življenjskega sloga, vedno strožja okoljska zakonodaja in nove možnosti uporabe lesa (Humar, 2008c).

Kljub vsemu pa biocidna zaščita še vedno predstavlja osnovni način preventivne zaščite lesa. V EU namreč letno zaščitimo okoli 24 mio. m³ lesa, od tega več kot 95 % z biocidnimi zaščitnimi pripravki (Suttie in Englund, 2008). Med omenjenimi pripravki prevladujejo zaščitna sredstva sestavljena iz učinkovin opisanih v naslednjih podpoglavjih.

2.3.1 Borove učinkovine

V skladu z direktivo o biocidih so za uporabo na področju zaščite lesa dovoljene naslednje borove učinkovine:

- borova kislina,
- boraks in
- trimetilborat.

Borove spojine uporabljamo vsakodnevno v gospodinjstvu, kozmetiki, farmaciji in kmetijstvu. To že samo po sebi govori o značilnosti borovih spojin – nizko toksičnost za sesalce in rastline. Poleg tega so borove učinkovine dober insekticid in fungicid, ki deluje tudi proti glivam modrivkam, lesa pa skoraj ne obarvajo. Borove učinkovine poleg nevedenega tudi znižujejo gorljivost lesa, so poceni in učinkovite. Poleg navedenih lastnosti je dobra lastnost prav tako dobra difuzivnost, kar pa je po drugi strani njihova največja pomanjkljivost z vidika uporabe. Borove spojine se namreč iz lesa izpirajo kar pomeni, da je uporaba borovih spojin za zaščito lesa omejena na uporabo v suhih pogojih z občasno zvišano vlažnostjo. Za dobro difuzijo bora je izključnega pomena vlažnost lesa. Ugotovljeno je bilo, da je difuzija pod 20 % lesne vlažnosti minimalna in da se difuzija borovih učinkovin bistveno izboljša nad 40 % lesne vlažnosti (Morrell in sod., 1990). V zaščitnih pripravkih uporabljamo borove spojine samostojno ali jih kombiniramo s kvartarnimi amonijevimi spojinami ter bakrovimi učinkovinami. Borove pripravke se uporablja za zaščito konstrukcij, montažnih hiš, lesa tekom transporta, ograj, okenskih okvirov itd.

2.3.2 Bakrove učinkovine

Za zaščito lesa se pogosto uporabljajo tudi bakrove spojine. V skladu z slovensko in EU zakonodajo so dovoljene naslednje bakrove spojine:

- bakrov oksid in
- bakrov hidroksid-karbonat.

Baker, najpomembnejši fungicid, se za zaščito lesa uporablja že več kot 200 let (bordojska mešanica), bakrove spojine pa so edini preostali klasični biocid, ki jih še danes uporabljamo v zaščiti lesa. Razloge za uporabo bakrovih spojin gre iskati v relativno ugodni ceni in varnosti glede na ostale biocide, bakrovi pripravki pa so že v relativno nizkih koncentracijah strupeni za glive, bakterije in alge, na višje rastline pa ne delujejo strupeno.

Največja pomanjkljivost bakrovih učinkovin je, da se kot samostojen pripravek iz lesa izpirajo. V preteklosti so to reševali z dodajanjem kromovih spojin, ki so zagotavljale vezavo, danes pa le-to zagotovimo z amini, najpogosteje etanolaminom. Ker se v Evropi pojavljajo izolati gliv, ki so tolerantni na bakrove učinkovine, baker-etanolaminskim pripravkom dodajamo kvartarne amonijeve spojine ali triazole, za izboljšanje fungicidnih lastnosti pa dodajamo borove spojine. Baker-etanolaminski pripravki so najprimernejša rešitev za zaščito lesa na prostem. Les zaščiten z omenjenimi pripravki je značilno zeleno obarvan.

2.3.3 Piretroidi

Piretroidi kot so cipermetrin, deltametrin in premetrin so zelo učinkoviti sintetični insekticidi za širok spekter žuželk. Najdemo jih v večini zaščitnih pripravkov za zaščito lesa v prvem in drugem razredu izpostavitve, pogosto se uporabljajo tudi v kurativni zaščiti lesa.

2.3.4 Triazoli

Triazoli so že uveljavljeni fungicidi, ki spadajo v skupino okolju prijaznejših biocidnih učinkovin. Iz lesa se ne izpirajo, za zaščito lesa pa se najpogosteje uporabljata vodotopni propikonazol ter v organskih topilih topen tebukonazol v kombinaciji z insekticidi (piretroidi).

2.3.5 Karbamati

Najpomembnejša snov v tej skupini je IPBC, ki ga dodajajo površinskim premazom za zunanjo uporabo. Večina teh pripravkov se uporablja za zaščito stavbnega in vrtnega pohištva.

2.3.6 Juvenilni hormoni

Juvenilni hormoni spadajo v skupino ciljnih biocidov, ki delujejo le na izbranega škodljivca in naj ne bi imeli negativnega vpliva na ostala živa bitja. Načrtovani so tako, da škodljivca ne ubijejo, temveč preprečijo, motijo ali upočasnijo njegov razvoj. Uporabljamo jih za preventivno ali kurativno zaščito lesa.

2.4 LAMELIRAN LEPLJEN LES

Lameliran lepljen les uporabljamo predvsem v gradbene namene kot nosilce. Glavna prednost pred ostalimi nosilnimi elementi iz ostalih materialov je njihova odlična nosilnost glede na lastno maso in gostoto. Poleg tega je prednost lesenih konstrukcij tudi lahka obdelava, hitra montaža, lahko jih proizvajamo v poljubnih dimenzijah in oblikah in nenazadnje njihove visoke predvidljive trdnostne vrednosti. Zaradi nizke gostote je bistveno lažji tudi transport v primerjavi s konkurenčnimi betonskimi ali kovinskimi nosilnimi elementi. Natančna izdelava in izpopolnjena površinska zaščita omogoča prenašanje velikih obremenitev tako poleti kot pozimi, ko so elementi izpostavljeni različnim klimatskim pogojem. Ustrezna zaščita prav tako pripomore k dobri odpornosti proti ognju in se tudi na tem področju izkaže prednost pred kovinskimi elementi, ki se v primeru ognja ukrivijo. Glavna prednost lameliranega lepljenega lesa pred masivnim lesom je njegova boljša dimenzijska stabilnost ter enakomernejše in boljše mehanske lastnosti (Ščernjavič, 2008).

Ko govorimo o lameliranem lepljenem lesu imamo v mislih predvsem lepljene nosilce iz masivnega lesa oziroma lamelirane lepljene nosilce. Poleg tega pa se zadnja leta vse več izdelujejo križno lepljeni leseni paneli – KLH plošče, ki se odlično obnesejo pri izdelavi lesenih objektov tako enoetažnih kot večnadstropnih.

2.4.1 Lamelirani lepljeni nosilci

Lepljeni nosilci iz masivnega lesa oz. lamelirani lepljeni nosilci so sodobni nosilni elementi, ki imajo bolj enakomerne in boljše mehanske lastnosti kot masiven les. Izdelani so iz lamel, ki so žagane vzporedno z rastjo debla in so različnih debelin (najpogosteje do 32 mm, izjemoma do 42 mm) ter različnih lesnih vrst. Lamele so posušene na 8 do 12 % lesne vlažnosti ter zlepljene z visokokvalitetnimi lepili, ki se uporabljajo v konstrukcijske namene. Ta lepila imajo visoko trdnost in trajnost, so odporna proti vlagi, vodi, temperaturi in biološkim dejavnikom. Lamele so lahko med sabo spojene tudi dolžinsko. Vrsta spoja za dolžinsko spajanje je odvisna od načina obremenitve nosilca, lahko pa je zobati, poševni ali topi spoj.

Za lamelirane lepljene nosilce se najpogosteje uporabljajo lesne vrste kot so smrekovina, jelovina ali macesnovina – I. kvalitetni razred. Les mora biti zdrav, primerno suh – največ 15 % vlažnosti in brez napak. Masiven les je sprva razžagan in naravno sušen, sledi umetno sušenje, kjer je osušen na zeleno stopnjo vlažnosti. Vlažnost desk mora biti 1 do 2 % manjša od predvidene vlažnosti pri kasnejši vgradnji (Ščernjavič, 2008).

Največja debelina lamel je odvisna od vrste lesa in razreda uporabnosti (vlažnosti okolja). Za les iglavcev v 1. ali 2. razredu uporabnosti je največja debelina 45 mm. Pri ukrivljenih elementih pa je največja debelina lamel odvisna od radija ukrivljenosti (Kitek Kuzman, 2008).

2.4.2 Križno lepljeni leseni paneli – KLH

Konstruktivski elementi iz križno lepljenega lesa so sodobno kompozitno gradivo, ki ima bolj enakomerne in boljše mehanske ter deformacijske lastnosti kot konstruktivski elementi iz masivnega in enosmernega lepljenega lesa, predvsem v smeri pravokotno na vlakna lesa. Križno lepljene elemente sestavljajo križno zložene lesene lamele oziroma deske, ki so pod visokim tlakom ploskovno zlepljene v večji masivni element. Za osnovno surovino se najpogosteje uporablja les iglavcev, ki je tehnično posušen do 12 % (± 2 %) vlažnosti, s čimer je onemogočena naravna zaščita lesa pred škodljivci kot so glive, insekti in plesni (KLH Massivholz GmbH, 2006).

Konstrukcije iz križno lepljenih lesenih plošč KLH so v zadnjih desetih letih povzročile preporod tako v okoljskem kakor tudi v gradbeniškem, arhitekturnem in nenazadnje tudi ekonomskem smislu. KLH plošče imajo namreč mnogo bolj enakomerne mehanske lastnosti kot enosmerno lepljeni leseni elementi ali elementi iz masivnega lesa. Tako postajajo tudi večnadstropni objekti iz križno lepljenega lesa dan za dnem vse močnejša in ekološko upravičena alternativa tudi betonskim in zidanim konstrukcijam po vsej Evropi. Njihovo nosilnost lahko v proizvodnem procesu zasnujemo z ustreznim številom slojev, njihovo debelino in usmerjenostjo lesenih lamel v posameznih slojih (Štrus in Dujič, 2008).

Za specifične potrebe po nosilnosti v posamezni smeri imata lahko največ dva zaporedna sloja enako orientiranost lamel (slika 4). Tako se lahko v posebnih primerih za doseganje višjih upogibnih trdnosti izdelajo plošče z dvojnimi zunanji nosilnim slojem, za doseganje višjih strižnih trdnosti pa plošče z dvojnimi osrednjim slojem (KLH Massivholz, 2007).

S križnim lepljenjem lesenih lamel dosežemo, da imajo leseni elementi enakomernije mehanske lastnosti ter se pri obremenitvah bolj homogeno obnašajo, zaradi česar se le-ti tudi manj krivijo in ne pokajo (Blass in Fellmoser, 2004).



Slika 4: KLH lepljene plošče (<http://advantageaustria.org>)

Križno lepljenje omogoča obojesmerno nosilnost lesenih ploskovnih elementov, povečuje nosilnost in preprečuje cepitev v smeri pravokotno na vlakna lesa, poleg tega pa zagotavlja dimenzijsko stabilnost plošč kar pomeni, da je delovanje lesa (krčenje, nabrekanje) zmanjšano na zanemarljivo vrednost. KLH plošče imajo tudi bistveno višjo požarno odpornost, kot jo običajno pripisujemo lesenim konstrukcijam, ter lahko presegajo požarno odpornost jeklenih in armiranobetonskih elementov (KLH Massivholz, 2006).

Proizvajalci lesenih križno lepljenih plošč večinoma uporabljajo enokomponentno poliuretansko lepilo Purbond, ki izkorišča naravno vlago v lesu za kemijsko reakcijo utrjevanja in povezovanje elementov v celoto, brez potrebe po topilih in formaldehidu. Ker lepilo med lepljenjem oddaja majhne količine CO₂ in ne vsebuje formaldehida ali topil, nima škodljivega vpliva na človekovo zdravje in okolje kot lepila na drugačnih kemičnih osnovah. Lepilo je brez vonja, zaradi visoke sposobnosti povezovanja pa je tudi njegova poraba majhna. Ker so vsa uporabljena lepila brez formaldehida, so lepljene konstrukcije popolnoma primerljive z naravnim masivnim lesom (Bayer Material Science – Purbond, 2006).

2.4.3 Lepila za lepljenje lesa

Vsestransko uporabo lesenih lepljenih konstrukcij je omogočil razvoj sintetičnih lepil. Zahteve, ki jih morajo konstrukcijska lepila izpolnjevati, podaja standard SIST EN 301. Uporaba lepil, ki se odlikujejo po odpornosti na temperaturo, klimatske spremembe, kemikalije in mikroorganizme, zagotavlja lesenim lepljenim elementom v določenih primerih prednost pred armiranobetonskimi in jeklenimi. Lepilo poveže les v nov material. Lepilo mora imeti takšne mehanske lastnosti, da je stik v večji meri nedeformabilen. Pogoji, ki jih morajo izpolnjevati lepila za izdelavo lameliranih lepljenih elementov so: konstantna trdnost, odpornost na anorganske in organske snovi, odpornost na kemijske vplive, utrjevanje pri temperaturah do 25 °C, ognjeodpornost, hitrost lepljenja – ustrezni odprti čas lepila (Kitek Kuzman, 2008).

Lepila, ki se najpogosteje uporabljajo za lepljenje lameliranega lepljenega lesa:

- urea-formaldehidna (UF),
- melamin-formaldehidna (MF),
- melamin-urea-formaldehidna (MUF),
- fenol-formaldehidna (FF) in
- poliuretanska (PU).

V naši raziskavi smo uporabili MUF in PU lepilo, zato sta ti dve lepili podrobneje opisani v naslednjih podpoglavjih.

2.4.3.1 Melamin-urea-formaldehidno lepilo (MUF)

MUF lepila utrjujejo po principu polikondenzacije in jih uvrščamo v skupino aminoplastov, ki so polimerni produkti reakcije aldehydov s snovmi, ki vsebujejo NH_2 in NH skupine. Pri aminoplastih so pomembne predvsem amidne skupine pri urei in melaminu. Uporabljeni aldehyd pri teh lepilih je navadno formaldehyd (Resnik, 1989).

Sinteza MUF lepil je podobna sintezi UF lepil. Osnovna reakcija je metiolizacija melamina, ki ji sledi kondenzacija. Proizvodnja MUF lepil je možna s ko-kondenzacijo melamina, uree in formaldehida v večstopenjski reakciji (Dunky, 2002). Poleg ko-kondenzacije se lahko MUF lepila proizvedejo preprosto z mešanjem MF in UF lepil (delež posameznega lepila je odvisen od želene sestave lepila) ali pa z dodajanjem melamina v različnih oblikah (čisti melamin, MF/MUF praškasto lepilo, melaminski acetat) UF lepila med tvorjenjem lepilne mešanice.

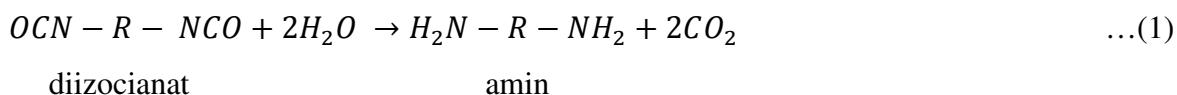
Zaradi visoke cene melamina je glavno vodilo pri sintezi MUF lepil v industriji, da vedno uporabijo samo toliko melamina kot je potrebno, vendar najmanj kolikor je možno. Odstotek melamina v MUF lepilih navadno variira med nekaj odstotki in 25 %. Že majhni deleži melamina UF lepilom izjemno izboljšajo strižno trdnost lepilnega spoja in njegovo odpornost proti vodi (Šernek in Kutnar, 2009).

2.4.3.2 Poliuretanska lepila (PU)

PU lepila utrjujejo na osnovi poliadicije. Za adicijsko reakcijo, ki poteka ob sproščanju toplotne energije, je potrebno pripraviti di- in poliizocianate in jih adirati na glikole, diamine, polioksi in poliamino spojine. Pri uporabi glikolov nastanejo linearni poliuretani, ki se talijo, pri uporabi triolov in poliolov srednje velike molekulske mase pa dobimo popolnoma zamrežene netaljive snovi.

Dvokomponentna PU lepila nastanejo s poliadicijo izocianatnih polimerov in alkoholov z več hidroksilnimi skupinami.

Enokomponentna PU lepila delujejo po principu, da poleg alkoholnih OH skupin omogočajo zamreženje izocianatne komponente tudi OH skupine vodnih molekul. Druga komponenta pri teh lepilih je torej voda (1).



Da bi zagotovili ustrezno kvaliteto lepilnega spoja, uporabljajo v primeru enokomponentnih PU lepil delno zamrežen polimer t.i. prepolimer.

Utrjevanje takega lepila poteka izključno zaradi vpliva vlage, zato se zahteva minimalna relativna zračna vlaga 40 %. Pred uporabo moramo zato tem lepilom preprečiti stik z vlago (Resnik, 1989).

2.5 PREVENTIVNA ZAŠČITA NOSILCEV

2.5.1 Zaščita lamel

Lepljene lesene nosilce lahko zaščitimo tako, da pred lepljenjem lamele predhodno zaščitimo. Lamele impregniramo s kotelskimi postopki s čimer dosežemo najboljši navzem zaščitnega sredstva. Problem pri takšnem načinu zaščite nosilcev nastane pri lepljenju, ki je običajno težavnejše. Poleg tega ta način zaščite pogosto ni primerna s tehnološkega vidika. Lamele pred lepljenjem pogosto poskobljajo, da zagotovijo dober stik površin. Skobljanje impregniranega lesa ni smiselno, saj s tem odstranimo zunanji sloj, ki je najbolj kvalitetno zaščiten. Poleg tega z impregnacijo v les vnesemo vodo, zato moramo les pred lepljenjem ponovno posušiti na želeno vlažnost, kar predstavlja dodatno porabo energije.

Impregnacija lesa pa pogosto negativno vpliva tudi na kvaliteto lepilnega spoja. S povečevanjem navzema zaščitnega sredstva se znižuje strižna trdnost lepilnega spoja. Zaščita lesa namreč pogosto vpliva na difundiranje lepila z znižanjem površinske energije lesa, spremenjenim procesom utrjevanja lepila in zvišanjem viskoznosti lepila. Večina lepil za les je na vodni osnovi, ki pa za dobro prodiranje in omočitev potrebujejo visoko površinsko energijo lesa. Mnoga zaščitna sredstva med drugim znižujejo adsorpcijo vode v les, kar posledično ravno tako poslabša lepljenje, saj zaradi slabše omočitve lepilo počasneje prodira v les. V nekaterih primerih reakcija med lepilom in zaščitnim sredstvom poviša tudi viskoznost lepila (Vick in sod., 1990).

Strižna trdnost lepilnega spoja pri lamelah zaščiteneh z borovimi učinkovinami (Boraks in borova kislina) zlepljenih s fenol-formaldehidnimi in melamin-formaldehidnimi lepili je navadno nižja (Özçifçi, 2006).

2.5.2 Premazovanje celotnega nosilca

Premazovanje celotnega nosilca je najbolj preprost način in razširjen postopek zaščite. Premaz nanašamo s čopičem ali pa nosilce prebrizgamo. S tem postopkom dosežemo samo površinsko zaščito nosilca, medtem ko so notranji deli lamel nezaščiteni. Nosilec je namreč premazan po tem, ko je dokončno obdelan in zlepljen. Ta postopek je pogost zaradi enostavnosti in velikokrat tudi edini izvedljiv za zaščito že vgrajenih nosilcev.

2.5.3 Superkritični postopek impregnacije

Superkritični postopek jo postopek pri katerem les impregniramo s superkritičnim CO₂ v katerem je »raztopljen« biocid. Celoten postopek poteka pri posebnih t.i. superkritičnih pogojih pri katerih so lastnosti tekočin, podobne lastnostim plinov. Superkritični pogoji za ogljikov dioksid so v območju kjer je tlak nad 75 bari in temperatura nad 30 °C. Pri omenjenem postopku ni površinskih napetosti ter ni krčenja in nabrekanja, podobno kot pri plinski impregnaciji s trimetilboratom. Superkritični postopek je zaenkrat najbolj uveljavljen na Danskem, kjer ga uporabljajo za impregnacijo lesa s Tebukonazolom ali Propikonazolom. Ta postopek impregnacije je še posebej primeren za lepljene nosilce saj je distribucija biocida enakomernejša, ni fiksiranja, topil in sušenja. Po impregnaciji je les takoj primeren za obdelavo. Superkritični postopek je problematičen z vidika tlačnih razlik, saj velikokrat prihaja do lokalnih ali večjih porušitev, poleg tega pa je precej drag in je primeren za izdelke z višjo dodano vrednostjo (Humar, 2006).

Vsi omenjeni postopki imajo določene pomanjkljivosti kot so problemi lepljenja, slabše lastnosti lepilnega spoja, nezadostna zaščita, omejenost z velikostjo komore in visoka cena. Alternativna možnost je v dodajanju zaščitnega sredstva lepilu, ki bi po lepljenju iz

lepilnega spoja difundiralo v lamele in tako učinkovito zaščitilo celoten lepljen element. Ta možnost je podrobneje raziskana v okviru diplomske naloge.

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIAL

3.1.1 Uporabljen les

Za izvajanje poskusa smo uporabili les smrekovine (*Picea abies* (L) Karst.) povprečne gostote $450 \pm 100 \text{ kg/m}^3$. Les za preskušance je bil zdrav in je vseboval zelo malo vidnih napak, npr. grč, smolnih kanalov ali trohnobe.

3.1.2 Uporabljena lepila

3.1.2.1 Melamin-urea-formaldehidno lepilo (MUF)

Melamin-urea-formaldehidno lepilo je sintetično, polikondenzacijsko, duromerno lepilo, ki ga uporabljamo v konstrukcijske namene. MUF lepila uporabljamo za lepljenje lesnih plošč, lameliranih lepljenih nosilcev in stavbnega pohištva.

Za lepljenje preskušancev smo uporabili dvokomponentno MUF lepilo proizvajalca AKZO NOBEL. Lepilo sestoji iz MUF smole in utrjevalca, ki smo ju zamešali v razmerju 2:1. V preglednici 3 so predstavljene karakteristike in lastnosti obeh komponent.

Preglednica 3: Karakteristike uporabljenega MUF lepila (Akzo Nobel, 2007)

<i>Lastnosti</i>	<i>MUF smola</i>	<i>Utrjevalec</i>
barva	bela	bela
viskoznost	prib. 15000 mPas	prib. 2200 mPas
gostota	prib. 1250 kg/m^3	prib. 1070 kg/m^3
suha snov	prib. 63 %	
pH	prib. 10	prib. 1,7
prosti formaldehid	prib. 0,5 %	

3.1.2.2 Poliuretansko lepilo (PU)

Za lepljenje preostalih preskušancev smo uporabili enokomponentno poliuretansko lepilo proizvajalca H.B. Fuller, tip ICEMA R 145/12 s kemijskim imenom difenilmetan-4,4-diizocianat.

3.1.3 Biocidi

Pri preskusu so bile uporabljene naslednje kemikalije (preglednica 4):

- borova kislina in
- bakrov(II) hidroksid-karbonat.

Preglednica 4: Kemijska formula, molekulska masa in proizvajalec uporabljenih kemikalij

<i>Kemikalija</i>	<i>Kem. formula</i>	<i>Mol. masa (g/mol)</i>	<i>Proizvajalec</i>
borova kislina	H_3BO_3	61,843	Carlo Erba reagents
bakrov(II) hidroksid-karbonat	$CuCO_3 \times Cu(OH)_2$	221,2	Merck

3.2 METODE DELA

3.2.1 Izdelava preskušancev

3.2.1.1 Priprava lamel

Lepljence smo lepili iz dveh smrekovih lamel dimenzij približno 105 mm × 40 mm × 900 mm (dimenzije preskušancev so navedene kot tangencialna × radialna × aksialna dimenzija). Lamele smo dobili že pripravljene in posušene, za tem pa smo jih še 1 mesec dodatno klimatizirali (RZV = 65 %; $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pred lepljenjem smo lamele poravnali na debelino 35 mm s skobeljnim strojem ter s tem tudi očistili in aktivirali površino za lepljenje. Pri tem smo pazili, da so površine, na katere smo nanašali lepilo, ostale čiste in nemastne.

3.2.1.2 Priprava lepilnih mešanic

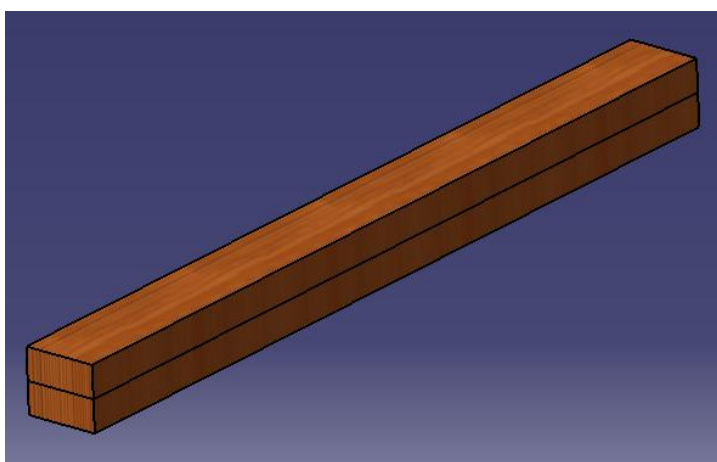
Pred vsakim nanašanjem smo pripravili ustrezno lepilno mešanico. Lepilna mešanica je vsebovala 50 g PU lepila oziroma 33,33 g smole in 16,66 g utrjevalca pri MUF lepilu in ustrezno maso zaščitnega sredstva, da je zadostovala zahtevanemu deležu bora oziroma bakra. Mešanico smo dobro premešali, da so se v njej raztopili vsi kristali dodanih biocidov. V preglednici 5 so prikazane zatehte posameznih komponent v lepilni mešanici.

Preglednica 5: Količine posameznih komponent v lepilnih mešanicah

<i>Lepilna mešanica</i>	<i>Smola [g]</i>	<i>Utrjevalec [g]</i>	<i>H₃BO₃ [g]</i>	<i>CuCO₃ × Cu(OH)₂ [g]</i>
MUF	33,33	16,66		
PU	50			
MUF + 0,5 % B	33,33	16,66	1,43	
MUF + 0,1 % B	33,33	16,66	0,286	
MUF + 0,5 % Cu	33,33	16,66		0,44
MUF + 0,1 % Cu	33,33	16,66		0,09
PU + 0,5 % B	50		1,43	
PU + 0,1 % B	50		0,286	
PU + 0,5 % Cu	50			0,44
PU + 0,1 % Cu	50			0,09

3.2.1.3 Postopek lepljenja

Po skobljanju smo na površino lamele enakomerno nanесли ustrezno lepilno mešanico z nanašalnim valjem (enostransko) ter nanjo položili drugo lamelo. Nanos le-te je znašal $200 \pm 50 \text{ g/m}^2$. Tako pripravljene lepljence (slika 5) smo postavili v stiskalnico in jo zaprli. Naenkrat smo v stiskalnici stiskali po 2 lepljenca. Stiskanje je potekalo 2 uri pri sobni temperaturi in specifičnem tlaku približno 5,5 bar. Po končanem stiskanju smo stiskalnico odprli ter lepljence zložili v klima komoro, da so se kondicionirali.



Slika 5: Lepljenci (100 mm × 70 mm × 900 mm) iz katerih so bili izžagani vzorci za posamezne teste

3.2.2 Spremljanje dielektričnih lastnosti med utrjevanjem

Med procesom stiskanja smo za vsako različico lepilne mešanice spremljali utrjevanje na osnovi merjenja dielektričnih lastnosti. Le-te smo spremljali s pomočjo merilne naprave AGILENT 4285A PRECISION LCR METER. Preden smo nanесли lepilo, smo na površino lamele prilepili poseben IDEX senzor, ki smo ga priključili na LCR meter. Na senzor smo nato dodali kapljico lepila in jo pokrili z drugo lamelo, ki je bila premazana z istim lepilom. Tako pripravljen lepljenec, z vstavljenim senzorjem v lepilnem spoju, smo prenesli v stiskalnico ter jo zaprli. Tekom stiskanja in utrjevanja je računalnik vsako sekundo zabeležil podatke za kapacitivnost, izgubni faktor ($\tan\delta$), induktivnost in prevodnost. S pomočjo teh podatkov smo izračunali vrednosti za stopnjo utrjenosti (2). Po

končanem utrjevanju smo podatke uvozili v program Excel, s katerim smo izrisali graf utrjevanja.

$$\alpha = \frac{G_{max.} - G}{G_{max.} - G_{min.}} \quad \dots(2)$$

α ... stopnja utrjenosti [/]

$G_{max.}$... maksimalna zabeležena prevodnost [S]

$G_{min.}$... minimalna zabeležena prevodnost [S]

G ... trenutna prevodnost [S]

3.2.3 Merjenje reoloških lastnosti lepilnih mešanic z reometrom

Meritve reoloških lastnosti lepilnih mešanic smo izvajali s pomočjo reometra ARES G2 proizvajalca TA Instruments. Lastnosti smo merili naslednjim lepilom oziroma lepilnim mešanicam:

- PU,
- MUF,
- PU + 0,5 % B in
- MUF + 0,5 % B.

Zaradi velikega obsega eksperimenta nismo določali reoloških lastnosti lepil z dodanimi bakrovimi učinkovinami. Vsako meritev posamezne lepilne mešanice smo ponovili dvakrat, le-te pa so potekale pri temperaturi 28 °C, frekvenci 1Hz in amplitudi 1×10^{-3} . Tako nizko frekvenco in amplitudo smo izbrali zaradi tveganja porušitve strukture lepilne mešanice v kasnejših fazah, ko lepilo že doseže določeno utrjenost.

Pred pripravo lepilne mešanice je bilo potrebno preko programske opreme nastaviti vse parametre merjenja ter merilna diska pripraviti v začetno pozicijo in ju izravnati, da sta bila vzporedna. Za tem smo pripravili izbrano lepilno mešanico in kapljico le-te takoj nanesli na spodnji merilni disk ter približali drugi merilni disk, da je razdalja med njima znašala

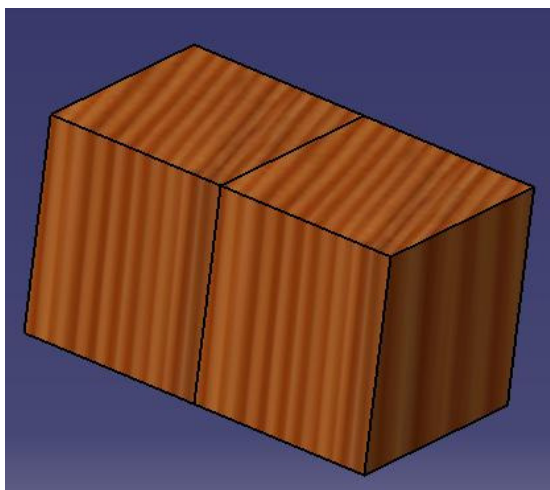
0,5 mm. Odvečno lepilno mešanico, ki je bila med približevanjem diskov izpodrinjena, smo obrisali. Za merjenje lastnosti kombinacij lepilnih mešanic z MUF lepilom smo uporabili dva aluminijasta diska s premerom 25 mm, ki bila sta vpeta v t.i. »čeljusti«, medtem ko smo za meritve s PU lepilom zgornji aluminijast disk zamenjali z lesenim diskom iz smrekovega lesa enakih dimenzij. Ta disk je namreč sprožil in pospešil utrjevanje lepilnih mešanic s PU lepilom saj omenjeno lepilo za utrjevanje potrebuje vlago, ki jo je v našem primeru dobilo iz lesa. Po nastavitvi diskov v potreben položaj smo zaprli keramično »pečico«, ki obdaja diske in senzorje ter sprožili začetek merjenja. Meritve lepilnih mešanic z MUF lepilom smo izvajali 3,5 ure, s PU pa 1,5 ure. Med merjenjem reometer na podlagi strižnih napetosti preko grafa prikazuje in izrisuje absolutni dinamični modul (G), ki ga sestavljata dve komponenti in sicer elastični (G') ter viskozni modul (G''). Idealno elastičen material bi lahko torej prikazali zgolj z elastičnim modulom in obratno, ker pa so skoraj vsi materiali viskoelastični je potrebno upoštevati oba modula. Poleg omenjenih modulov reometer meri tudi tangens izgubnega kota ($\tan\delta$), ki je razmerje med viskoznim in elastičnim modulom, ter spremembe viskoznosti lepilne mešanice (Witt, 2004).

Po končanih meritvah smo iz »čeljusti« previdno odstranili diske in jih očistili, podatke pa smiselno obdelali z računalniškim programom TRIOS, proizvajalca TA Instruments.

3.2.4 Strižni test

Test s katerim smo ugotavljali strižne trdnosti lepilnih spojev smo izvajali na univerzalni napravi za testiranje mehanskih lastnosti Zwick Z100. Strižni test smo izvedli v skladu s standardom SIST EN 392.

Iz lepljencev smo izžagali testne preskušance z dimenzijami 40 mm × 70 mm × 40 mm (slika 6). Za vsako kombinacijo lepilne mešanice smo imeli na razpolago štiri lepljence iz katerih smo izžagali po šest preskušancev, kombinacij pa je bilo deset. Vseh testnih preskušancev je bilo torej 240 z lesno vlažnostjo med 8 in 13 %.



Slika 6: Preskušanci (40 mm × 70 mm × 40 mm) za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnega spoja

Vsak preskušanec smo natančno vpeli v napravo kot je prikazano na sliki 7, ter preko računalnika, ki je povezan z napravo, sprožili postopek. Pred pričetkom je bilo potrebno s pomočjo kljunastega merila na 0,01 mm natančno izmeriti in v osebni računalnik vnesti še podatke o širini in dolžini lepilnega spoja. Ostali parametri poteka testa so bili nastavljeni tako, da do loma ni prišlo prej kot v 20 sekundah, kot to zahteva standard. Računalnik je na podlagi potrebne sile za porušitev in podatkov o površini lepilnega spoja zabeležil maksimalno porušitveno silo in izračunal strižno trdnost (3). Po končanem testiranju je bilo potrebno zabeležiti kje je potekal lom in kakšen delež loma je potekal po lesu.

$$f_v = k \frac{F_v}{A} \quad \dots(3)$$

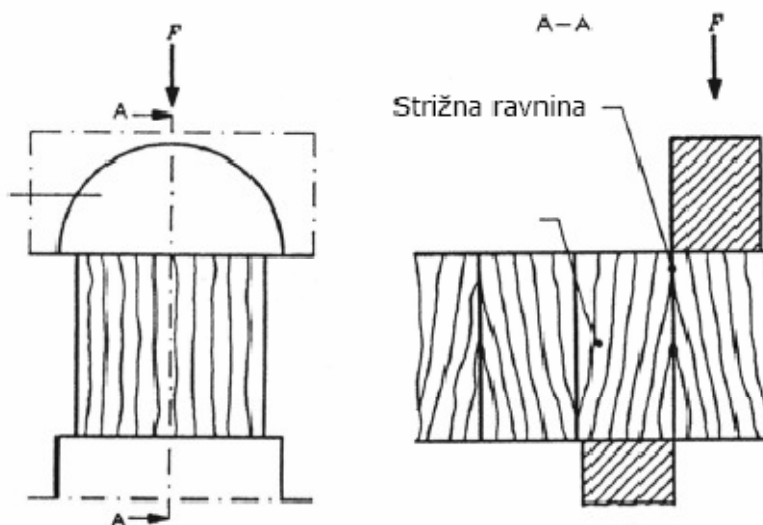
f_v ... strižna trdnost [N/mm]

k ... modifikacijski faktor: $k = 0,78 + 0,0044 t$;

t ... debelina [mm]

F_v ... strižna sila [N]

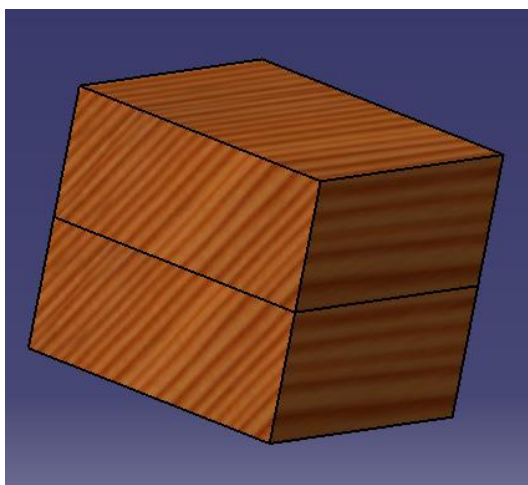
A ... strižna površina [mm²]



Slika 7: Prikaz vpetja preskušancev pri strižnem testu (SIST EN 392, 1995)

3.2.5 Delaminacijski preskus lepilnih spojev

Delaminacijski test smo izvajali po standardu SIST EN 391 in sicer po metodi B. Preskušanec za test z dimenzijami $80\text{ mm} \times 70\text{ mm} \times 75\text{ mm}$ smo izžagali iz lepljencev, kot je prikazano na sliki 8. Za vsako kombinacijo lepilne mešanice smo pripravili 4 preskušance, kar je skupaj zneslo 40 preskušancev, vključno s kontrolnimi.



Slika 8: Preskušanci ($80\text{ mm} \times 70\text{ mm} \times 75\text{ mm}$) za ugotavljanje delaminacije

Vsak preskušanelec smo pred delaminacijo stehali z elektronsko tehtnico na 1 g natančno. To nam je služilo za preverjanje ustrezne vlažnosti na koncu testa. Nato smo s kljunastim merilom izmerili dolžino vseh lepilnih spojev za vsak preskušanelec na 0,5 mm natančno. Po navodilih metode B standarda SIST EN 391 smo preskušance vstavili v posodo, jih ločili s plastičnimi vmesniki, da so bile vse površine dostopne, in jih prelili z destilirano vodo ($T = 10$ do $20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Voda je preskušance v celoti prekrila. Na potopljene preskušance smo postavili še obtežila, ki so preprečevala, da bi preskušanci zaradi sile vzgona izplavali ter vse skupaj postavili v tlačno komoro. Prvih 30 minut smo v komori vzdrževali podtlak ($p = -0,9$ bar) nato pa smo tlak za 2 uri dvignili na 7 bar in ga vzdrževali na tej vrednosti. Po končanem postopku smo preskušance vzeli iz tlačne komore ter jih postavili v sušilno komoro, kjer smo jih pri $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, RZV 8 do 10 % in hitrosti kroženja zraka 3 m/s sušili 15 ur. Po končanem sušenju smo preskušance zopet stehali, da smo preverili ali vlažnost lesa ustreza predpisom standarda (območje 15 % začetne lesne vlažnosti). Za tem smo s kljunastim merilom izmerili dolžino razslojenih delov lepilnega spoja. Za vsak preskušanelec smo izračunali skupno delaminacijo po naslednji formuli (4):

$$D_{total} = \frac{l_{tot,delam}}{l_{tot,lep.spoj}} \times 100\% \quad \dots (4)$$

D_{total} ... skupna delaminacija [%]

$l_{tot,delam}$... skupna dolžina vseh delaminacij za posamezen preskušanelec [mm]

$l_{tot,lep.spoj}$... skupna dolžina vseh lepilnih spojev [mm]

Maksimalno delaminacijo pa po formuli (5):

$$D_{maks,delam} = \frac{l_{maks,delam}}{2 \times l_{lep.spoj}} \times 100\% \quad \dots (5)$$

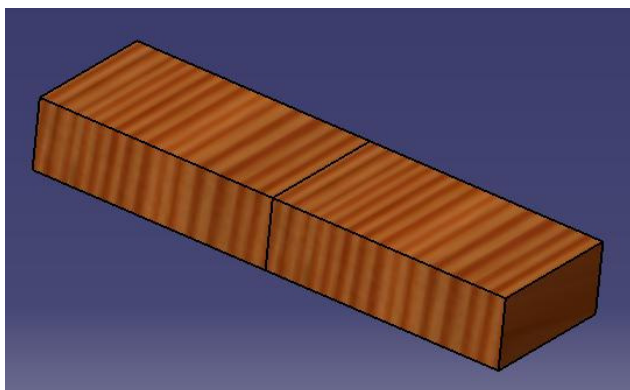
$D_{maks,delam}$... maksimalna delaminacija [%]

$l_{maks,delam}$... dolžina najdaljše delaminacije za posamezen preskušanelec [mm]

$l_{lep.spoj}$... dolžina lepilnega spoja na čelu preskušanca [mm]

3.2.6 Vizualna ocena difuzije borovih (B) in bakrovih (Cu) ionov

Za vizualno spremljanje difundiranja B in Cu smo iz lepljencev izžagali vzorce z dimenzijami 10 mm × 70 mm × 20 mm (slika 9). Za vsako od kombinacij lepilnih mešanic smo pripravili 30 vzorcev na katerih smo lahko spremljali procese difuzije. Vseh vzorcev je bilo 240, brez kontrolnih. Tako pripravljene vzorce smo postavili v komoro s 100 % RZV, saj so predhodni testi potrdili, da pri nižjih RZV difuzija poteka prepočasi.



Slika 9: Vzorci (10 mm × 70 mm × 20 mm) uporabljeni pri vizualnem ocenjevanju prodiranja B in Cu ionov

Prodiranje omenjenih elementov smo spremljali vsaka dva dni razen med vikendi v obdobju dveh tednov. Skupaj smo torej stopnje difuzije Cu in B ionov določili šestkrat.

Najprej smo iz komore vzeli po pet vzorcev za vsako testirano kombinacijo ter jih ločili na tiste, ki so vsebovali B in tiste s Cu spojinami. S pipeto smo na vzorce nanесли reagente s katerimi določamo prisotnost omenjenih kovin. Za določanje prisotnosti bora smo uporabili reagent A – mešanica etanola in solne kisline (30 %), nasičene s salicilno kislino in nekaj minut za tem reagent B – fino zrezana kurkuma namočena v etanolu. Prisotnost bakrovih spojin pa smo določali s pomočjo 2 % raztopine kalijevega ferocianata - $K_4Fe(CN)_6 \times 3H_2O$. Reagente smo nanесли na širše območje lepilnega spoja. Po nekaj minutah smo pri vzorcih z borom zaznali oranžno obarvanje (slika 10), pri vzorcih z bakrom pa rjavo. Z ravnilom smo na 0,5 mm natančno izmerili do kakšne oddaljenosti od lepilnega spoja je zaznati omenjena obarvanja, kar označuje prisotnost izbranih ionov na tem območju.



Slika 10: Oranžno obarvanje na vzorcih, do koder so iz lepilnega spoja difundirali borovi ioni

3.2.7 Meritve difuzije borovih ionov z ICP ablacijo

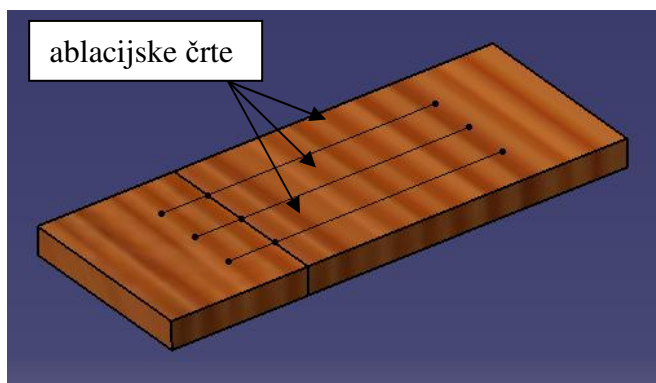
Površinsko porazdelitev bora v vzorcih lesa smo določali z ICP-MS (masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo) z neposrednim vnosom z lasersko ablacijo. Uporabili smo kvadrupolni masni spektrometer z induktivno sklopljeno plazmo proizvajalca Agilent Technologies, model 7500 ce&cs, ter napravo za lasersko ablacijo proizvajalca New Wave Research, model Nd:YAG, UP 213 A/F. Pogoje smo optimizirali z uporabo standardnega referenčnega materiala NIST 612 (steklo) in so navedeni v preglednici 6.

Preglednica 6: Pogoji med ICP ablacijo

Plazma	Vrednosti
moč	1500 W
zunanjí tok (argon)	13 L/min
pomožni tok (argon)	0,85 L/min
Laserska pred-ablacija in ablacija	
nosilni tok (helij)	0,9 L/min
valovna dolžina	213 nm
fluenca	2,5 J/cm ²
premer fokusiranega žarka	100 µm
frekvenca pulzov	20 Hz
hitrost potovanja žarka	500 µm/s

Pred ablacijo smo vzorce postavili v komoro s 100 % RZV in jih vsak dan še dodatno navlažili. S tem smo pospešili difundiranje bora iz lepilnega spoja. Ko smo določene vzorce odstranili iz komore smo vzorce shranili v komoro s silikagelom in na ta način preprečili nadaljnjo difuzijo borovih učinkovin.

Vzorce lesa smo razžagali na manjše dele dimenzije 3 mm × 50 mm × 25 mm in jih vstavili v lasersko celico. Ablacijsko črto smo izbrali na sredini, pravokotno na spoj. Črta se je začela 2 mm nad spojem, končala pa 25 mm pod spojem. Izbrani sta bili še dve ablacijski črti, in sicer 5 mm levo in 5 mm desno od osrednje črte (slika 11). Pred vsako meritvijo smo vzorec v področju ablacijske črte očistili s pred-abliranjem. S tem smo odstranili morebitno kontaminacijo, ki bi se lahko pojavila v postopkih priprave vzorcev. Intenziteto ¹¹B⁺ ionov smo merili v časovno ločljivem načinu. Koncentracija borovih ionov je podana v arbitrarnih enotah, saj zaradi izrazite nehomogenosti lesa ni mogoče določiti natančne umeritvene krivulje.



Slika 11: Vzorci (3 mm × 50 mm × 25 mm) uporabljeni pri ICP ablaciji

3.2.8 Izpostavitve vzorcev glivam

3.2.8.1 Priprava hranilnega gojišča in inkulacija micelija

Hranilna gojišča smo pripravili v steklenih kozarcih s pokrovom in volumnom 350 mL. V pokrovčke smo predhodno na sredini zvrtili luknjo in jo zatesnili z vato. Odprtine so služile za dihanje, vata pa je preprečevala kontaminacijo gojišča. Kozarce in pokrovčke smo dobro oprali z etanolom. Pripravili smo 180 kozarcev.

Kot hranilni medij smo uporabili krompirjev glukozni agar (PDA - potato dextrose agar – DIFCO laboratories). Gojišče smo pripravili po navodilih proizvajalca in sicer smo v 0,1 L destilirane vode zamešali 39 g PDA v prahu. Ostalo količino vode (0,9 L) smo zavreli in vanjo zlili že pripravljeno mešanico destilirane vode in PDA. Nato smo raztopino mešali dokler ni zavrela.

V vsak kozarec smo vlili po približno 50 mL vročega hranilnega gojišča, jih zaprli s pokrovčki in zložili v avtoklav (45 min; 120 °C; 1,5 bar). V avtoklav smo dodali še mrežice iz umetne mase, premera 80 mm, ki so v nadaljevanju služile za podlago vzorcem na hranilnem gojišču in preprečevale pretirano navlaževanje lesa. Po končanem avtoklaviranju smo kozarce in mrežice postavili v brezprašno komoro ter počakali, da se je hranilno gojišče ohladilo in strdilo.

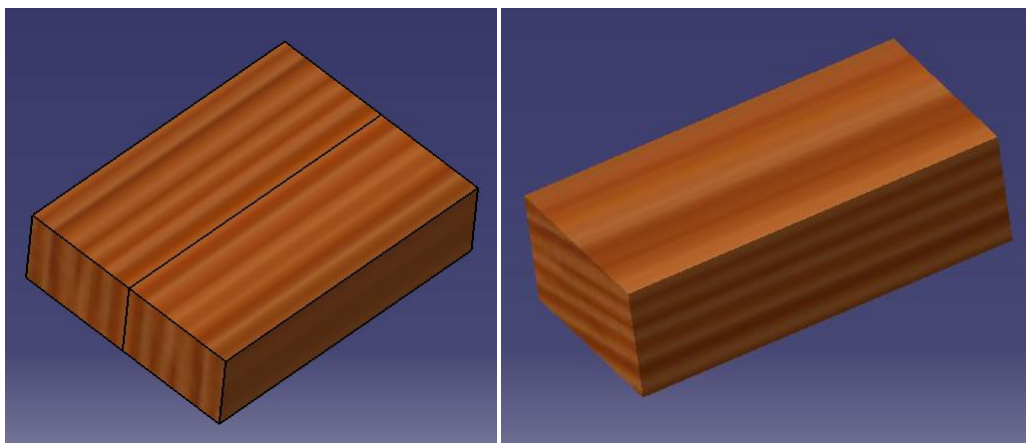
Sledila je inkulacija micelija izbranih vrst lesnih gliv (preglednica 7). Postopek je potekal v brezprašni komori – laminariju pri sterilnih pogojih. Ves pribor smo sproti razkuževali z alkoholom in plamenom. Cepič (inokulum, $r = 5\text{ mm}$) izbrane kulture gliv smo vstavili na sredino hranilnega gojišča nato pa smo vstavili še sterilne mrežice in kozarce zaprli. Tako pripravljene kozarce smo položili v klima komoro pri $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ in relativni zračni vlažnosti 85 %.

Preglednica 7: Uporabljene glive

<i>Latinsko ime</i>	<i>Slovensko ime</i>	<i>Okrajšava</i>	<i>Poreklo</i>	<i>Tip trohnobe</i>
<i>Gloeophyllum trabeum</i>	navadna tramovka	Gt	BF (ZIM L017)	rjava
<i>Antrodia vaillantii</i>	bela hišna goba	Pv	BF (ZIM L037)	rjava
<i>Serpula lacrymans</i>	siva hišna goba	Sl	BF (ZIM L057)	rjava

3.2.8.2 Priprava vzorcev in izpostavitvev glivam

Vzorci velikosti $10\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ smo izžagali iz pripravljenih lepljencev kot je prikazano na sliki 12, levo. Vsak vzorec je bil izžagan tako, da je imel na sredini lepilni spoj. Za vsako kombinacijo lepilne mešanice smo izžagali 15 vzorcev kar je znašalo 150 vzorcev, vključujoč kontrolne vzorce. Kontrolni vzorci so bili izdelani po standardu SIST EN 113 z dimenzijami $25\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ (slika 12, desno). Po enodnevnem sušenju v sušilniku pri temperaturi $103 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, smo vse vzorce stehtali na štiri decimalna mesta natančno. Tehtanje vzorcev je bilo izvedeno na elektronski tehtnici SARTORIUS. Pred vstavljanjem vzorcev v kozarce smo le-te sterilizirali v avtoklavu (45 min; $120\text{ }^{\circ}\text{C}$; 1,5 bar).



Slika 12: Lepljeni vzorci (10 mm × 30 mm × 40 mm) uporabljeni pri testu z glivami (levo) in kontrolni vzorec (25 mm × 10 mm × 50 mm, desno)

Po enem tednu smo kozarce z razraščnim micelijem vzeli iz rastne komore ter v laminariju v vsakega od njih vložili po en vzorec. Zaradi večje velikosti zlepljenih vzorcev, smo v vsak kozarec lahko vstavili le en vzorec in ne dva, kot predpisuje standard. Kozarce z vzorci smo nato za 16 tednov pustili v klima komori.

3.2.8.3 Določanje izgube mase po razkroju

Po končani 16 tedenski izpostavitvi smo vzorce vzeli iz kozarcev in z njihovih površin odstranili micelij ter jih še vlažne stekali. Vzorce smo vstavili v sušilnik ($T = 103 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ter jih naslednji dan še enkrat stekali v absolutno suhem stanju. Vlažnost vzorcev smo izračunali po naslednji formuli (6):

$$u = \frac{m_u - m_0}{m_0} \times 100\% \quad \dots (6)$$

u ... vlažnost [%]

m_u ... masa mokrih preskušancev [g]

m_0 ... masa absolutno suhih preskušancev [g]

Odpornost vzorcev proti glivam smo določali z gravimetrično metodo. Z omenjeno metodo smo določili, za koliko odstotkov se je zmanjšala masa vzorcev po glivnem razkroju. Za izračun izgube mase, smo potrebovali mase absolutno suhih vzorcev pred in po izpostavitvi glivam. Izgubo mase smo izračunali po naslednji enačbi (7):

$$im = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad \dots (7)$$

im ... izguba mase [%]

m_1 ... masa vzorca pred izpostavitvijo glivi [g]

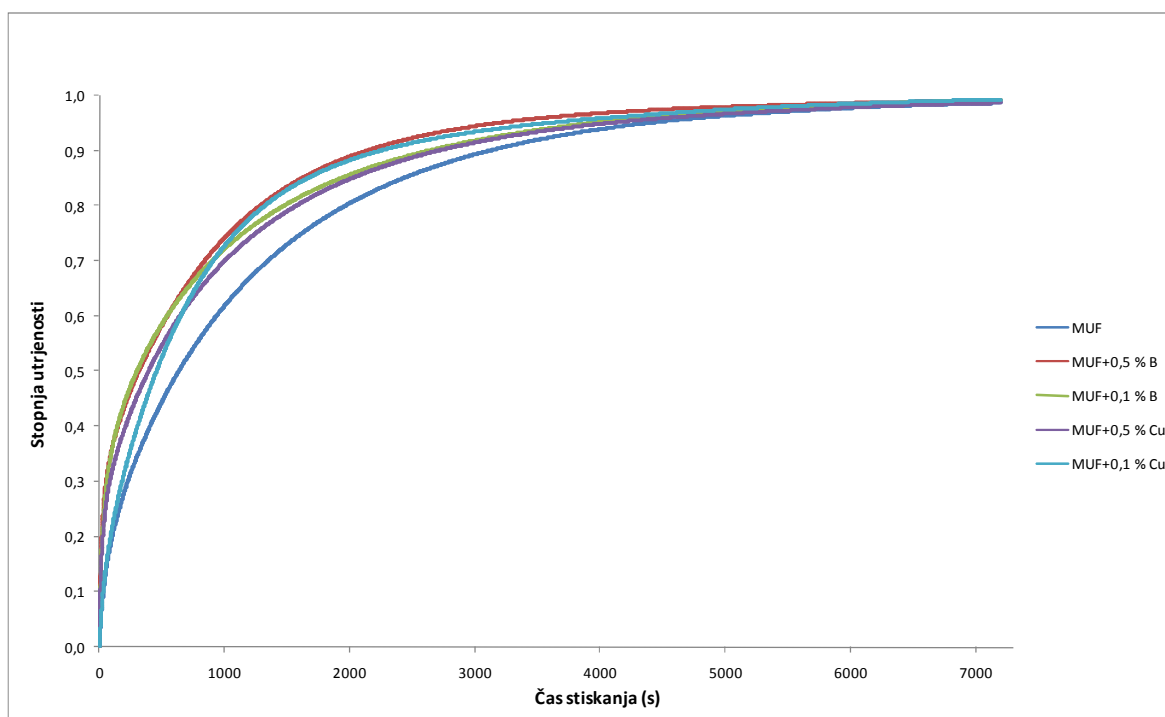
m_2 ... masa vzorca po izpostavitvi glivi [g]

4 REZULTATI

4.1 DIELEKTRIČNA ANALIZA

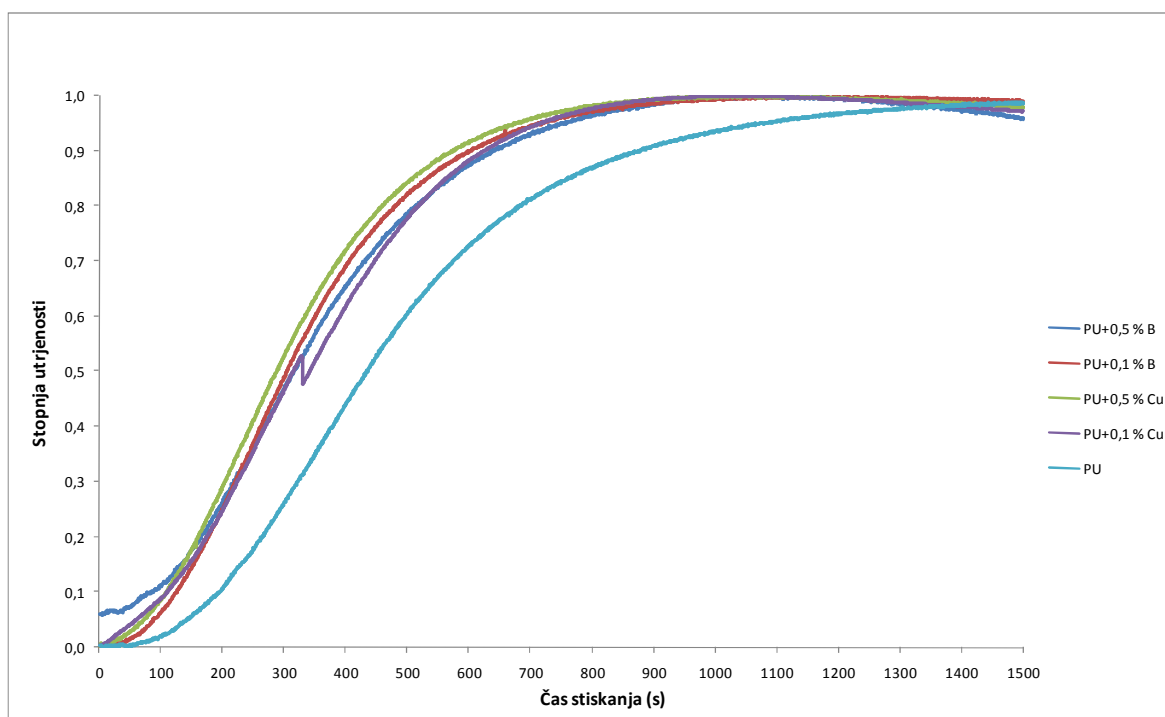
Utrjenost lepilnega spoja med stiskanjem smo spremljali z dielektrično analizo. Naprava med stiskanjem vsako sekundo beleži podatke o temperaturi, induktivnosti, izgubnem faktorju, kapacitivnosti in prevodnosti. Na podlagi podatkov o prevodnosti smo nato izračunali utrjenost lepilnega spoja za vsako meritev, kot je prikazano na slikah 13 in 14. Na abscisni osi so podatki o času utrjevanja izraženi v sekundah, medtem ko so na ordinati podatki o utrjenosti lepilnega spoja izraženi v deležih.

Utrjevanje vseh kombinacij MUF lepila strmo narašča v začetnih 10 do 15 minutah, ki nato začne upadati. V prvih 2000 sekundah je namreč utrjenost pri vseh kombinacijah med 80 in 90 %, do končne utrditve pa nato pride v naslednjih 5200 sekundah. Razlike med lepilnimi mešanici so najbolj vidne v začetni fazi (prvih 2000 sekund) strmega naraščanja utrjevanja, malo manj v naslednjih 2000 sekundah, medtem ko so razlike po 4000 sekundah razmeroma majhne. Najhitreje utrjuje lepilna mešanica MUF z dodatkom 0,5 % bora, takoj za njo pa enaka mešanica, le da je dodatek bora nižji in sicer 0,1 %. Sledita jima obe mešanici z dodatkom bakra, najpočasneje pa utrjuje MUF lepilo brez dodanih kemikalij. Dokončna utrjenost vseh lepilnih mešanic (po 2 urah) je zelo podobna, razlike med njimi pa so zanemarljive (slika 13).



Slika 13: Vpliv borovih in bakrovih učinkovin na utrjevanje MUF lepilnih mešanic, ovrednoteno z DEA

Podobno kot pri lepilnih mešanicah z MUF lepilom, so tudi v primeru PU lepila največje razlike opazne v začetni fazi utrjevanja. Opaziti je zelo strmo krivuljo utrjevanja, ki narašča in doseže najvišjo vrednost utrjenosti že po približno 1000 sekundah, le pri PU lepilu brez dodanih kemikalij je najvišja utrjenost dosežena po približno 1500 sekundah. Vzrok za takšno razliko lahko iščemo v kemikaliji (neke vrste katalizatorju), ki pospeši reakcijo utrjevanja PU lepil. Pri tem tipu lepil je to voda. Kljub temu, da smo lepilu dodajali obe kemikaliji v praškasti obliki, pa le-ti vsebujeta majhen delež kristalne vode, ki lahko utrjevanje pospeši (slika 14).



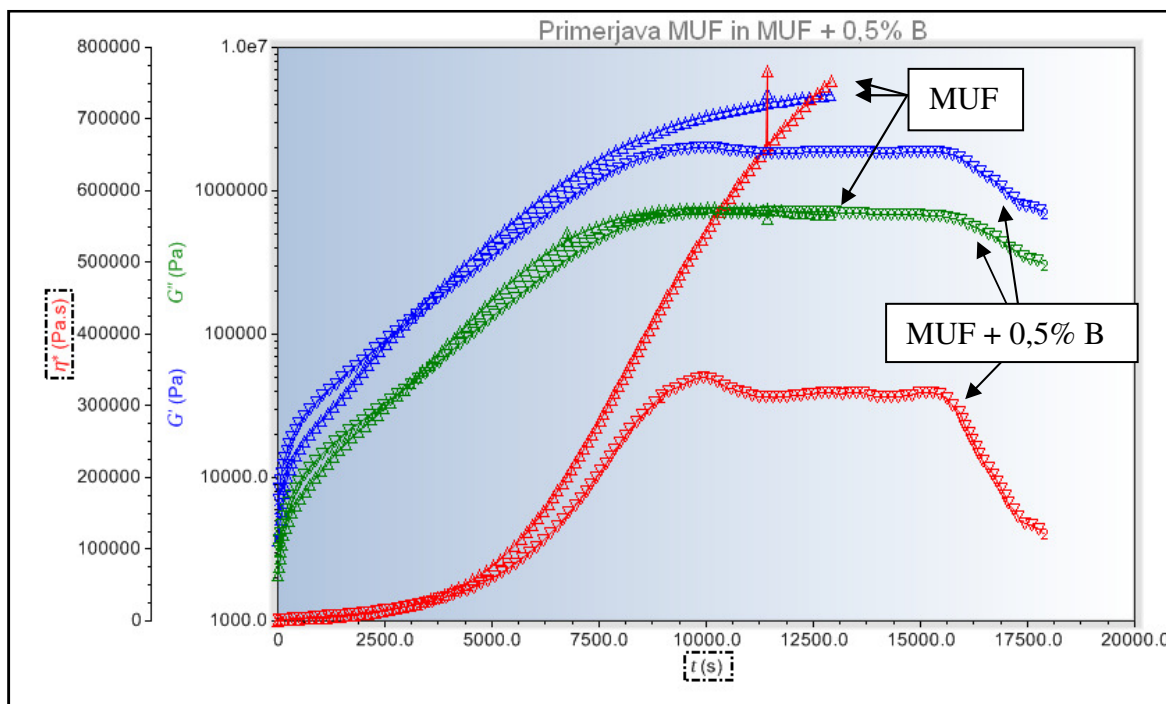
Slika 14: Vpliv borovih in bakrovih učinkovin na utrjevanje PU lepilnih mešanic, ovrednoteno z DEA

4.2 UGOTAVLJANJE REOLOŠKIH LASTNOSTI LEPILNIH MEŠANIC

Pri proučevanju reoloških lastnosti smo med utrjevanjem lepilnih mešanic s pomočjo reometra spremljali viskoznost (η), elastični modul (G') in viskozni modul (G''). Zaradi relativno obsežnih meritev smo raziskavo opravili le za mešanici PU in MUF lepila ter obeh omenjenih z dodatkom 0,5 % bora.

Viskoznost je definirana kot fizikalna količina, ki podaja odziv tekočine na strižno deformacijo in je na sliki 15 izrisana v rdeči barvi. Kot je opaziti, je viskoznost obeh lepilnih mešanic z dodatkom kemikalij v začetni stopnji utrjevanja višja. Do tega je prišlo zaradi dodatka kemikalij, ki predstavljajo suho snov, suha snov pa povečuje viskoznost fluida. V nadaljevanju lahko opazimo, da je končna viskoznost v obeh primerih lepilnih mešanic z MUF in PU lepilom višja pri lepilnih mešanicah brez dodatkov. Viskoznosti lepilnih mešanic brez dodanih biocidov sta po končanem utrjevanju približno enkrat višji. Na podlagi teh meritev bi lahko sklepali, da bodo tudi trdnostne lastnosti lepilnih spojev pripravljenih s tema mešanicama boljše (slika 15).

Elastični ali akumulacijski modul (G') ponazarja količino reverzibilno shranjene energije oziroma elastični prispevek v strukturi (Kukanja in Krajnc, 2002). Imenujemo ga tudi strižni modul ali modul togosti (trdnosti) in je odvisen od strižne napetosti ter strižne deformacije in predstavlja merilo odpornosti telesa proti spremembam oblike pri strižni deformaciji. Ker je omenjeni modul v povezavi z viskoznostjo se izkaže, da je končni elastični modul lepilnih mešanic brez dodatkov višji v obeh primerih. Povezava z viskoznostjo je še bolj očitna, če primerjamo viskoznosti v začetni fazi in elastični modul. Elastični modul pri MUF ali PU lepilu z dodanim 0,5 % bora je višji vse do takrat, ko je viskoznost le-teh višja, nato pa se situacija obrne. To je še posebej razvidno v primeru lepila MUF saj ni šuma kot pri PU. Razlike med končnimi vrednostmi sicer niso velike in lahko sklepamo, da elastični modul lepilne mešanice z dodatkom borovih učinkovin ni bistveno nižji od tistega brez dodatkov.

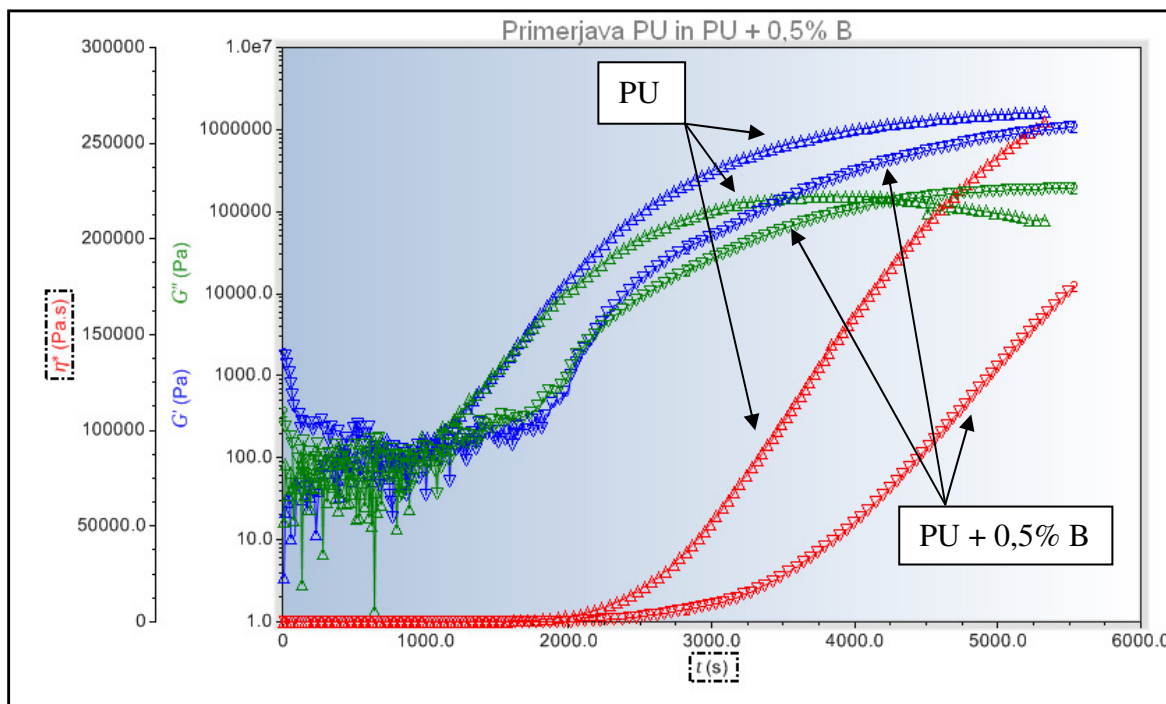


Slika 15: Prikaz reoloških lastnosti med utrjevanjem MUF lepila z in brez dodanih kemikalij. Rdeča črta - viskoznost; modra črta - elastičen modul; zelena črta – viskozni modul.

Primerjave med lepilom z dodanim biocidom in brez njega, ki smo jih opisali v primeru elastičnega modula, veljajo tudi za viskozni modul (G'') ali modul izgub. Ta modul je mera za količino porabljene energije zaradi toplotnih izgub oziroma viskozno obnašanje snovi (Kukanja in Krajnc, 2002).

Viskozni modul v primeru MUF lepilnih mešanic izriše skoraj identični krivulji kot pri elastičnem modulu, le da so vrednosti nekoliko nižje. Viskozni modul MUF lepila z dodanim borom pa je v končni fazi enak viskozemu modulu MUF lepila brez dodatka, oziroma celo malenkost višji. Podobno, kot je že bilo omenjeno, se tudi v tem primeru odraža povezava z viskoznostjo.

V primeru PU lepilnih mešanic (slika 16) je rezultat meritev zelo podoben meritvam pri MUF lepili. Pomembna razlika je le v upadu viskoznega modula PU lepila brez dodane kemikalije proti koncu utrjevanja. Poleg tega je na začetku utrjevanja mogoče zaznati šum, ki pa je v nadaljevanju meritev izginil.



Slika 16: Prikaz reoloških lastnosti med utrjevanjem PU lepila z in brez dodanih kemikalij. Rdeča črta - viskoznost; modra črta - elastičen modul; zelena črta – viskozni modul.

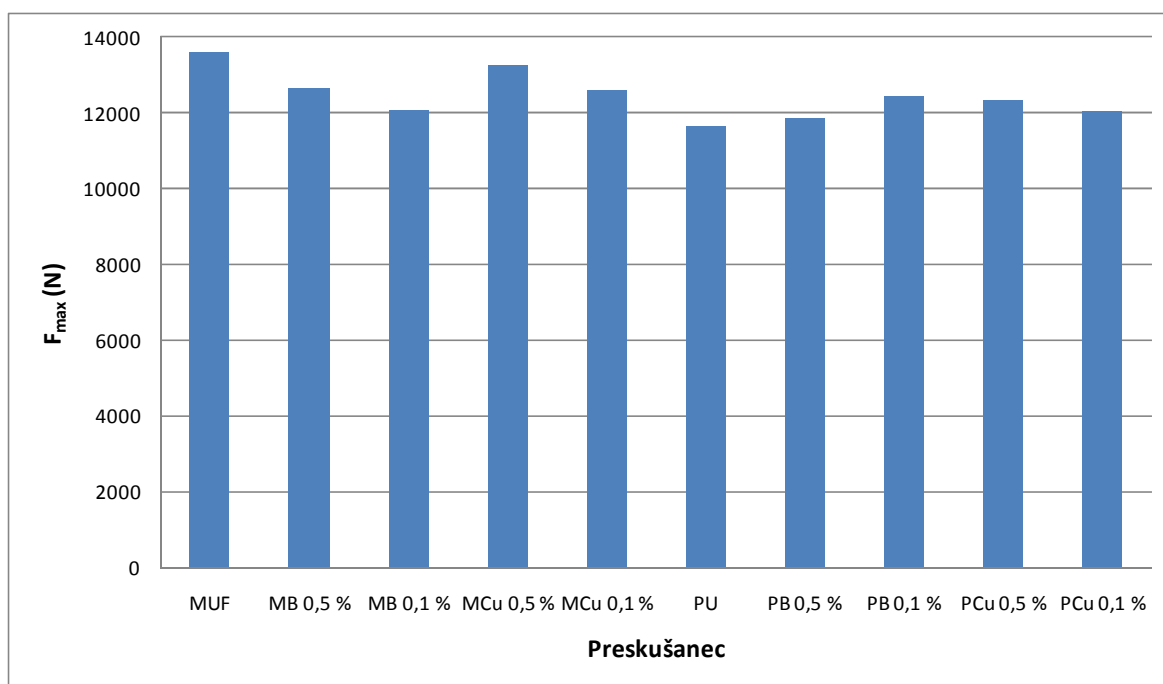
4.3 REZULTATI STRIŽNEGA TESTA

S strižnim testom smo ugotavljali, kolikšno silo še prenese lepilni spoj oziroma do kakšnega loma je pri porušitvi prišlo. Na podlagi maksimalne sile ter površine lepilnega spoja je računalnik izračunal strižno silo, delež loma po lesu pa smo ocenili vizualno. Prikazani podatki predstavljajo povprečne vrednosti izračunane na podlagi šestih rezultatov za vsako kombinacijo lepilne mešanice.

Iz podatkov na sliki 17 lahko razberemo, da so največjo silo prenesli preskušanci zlepljeni z MUF lepilom (13600 N). Malenkost slabše se je izkazala kombinacija MUF lepila z 0,5 % dodatkom bakra, sledi pa ji kombinacija z enako koncentracijo bora. Pri tem je potrebno poudariti, da je delež loma po lesu pri MUF lepilu z dodatkom bora zelo visok (preglednica 8), medtem ko je ta delež pri dodatku bakrovih učinkovin nekoliko nižji. Ta ocena je lahko malenkost zavajajoča, saj je pri MUF lepilu brez in z dodatkom bora zelo težko natančno oceniti delež loma po lesu zaradi brezbarvnosti lepilnega spoja, medtem ko je lepilni spoj pri kombinaciji z bakrom obarvan modro. Zaradi tega je morda prišlo do manjših napak pri ocenjevanju. Kljub temu so vrednosti potrebne sile loma v primerjavi s kontrolnimi preskušanci zadovoljive. Poleg tega je tudi večinski delež loma po lesu visok, kar kaže na visoko strižno trdnost lepilnih spojev.

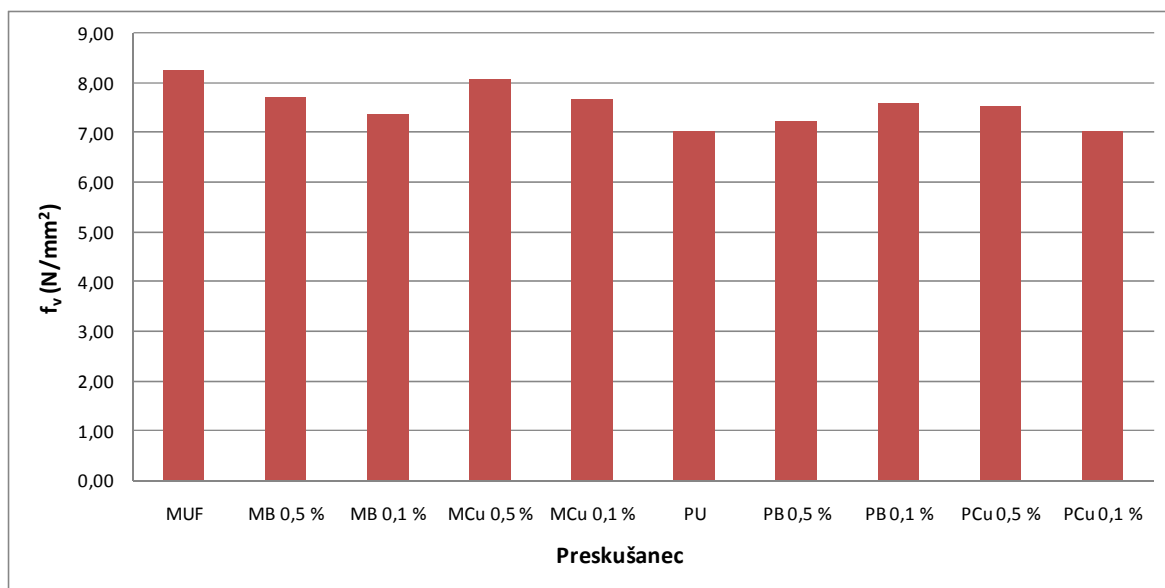
Preglednica 8: Odstotki loma po lesu pri strižnem testu za preskušance zlepljene z različnimi lepilnimi mešanicami

Lepilna mešanica	Lom po lesu (%)
MUF	83
MB 0,5 %	95
MB 0,1 %	95
MCu 0,5 %	78
MCu 0,1 %	90
PU	74
PB 0,5 %	80
PB 0,1 %	75
PCu 0,5 %	65
PCu 0,1 %	71



Slika 17: Maksimalna strižna sila preskušancev zlepljenih z različnimi lepilnimi mešanici

Če rezultate preskušancev zlepljenih z MUF lepilnimi mešanici primerjamo z rezultati preskušancev zlepljenih s PU lepilnimi mešanici lahko opazimo, da so le-ti nekoliko slabši. Iz primerjave podatkov na je razvidno, da so se kontrolni preskušanci (PU lepilo brez dodatkov) izkazali za najslabšo kombinacijo, preskušanci ki pa so poleg PU lepila vsebovali dodane kemikalije, pa so prenesli višjo strižno silo, kar se odraža v boljši strižni trdnosti (slika 18). Kljub temu, da smo dodane kemikalije uporabljali v praškasti in kristalni obliki, pa te vseeno vsebujejo manjši delež vode. Ta delež vode vsebuje hidroksilne skupine, ki pospešijo kemijsko reakcijo utrjevanja PU lepila in bi lahko pripomogle k trdnjšemu lepilnemu spoju. Iz preglednice 8 lahko razberemo, da je tudi delež loma po lesu v primerjavi z MUF kombinacijami nekoliko nižji kar le potrjuje boljše lastnosti lepilnih spojev pripravljenih z MUF lepilnimi mešanici.



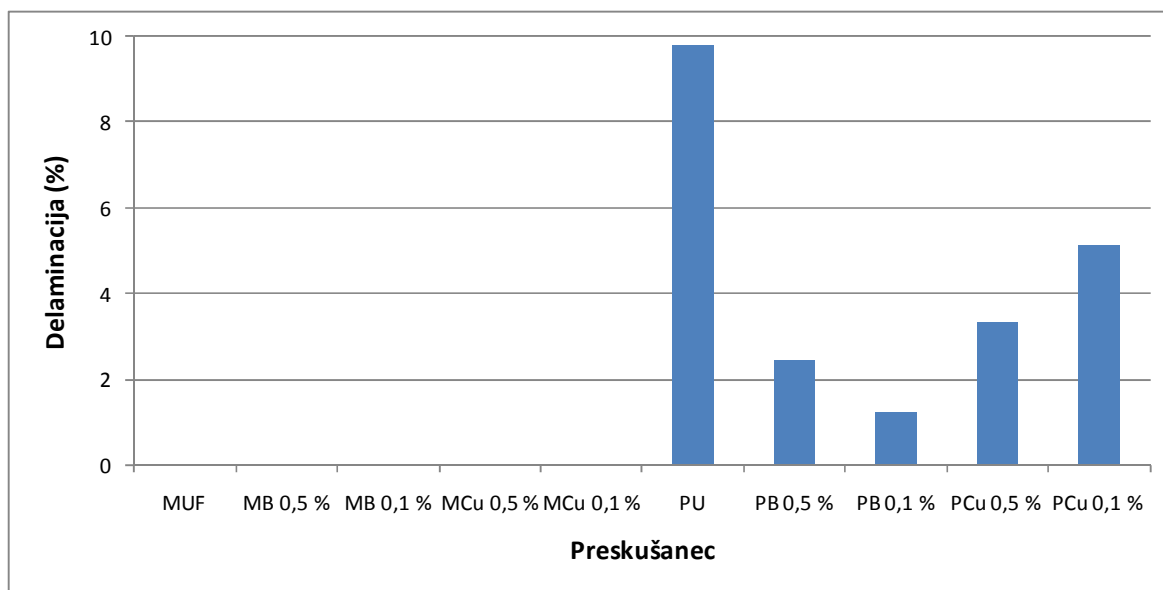
Slika 18: Strižna trdnost preskušancev pripravljenih z različnimi lepilnimi mešanici z in brez dodanih biocidov

4.4 REZULTATI DELAMINACIJSKEGA TESTA

Delaminacijo lepilnih spojev smo ugotavljali pri vseh preskušancih zlepljenih z različnimi kombinacijami lepilnih mešanic in dodanih biocidov. Rezultati predstavljajo povprečne vrednosti, izračunane na podlagi štirih meritev za vsako kombinacijo.

Po pričakovanju so se preskušanci zlepljeni z MUF lepilom z ali brez dodanih biocidov, izkazali za zelo odporne proti vodi oziroma vlagi. Na nobenem od preskušancev ni bilo zaznati delaminacije. To potrjuje, da je omenjeno lepilo zelo kvalitetno konstrukcijsko lepilo. Tudi dodajanje kemikalij ni vplivalo na kvaliteto lepilnega spoja.

PU lepilo je izkazalo manjšo odpornost na vodo, kar je dobro razvidno na sliki 19 in v preglednici 9. Najvišja povprečna delaminacija znaša okoli 10 % in sicer pri preskušancih zlepljenih s PU lepilom brez dodatkov. Tako kot pri strižnem testu, so se tudi v tem primeru nekoliko bolje izkazali lepilni spoji zlepljeni z lepilno mešanico PU z dodanimi biocidi.



Slika 19: Delaminacija lepilnih spojev pri različnih preskušancih

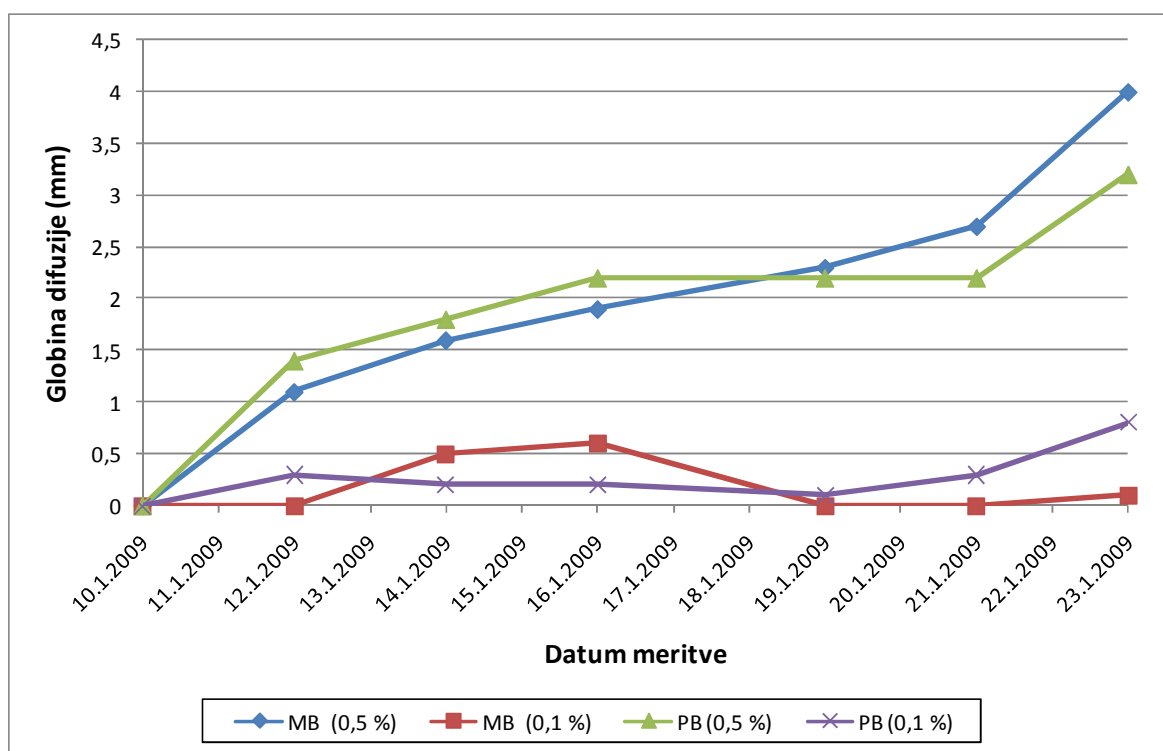
Preglednica 9: Vrednosti celotnih in maksimalnih delaminacij lepilnih spojev

Vrsta preskušanca	D_{total} (%)	D_{max} (%)
MUF	0	0,0
MB 0,5 %	0	0,0
MB 0,1 %	0	0,0
MCu 0,5 %	0	0,0
MCu 0,1 %	0	0,0
PU	9,8	13,1
PB 0,5 %	2,4	4,8
PB 0,1 %	1,2	2,4
PCu 0,5 %	3,3	4,9
PCu 0,1 %	5,1	10,0

4.5 VIZUALNO DOLOČANJE DIFUZIJE BOROVIH IN BAKROVIH UČINKOVIN IZ LEPILNIH SPOJEV

Difundiranje borovih in bakrovih ionov smo spremljali vizualno s pomočjo barvnih reagentov in ravnila, s katerim smo kar se da natančno poskušali ovrednotiti kako globoko je katera od dodanih kemikalij prodrla. Prva meritev je bila izmerjena dva dni po začetku navlaževanja vzorcev (preglednica 10). Rezultati predstavljajo povprečje meritev na petih vzporednih vzorcih.

Potrebno je omeniti, da je bilo difundiranje dodanih učinkovin zaznati zgolj v primeru dodanega bora. Ugotovili smo, da baker iz lepilnega spoja v les ni difundiral. Po vsej verjetnosti je velikost bakrovih atomov prevelika, da bi lahko prodirali skozi strukturo lesa. Difundiranje bora je lažje, saj so borovi atomi eni najmanjših, njihovo prodiranje pa smo dodatno stimulirali z navlaževanjem. Graf prikazuje difundiranje bora iz lepilnega spoja z dodatkom borovih učinkovin (slika 20).



Slika 20: Prikaz difuzije borovih učinkovin v odvisnosti od časa (vizualna ocena)

Preglednica 10: Datumi opravljenih meritev vizualnega ocenjevanja difuzije borovih in bakrovih ionov

Meritev	Datum meritve
1	12.1.2009
2	14.1.2009
3	16.1.2009
4	19.1.2009
5	21.1.2009
6	23.1.2009

Po pričakovanjih je bilo najhitrejše in najintenzivnejše prodiranje bora pri njegovi najvišji dodani koncentraciji. Na podlagi podatkov razvidnih iz slike 20 ocenjujemo, da je prodiranje borovih ionov v primeru MUF lepila in koncentraciji 0,5 % skoraj linearno. Borove učinkovine so po dveh tednih prodrle 4 mm iz lepilnega spoja v les. Nekoliko manj globoko je prodrl bor v primeru PU lepila. Difundiranje pri 0,1 % koncentraciji bora je bilo bistveno slabše in po vizualni oceni ni prodrl globlje od 1 mm. Verjetno je bil vzrok slabše difuzije prenizka koncentracija bora, da bi ga z uporabljenim reagentom lahko zaznali.

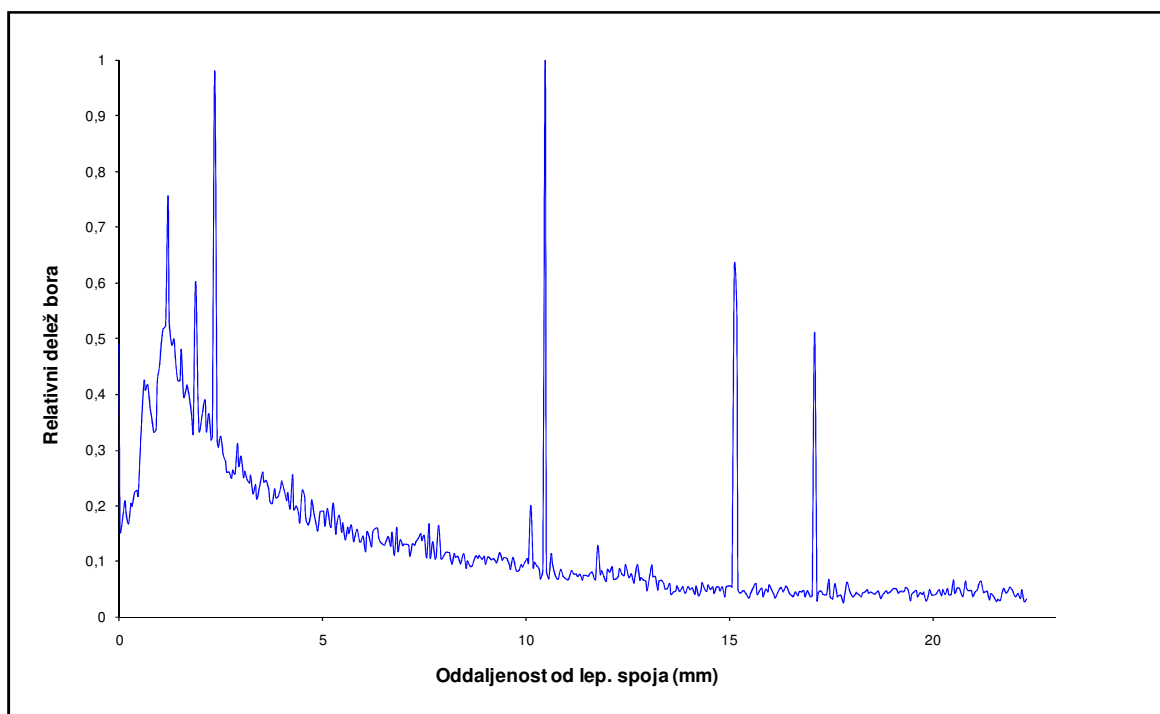
Pri vizualnem določanju prodiranja je pomembno še omeniti, da je na prodiranje borovih učinkovin izrazito vplivala širina branik. Še posebej v primerih vzorcev s širšimi branikami, smo lahko jasno opazili, da je bor difundiral vse do letnice nato pa je intenziteta difuzije močno padla oziroma je ni bilo več zaznati. Zlasti opazen je bil omenjen pojav pri vzorcih, katerih letnice niso bile vzporedne z lepilnim spojem. V teh primerih je bor prodrl do letnice, ki je bila na eni strani vzorca od lepilnega spoja oddaljena 2 mm, na drugi pa 3 mm, od tod naprej pa obarvanje ni bilo zaznano. To nakazuje, da gostota lesa v določeni meri vpliva na difundiranje bora iz lepilnega spoja v les.

Po peti meritvi (11 dneh) se je intenziteta obarvanja, ki označuje prisotnost borovih ionov, močno zmanjšala, globina difundiranja pa je izgledala relativno globoka. Sklepamo lahko, da se je bor po enajstih dneh že prerazporedil v takšni meri in prešel tako globoko v les, da je koncentracija bora na lokacijah, kjer je bilo v prejšnjih merjenjih intenzivno obarvanje, posledično upadla.

4.6 DOLOČANJE DIFUZIJE BOROVIH IONOV Z ICP ABLACIJO

Z ICP ablacijo smo spremljali difundiranje borovih učinkovin iz obeh tipov lepilnih mešanic (MUF in PU). S tem smo pridobili zelo natančen podatek o difuziji borovih ionov iz lepilnega spoja, o vplivu koncentracije borovih učinkovin v lepilni mešanici in o vplivu časa na difuzijo borovih učinkovin. Prvo ablacijo smo izvedli takoj po zaključku dvotedenskega navlaževanja, drugo pa po 14 dneh.

Slika 21 prikazuje prerez vzorca od lepilnega spoja do oddaljenosti približno 25 mm od le-tega. Na x-osi so podatki o oddaljenosti od lepilnega spoja, medtem ko se na y-osi nahaja relativna koncentracije bora v vzorcu, ki je bila ugotovljena med ICP ablacijo. Meritev je bila izvedena na vzorcu zlepljenem z MUF lepilom in 0,1 % dodatkom bora. Pomembno je omeniti, da so relativni deleži zelo nizki in da so končne vrednosti od izhodiščnih vsaj 20-krat višje. Večina borovih ionov se namreč še vedno nahaja v lepilnem spoju. Kljub vsemu lahko opazimo, da je bor v zelo nizkih koncentracijah že pred navlaževanjem difundiral iz lepilnega spoja, koncentracija bora pa z oddaljenostjo od lepilnega spoja upada.

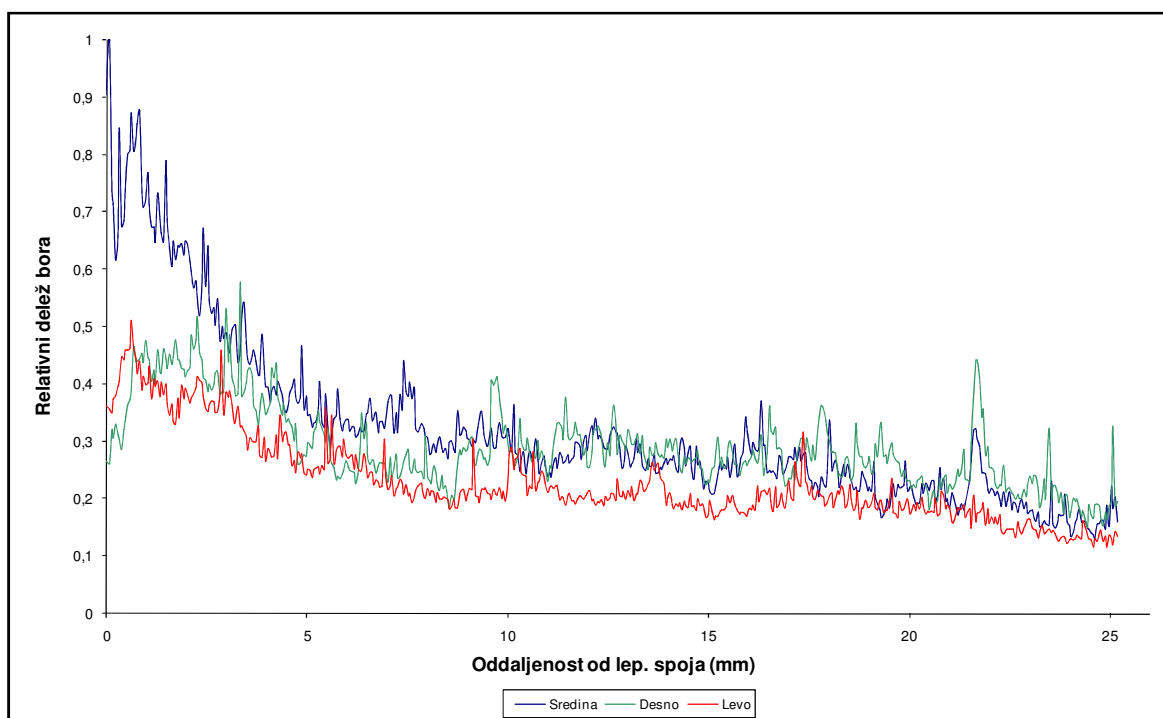


Slika 21: Izhodiščno stanje porazdelitve borovih ionov v odvisnosti od oddaljenosti od lepilnega spoja

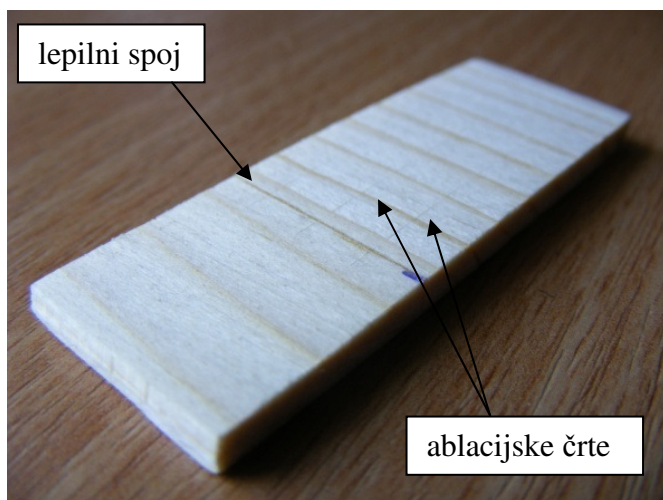
Slika 22 nam prikazuje deleže koncentracij bora na sredini vzorca ter na obeh robovih, ki sta bila oddaljena 5 mm od sredine (slika 23). Vzorec je bil zlepljen z MUF lepilom z dodatkom 0,5 % bora. Navlaževanju pri 100 % RZV je bil izpostavljen dva tedna. Testiranje je bilo izvedeno takoj po koncu navlaževanja.

Največja koncentracija borovih ionov se nahaja v neposredni bližini lepilnega spoja, nato ta delež počasi upada. 10 mm od lepilnega spoja je koncentracija borovih učinkovin za več

kot 50 % nižja od izhodiščne. Ta koncentracija je potem približno konstantna do 25 mm od lepilnega spoja, kjer je razmerje med sredino in robovi skoraj izenačeno. Zanimivo je, da je koncentracija najvišja na sredini vzorca, ob straneh pa nekoliko nižja. Vzrok za razliko med robovi in sredico vzorca je v dobri difuziji borovih učinkovin. Kot je znano bor v vodnem okolju dobro difundira. Med navlaževanjem zračno suhih vzorcev je prišlo do vlažnostnega gradienta, zunanji deli pa so bili bolj suhi kot sredina. Ko se je sredica vzorcev navlaževala, je skupaj z vodo proti sredini difundiral tudi bor. Tako smo v sredini določili višje koncentracije borovih učinkovin, kot na robu.

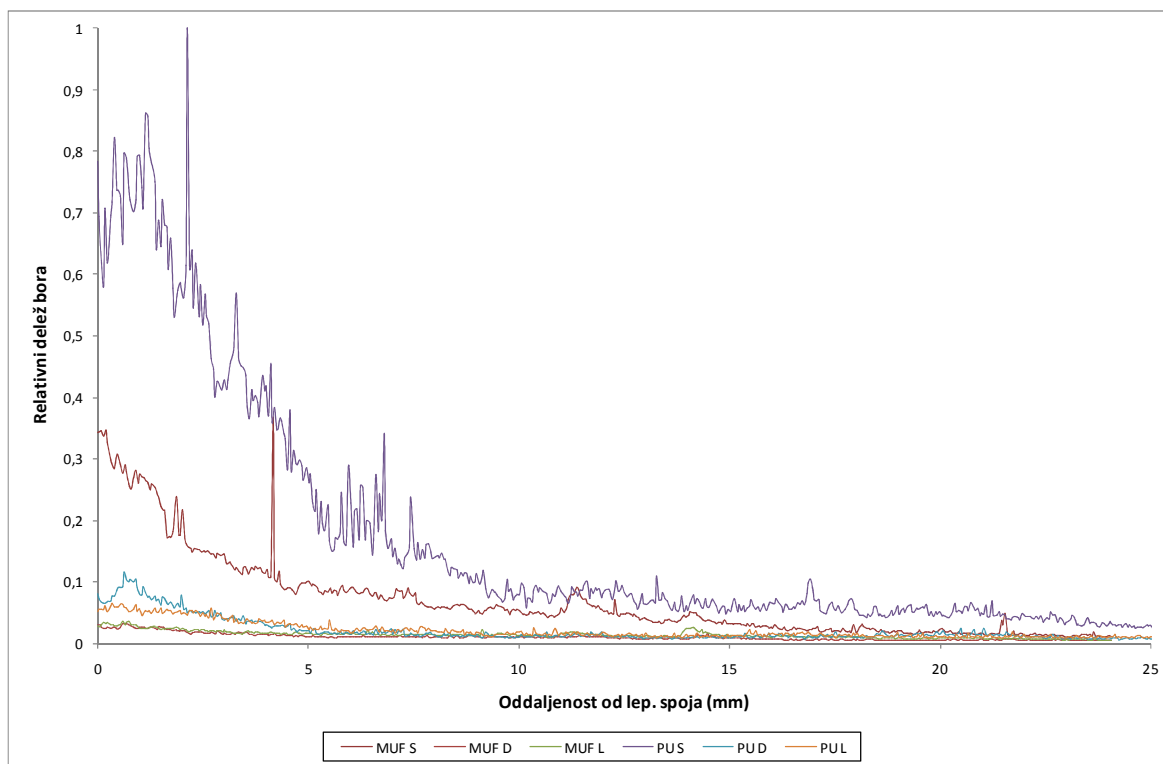


Slika 22: Razporeditev borovih ionov v oddaljenosti od lepilnega spoja za sredinsko in obe stranski ablacijski črti



Slika 23: Vzorec za ICP ablacijo

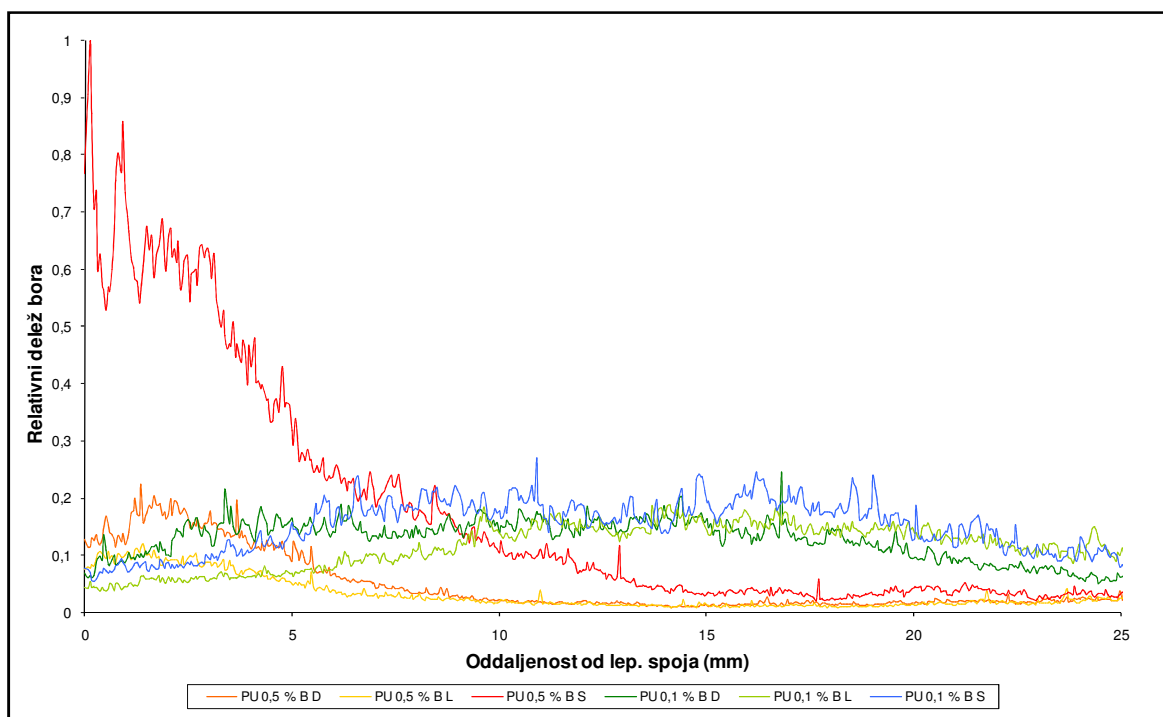
Pri primerjavi med lepiloma MUF in PU ter enaki koncentraciji dodanega bora (0,5 %) je bilo pričakovati, da bistvenih razlik glede porazdelitve bora ne bo. Način porazdelitve borovih učinkovin v odvisnosti od oddaljenosti od lepilnega spoja je zelo podoben, pokazala pa se je precejšnja razlika v intenziteti signala borovih ionov. Tako je maksimalna koncentracija v vseh treh primerih pri PU lepilu višja. Ker je bila količina dodanega bora v lepilo pri obeh enaka, je razlika nekoliko nepričakovana. Takšen rezultat lahko pomeni, da je bor pri vzorcih s PU lepilom drugače razporejen po debelini vzorca. Laserski žarek namreč izpareva les le nekaj mikrometrov v globino kar praktično pomeni, da zbira podatke iz periferije vzorca. V kolikor se je v primeru PU lepila več bora obdržalo na površini kjer so potekale ablacijske črte, kot v primeru MUF lepila, je lahko to vzrok za nastale razlike v maksimalni koncentraciji borovih ionov (slika 24).



Slika 24: Koncentracija borovih ionov po prerezu vzorcev v odvisnosti od uporabljenega lepila. Koncentracija B v lepilnem spoju je 0,5 %.

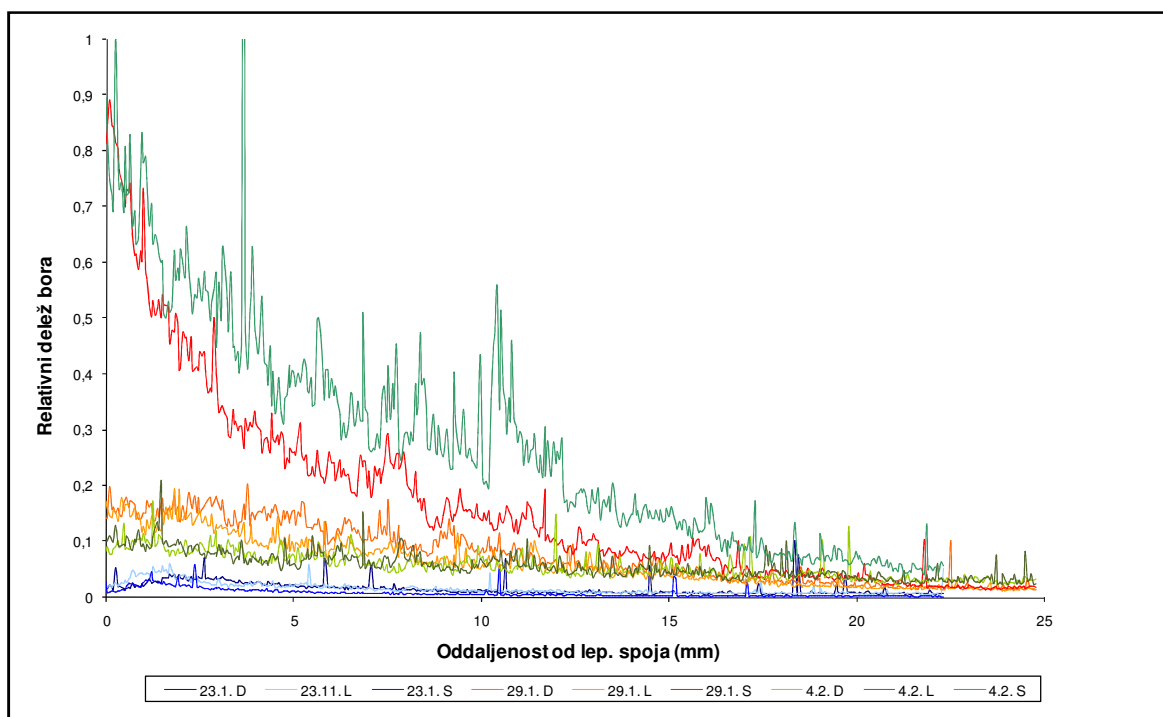
Z namenom osvetliti razliko v koncentraciji in distribuciji bora po prerezu vzorca v primerih različnih koncentracij borovih učinkovin v lepilni mešanici, smo določili koncentracijski gradient borovih učinkovin pri vzorcih zlepljenih s PU lepilom (slika 25). Vzorci so se navlaževali 12 dni, podatki pa so iz drugega merjenja, ko so se vzorci že deloma osušili in je bil bor bolj prerazporejen.

Pri vzorcih z višjo koncentracijo bora v lepilu je dosežena bistveno višja maksimalna koncentracija, borovi ioni pa so v tem primeru manj enakomerno razporejeni po prerezu, kot pri vzorcih zlepljenih s PU lepilom, ki smo mu dodali 0,1 % B. Pri slednji je tudi razmerje med sredino in robovi bolj izenačeno kot pa pri 0,5 % koncentraciji dodanega bora. Razlog za to je pričakovan, saj je znano, da hitrost in intenziteta difuzije narašča s koncentracijsko razliko.



Slika 25: Vpliv koncentracije borovih učinkovin na koncentracijski gradient borovih učinkovin v zlepljenih vzorcih (PU).

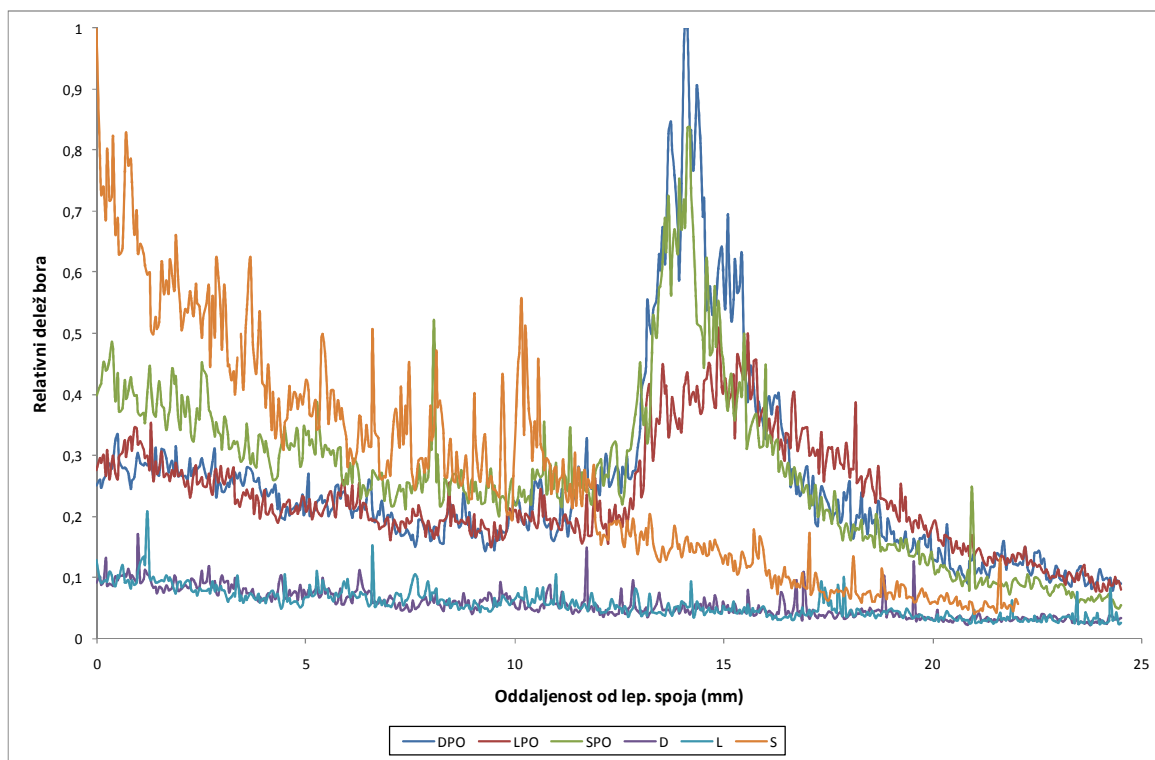
Z namenom pojasniti vpliv časa na difuzijo borovih učinkovin iz lepilnega spoja, smo ICP ablacijo izvedli na vzorcih, ki smo jih navlaževali 0, 6 in 12 dni. Meritev je bila izvedena na vzorcih zlepljenih z MUF lepilom in dodatkom 0,1 % bora. Iz porazdelitve borovih ionov na začetku je razvidno, da je večina borovih učinkovin prisotna v lepilnem spoju, le te pa še niso difundirale iz lepilnega spoja v les. Suho okolje je preprečilo difuzijo borovih učinkovin v les. Po šestdnevnem navlaževanju je že opažena znatna difuzija borovih učinkovin, večina bora pa se nahaja v bližini lepilnega spoja ter v sredini vzorca, kar prikazuje rdeča krivulja. Po 12 dneh je borova kislina prodrla še globlje. Pri tem lahko opazimo, da je koncentracija ob straneh, glede na prejšnje merjenje, nekoliko upadla, saj je manjši delež bora s strani z navlaževanjem prešel proti sredini vzorcev, kar smo opisali že v prejšnjih odstavkih (slika 26).



Slika 26: Prikaz sprememb razporeditve borovih ionov po vzorcu v odvisnosti od časa vlaženja

Pomen vlažnostnega gradienta na distribuciji borovih učinkovin prikazuje tudi slika 27. Zaradi težav s spektrometrom smo ICP ablacijo na vzorcu, ki je bil zlepljen z MUF lepilom in dodatkom 0,1 % bora, izvedli v dveh ločenih terminih. Prvo testiranje je bilo izvedeno takoj po koncu navlaževanja, drugo pa je bilo izvedeno po dveh tednih. V tem času so bili vzorci izpostavljeni sobnim pogojem in so se naravno sušili. Pri grafu je potrebno omeniti, da je bila maksimalna koncentracija obeh merjenj drugačna in da je lahko graf malenkost zavajajoč glede primerjave med deleži maksimalne koncentracije (slika 27).

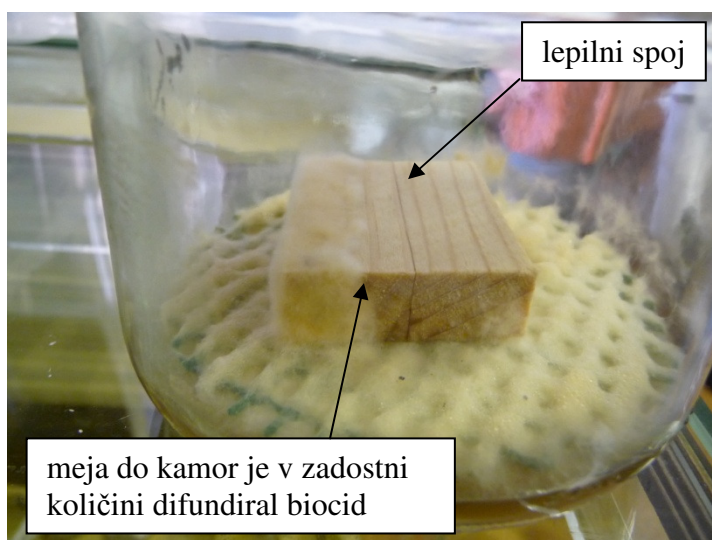
V kolikor ovrednotimo podatke lahko opazimo, da je porazdelitev bora po vzorcu iz prvega (D, L, S) in drugega merjenja (DPO, LPO, SPO) bistveno drugačna. Očitno je, da delež maksimalne koncentracije po drugem merjenju ni najvišji v okolici lepilnega spoja, ampak se je premaknil precej bolj v notranjost lesa. Pri tem se je koncentracija na sredini in ob straneh nekoliko izravnala in razlike niso več tako očitne.



Slika 27: Prikaz porazdelitve borovih učinkovin po vzorcu zlepljenem z MUF lepilom ($c_B = 0,1 \%$) pri prvem (D, L, S) in drugem merjenju (DPO, LPO, SPO)

4.7 ODPORNOST ZLEPLJENEGA LESA NA GLIVE RAZKROJEVALKE

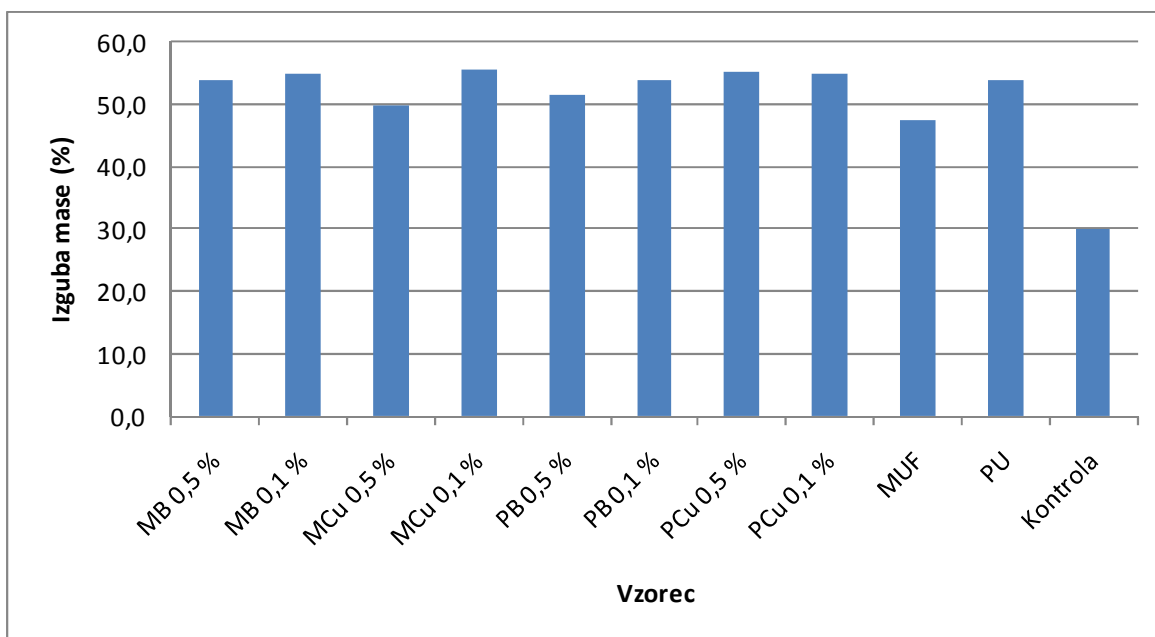
Za lažje razumevanje rezultatov je potrebno omeniti, da so se kontrolni vzorci dimenzijsko razlikovali od tistih, ki so bili zlepljeni z lepilnimi mešanici in so glede na slednje imeli manjšo specifično površino. Pri vseh kontrolnih vzorcih je bila izguba mase višja od 20 % kar pomeni, da so bile glive vitalne in so les dobro razkrajale. Najvišjo izgubo mase kontrolnih vzorcev je povzročila navadna tramovka (Gt), sledi ji siva hišna goba (Sl), najmanj destruktivna pa je bila bela hišna goba (Pv). V kolikor pa si ogledamo rezultate zlepljenih vzorcev lahko ugotovimo, da je najvišjo izgubo mase zlepljenih vzorcev, brez dodanega biocida v lepilni spoj, povzročila siva hišna goba, sledi ji navadna tramovka, najmanj mase pa so po pričakovanjih izgubili vzorci izpostavljeni beli hišni gobi. Med 16-tedensko izpostavitvijo se je pri določenih vzorcih zelo nazorno pokazalo, do kod je prehajal biocid iz lepilnega spoja, saj na tistem delu gliva vzorca ni prerasla (slika 28). Omenjeni vzorci so na koncu izgubili najmanj začetne mase.



Slika 28: Prerast micelija glive, ki nazorno prikazuje do kam je iz lepilnega spoja difundiral biocid

- Siva hišna goba

Kako nevarna in destruktivna je siva hišna goba pričajo podatki na sliki 29. Najbolj opazna razlika je med kontrolnimi in ostalimi zlepljenimi vzorci. Izguba mase pri kontrolnih vzorcih je bistveno nižja (enako se je ponovilo pri vseh ostalih glivah). Vzrok za to razliko lahko pripišemo dimenzijam vzorcev. Površina vzorcev namreč bistveno vpliva na razkroj, ta pa je bila v primeru lepljenih vzorcev večja. Izguba mase pri vzorcih, ki so bili zlepljeni z lepilnimi mešanicami in so vsebovale biocide se med sabo ne razlikujejo za več kot nekaj odstotkov, skoraj vse pa presegajo vrednost 50 %. Takšen rezultat gre delno pripisati nestandardnim dimenzijam vzorcev. Glavni vzrok pa je nizka dodana koncentracija določenega biocida. V kolikor bi količino le-teh povišali, bi tudi odpornost vzorcev narasla.



Slika 29: Izguba mase vzorcev po 16 tedenski izpostavitvi sivi hišni gobi

Razlika med omenjenimi vzorci je tudi v vlažnosti. Vlažnost vzorcev, ki so vsebovali biocide je nekoliko višja, kar bi lahko pripisali kristalom (dodatek biocida), ki so se odložili v celični steni. Zaradi nizkih koncentracij biocidov bistvenih razlik med vzorci z različnima koncentracijama biocidov ni zaznati (preglednica 11).

Preglednica 11: Vlažnost vzorcev in izguba mase po izpostavitvi sivi hišni gobi

SL	Vlažnost (%)	Izguba mase (%)
MB 0,5 %	65,0	53,8
MB 0,1 %	70,7	55,0
MCu 0,5 %	66,0	49,8
MCu 0,1 %	70,0	55,5
PB 0,5 %	64,7	51,7
PB 0,1 %	61,7	53,9
PCu 0,5 %	68,9	55,3
PCu 0,1 %	72,0	54,9
MUF	65,1	47,6
PU	62,2	53,9
Kontrola	49,9	29,9

- Navadna tramovka

Izguba mase vzorcev, ki so bili izpostavljeni navadni tramovki, so nekoliko nižje kot so bile zaznane pri sivi hišni gobi. Pri omenjeni glivi so bile razlike med posameznimi »učinkovitimi« in »manj učinkovitimi« vzorci največje. To razliko dobro prikažeta vzorca na sliki 30. Desni vzorec je popolnoma razkrojen, medtem ko lahko pri levem vzorcu opazimo kako globoko iz lepilnega spoja v les je difundiral biocid (temnejši odtenek). Omeniti je potrebno, da je bilo tako dobro zaščitene vzorcev le peščica. Razlika med kontrolnimi vzorci in vzorci zlepljenimi z lepilnimi mešanicami so v primerjavi s sivo hišno gobo manjše.

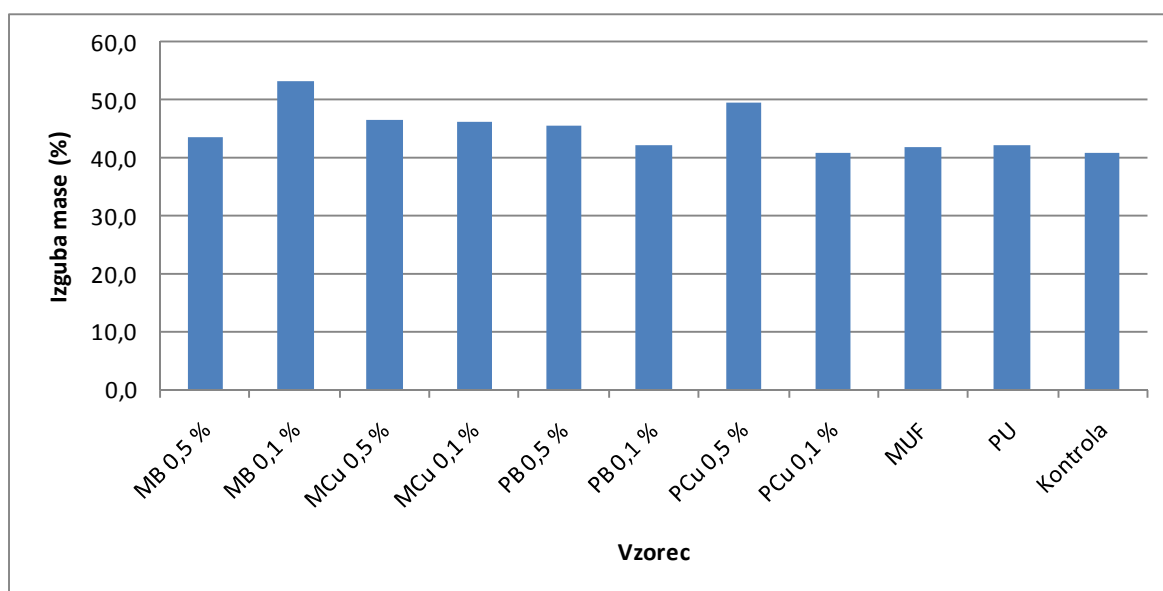


Slika 30: Vzorca z najmanjšo (levo) in največjo izgubo mase (desno) po izpostavitvi navadni tramovki

Zaznana je bila bistveno višja vlažnost vzorcev, ki so bili izpostavljeni navadni tramovki. Podobno kot v primeru sive hišne gobe se ponovi višja vlažnost vzorcev v primeru lepilnih mešanic z dodanimi biocidi (preglednica 12). Ker je izguba mase v primeru zlepljenih vzorcev precejšnja (nad 40 %) lahko sklepamo, da je koncentracija dodanega biocida prenizka za učinkovito zaščito vzorcev (slika 31). Na prenizko koncentracijo biocidov lahko sklepamo tudi iz podatkov, da je izguba mase pri vzorcih, ki jim je bil v lepilo dodan biocid, višja od tistih pri vzorcih zlepljenimi z lepilom brez dodatkov. Očitno so bakrove in borove učinkovine v nižjih koncentracijah celo pospešile razkrojne procese.

Preglednica 12: Vlažnosti vzorcev in izguba mase po izpostavitvi navadni tramovki

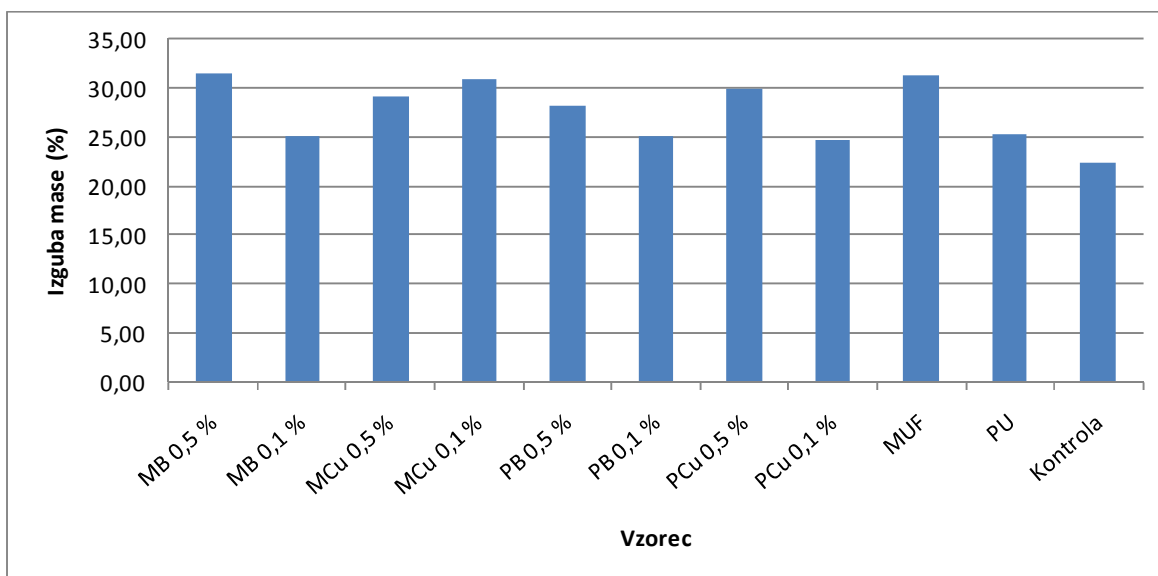
GT	Vlažnost (%)	Izguba mase (%)
MB 0,5 %	188,1	43,7
MB 0,1 %	208,4	53,3
MCu 0,5 %	180,7	46,5
MCu 0,1 %	217,5	46,3
PB 0,5 %	160,9	45,6
PB 0,1 %	222,6	42,1
PCu 0,5 %	212,3	49,8
PCu 0,1 %	188,2	40,7
MUF	206,7	42,0
PU	178,2	42,3
Kontrola	55,8	40,8



Slika 31: Izguba mase vzorcev po 16 tedenski izpostavitvi navadni tramovki

- Bela hišna goba

Od vseh treh primerov izbranih gliv je izguba mase pri beli hišni gobi najnižja. Prav tako je razlika med kontrolnimi in zlepljenimi vzorci najmanjša. Podobno, kot smo opazili pri vzorcih izpostavljenih ostalima dvema lesnima glivama, tudi za belo hišno gobo velja zaključek, da je koncentracija dodanih biocidov v lepilu prenizka za učinkovito zaščito. Za zadostno zaščito bi morala biti izguba mase nižja od 3 % (slika 32).



Slika 32: Izguba mase vzorcev po izpostavitvi beli hišni gobi

Za razliko od ostalih dveh gob, je vlažnost vzorcev po izpostavitvi beli hišni gobi višja pri vzorcih zlepljenih z lepiloma brez dodanih biocidov, kot pri vzorcih zlepljenih zgolj z MUF in PU lepiloma (preglednica 13).

Preglednica 13: Vlažnosti vzorcev in izguba mase po izpostavitvi beli hišni gobi

PV	Vlažnost (%)	Izguba mase (%)
MB 0,5 %	69,94	31,59
MB 0,1 %	58,75	25,11
MCu 0,5 %	70,96	29,17
MCu 0,1 %	83,52	30,83
PB 0,5 %	92,72	28,20
PB 0,1 %	72,61	25,08
PCu 0,5 %	77,78	30,02
PCu 0,1 %	74,55	24,68
MUF	83,82	31,29
PU	98,03	25,30
Kontrola	57,77	22,27

Na sliki 33 lahko opazimo povišano vlažnost na območju do koder je potencialno difundiral biocid.



Slika 33: Prikaz zvišane vlažnosti v okolici lepilnega spoja pri vzorcu izpostavljenem beli hišni gobi, ki je bil zlepljen z lepilno mešanico in je vsebovala biocid.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

Borove in bakrove učinkovine smo dodali v izbrane lepilne mešanice z namenom, da bi izboljšali odpornost lepljenega lesa proti glivam razkrojevalkam. Pri je bilo pomembno vprašanje ali dodatek anorganskih biocidnih učinkovin vpliva na mehanske lastnosti lepilnega spoja.

Z dielektrično analizo smo med stiskanjem spremljali utrjevanje lepilnih spojev za vsako lepilno mešanico posebej. V primeru kombinacij lepilnih mešanic z MUF lepilom smo ugotovili, da je začetna hitrost utrjevanja hitrejša pri kombinacijah z dodanimi biocidi. Najhitrejše utrjevanje je bilo pri obeh kombinacijah z dodano borovo kislino. Razlog za to je verjetno v spremembi vrednosti pH ob dodatku kemikalij. MUF lepila namreč hitreje utrjujejo v kislem območju. Z dodatkom borove kisline se je namreč pH lepila pomaknil še bolj v kislno območje, zato je reakcija potekala hitreje. Končne dielektrične lastnosti vseh lepilnih mešanic se med sabo niso bistveno razlikovale. Do podobnih zaključkov smo prišli tudi pri spremljanju dielektričnih lastnosti lepilnih mešanic na osnovi PU lepila. V začetni fazi hitreje utrjujejo lepilne mešanice z dodanimi biocidi. Le-te ravno tako hitreje dosežejo končno utrjenost kot PU lepilo brez dodatkov. Hitrejšo utrjevanje lahko pripišemo minimalnemu dodatku vlage, ki se nahaja v kristalnih oziroma praškastih oblikah obeh dodanih biocidov.

Z reometrom smo ugotavljali reološke lastnosti lepilnih mešanic le pri lepilnih mešanicah, ki smo jim dodali 0,5 % bora oziroma bakra. Spremljali smo viskoznost ter elastični in viskozni modul. Končna viskoznost lepilnih mešanic brez dodanega biocida je bila v obeh primerih višja, medtem ko je bila začetna viskoznost pri lepilnih mešanicah z dodatki zaradi večjega deleža suhe snovi višja. Prav tako je bil končni elastični modul (G') v primeru PU in MUF lepila brez kemikalij višji, na začetku utrjevanja pa je bil le-ta nižji. Končne vrednosti viskoznega modula (G'') se med sabo niso bistveno razlikovale oziroma so bile pri lepilnih mešanicah brez biocidov nekoliko nižje. Vrednosti elastičnega modula so bile višje od viskoznega kar pomeni, da je elastična komponenta v lepilnih mešanicah večja. Glede na dobljene rezultate lahko sklepamo, da reološke lastnosti lepilnih mešanic,

ki imajo dodane kemikalije, ne dosegajo bistveno slabših rezultatov v primerjavi z MUF in PU lepilom brez dodanih aktivnih učinkovin.

S strižnim testom smo ugotavljali vpliv dodanih biocidov na trdnostne lastnosti lepilnih spojev. Najvišje vrednosti so bile ugotovljene pri preskušancih zlepljenih z MUF lepilnimi mešanici. Najboljše mehanske lastnosti smo določili pri preskušancih zlepljenih s »čistim« MUF lepilom, sledili so preskušanci zlepljeni z lepilom MUF, ki smo mu dodali 0,5 % bakra oziroma bora. V primeru lesa zlepljenega s PU lepilnimi mešanici so bile najvišje vrednosti dosežene pri lepilnih mešanicah z dodanimi biocidi. V vseh primerih je prevladoval lom po lesu. Povzamemo lahko, da dodatek biocidov v lepilno mešanico ni poslabšal strižne trdnosti lepilnega spoja.

Pri delaminacijskem testu so MUF lepilne mešanice izkazale odlične lastnosti, saj ni bilo zaznati delaminacije lepilnega spoja. Pri PU lepilnih mešanicah je bil najvišji odstotek delaminacije ugotovljen pri preskušancih zlepljenih s »čistim« PU lepilom (manj kot 10 %), pri ostalih preskušancih, kjer smo PU lepilnim mešanicam dodali biocide, pa delež delaminiranih spojev ni presegel 5,1 %. Tako rezultati strižnega testa, kot testa delaminacije povsem sovpadajo z meritvami DEA.

Med vizualnim spremljanjem prodiranja bora in bakra smo ugotovili, da je najhitreje in najintenzivneje prodiral bor pri 0,5 % koncentraciji. Izkazalo se je, da lepilo nima bistvenega vpliva na hitrost difuzije. Po drugi strani difuzije bakrovih učinkovin iz lepilnega spoja ni bilo zaznati. Za bakrove učinkovine je znano, da v določeni meri reagirajo z lesom, kar upočasnjuje njihovo difuzijo (Humar s sod., 2003). Glede na to, da je prišlo tudi do barvne spremembe lepilnega spoja, so očitno bakrove učinkovine reagirale tudi z lepilno mešanico, kar je še dodatno onemogočilo njihovo difuzijo. Med testom smo opazili pomembno vlogo letnic pri difundiranju saj se je izkazalo, da le-te predstavljajo določeno bariero.

Med ICP ablacijo, ki smo jo izvedli samo na vzorcih zlepljenih z MUF ter PU lepilom in dodanim borom, smo dobili natančen vpogled v difuzijo omenjenega elementa. Ugotovljen je bil precejšen vpliv navlaževanja vzorcev pri distribuciji bora. Takoj po

končanem navlaževanju je bil največji delež bora skoncentriran v neposredni bližini lepilnega spoja ter na sredini vzorca. Koncentracija z oddaljenostjo od lepilnega spoja strmo upada. Ugotovljeno je bilo, da se borove učinkovine sčasoma v vzorcu prerazporedijo in je koncentracija po vzorcu enakomernejša. Pomembno vlogo je odigrala difuzija vlage med sušenjem vzorcev. Ko so se vzorci pričeli sušiti, so molekule vode pričele potovati proti periferijam vzorca. Z vodo so difundirali tudi ioni bora, ki so se v tem času prerazporedili po vzorcu. O primerljivi difuziji poročata tudi Dirol in Mouraa (1996), ki sta spremljala difuzijo izbranih aktivnih učinkovin skozi lepilne spoje.

S testom izpostavitve vzorcev glivam smo prišli do ugotovitve, da koncentracija borovih in bakrovih aktivnih učinkovin ni zadostna, da bi preprečila okužbo z glivami. Vsi vzorci, ki so v lepilnem spoju vsebovali biocid, so izgubili več kot 25 % prvotne mase. Največjo izgubo mase smo zasledili pri sivi hišni gobi (nad 50 %), najmanjšo pa pri beli hišni gobi. Po izpostavitvi vzorcev glivam smo opazili povišano vlažnost vzorcev zlepljenih z lepilnimi mešanicami, ki jim je bil dodan biocid. Vzrok za to je najverjetneje v dodatku le-tega. Kot navaja Mangel (2000), so med kristali biocida, odloženimi v celični steni številne pore v katerih se pri vlažnostih nad 90 % kondenzira kapilarna voda.

- SKLEPI

Z dielektrično analizo smo ugotovili, da je bila začetna hitrost utrjevanja lepilnih mešanic višja pri tistih z dodanim biocidom. Končne vrednosti se med sabo bistveno niso razlikovale.

Reološke lastnosti lepilnih mešanic so se med sabo najbolj razlikovale v viskoznosti. Ta je bila v končni fazi višja pri lepilnih mešanicah brez dodanih biocidov. Na osnovi meritev elastičnega in viskoznega modula lahko sklenemo, da dodajanje biocidov ni bistveno vplivalo na utrjevanje lepilnih mešanic.

Dodatek biocida lepilni mešanici je malenkost poslabšal strižno trdnost lepilnega spoja v primeru MUF lepil, pri PU lepilnih mešanicah pa je dodatek biocida strižno trdnost le-tega nekoliko izboljšal.

Delaminacija v primeru MUF lepilnih mešanic ni bila zaznana, pri PU lepilnih mešanicah pa je bil delež delaminiranih spojev nizek (pod 10 %).

Z vizualnim spremljanjem prodiranja bora in bakra smo ugotovili, da je v les najhitreje prodiral bor pri 0,5 % koncentraciji. Lepilo ni vplivalo na difundiranje bora, prodiranje bakra pa ni bilo zaznati.

Difundiranje bora je bilo v veliki meri odvisno od navlaževanja vzorcev, kar se je pokazalo tako na intenziteti, globini in hitrosti difundiranja. Borove učinkovine so se sčasoma po vzorcu prerazporedile, zato je bila koncentracija enakomernejša.

Koncentracija borovih in bakrovih učinkovin v lepilnem spoju ni bila zadostna, da bi preprečila razkroj z glivami.

6 POVZETEK

Les se s svojimi dobrimi lastnostmi uvršča med najbolj zaželeno gradiva. Zaradi svoje strukture, dimenzij in ekonomskih vidikov pa je lesene elemente primerno spajati z lepili, da dosežemo lepljene elemente večjih dimenzij. Lepljeni elementi morajo imeti podobne ali boljše mehanske lastnosti kot masiven les. Ker pa les pod določenimi vremenskimi pogoji ni trajen material, mu lahko podaljšamo življenjsko dobo z dodanimi biocidi, ki izboljšajo njegovo odpornost proti škodljivcem. Ena od možnosti zaščite lepljenega lesa je dodajanje biocida v lepilo, ki med in po lepljenju difundira globlje v strukturo lesa.

Pri raziskavi smo uporabili lepili, ki se uporabljata za lepljenje lesenih gradbenih konstrukcij in nosilnih elementov: melamin-urea-formaldehidno (MUF) in poliuretansko (PU) lepilo. Za MUF lepilo je značilno, da hitreje in bolje utrjuje v kislem pH območju, PU lepilo pa za zamreženje potrebuje vodne molekule oziroma prisotnost vlage. Kot biocid, ki je bil dodan v lepilo, smo izbrali borovo kislino in bakrov(II) hidroksid-karbonat. Dodali smo 0,5 in 0,1 % bora ali bakra.

Lepljence smo izdelali iz smrekovega lesa (*Picea abies*) iz katerih smo po lepljenju in kondicioniranju izžagali preskušance za strižni ter delaminacijski test, vizualno določanje prodiranja borovih ionov, ICP ablacijo in test odpornosti vzorcev proti glivam razkrojevalkam. Med stiskanjem lepljencev smo z dielektrično analizo spremljali utrjevanje lepilnih spojev vseh lepilnih mešanic in z reometrom naknadno preskusili še reološke lastnosti obeh lepil v kombinaciji z dodano 0,5 % koncentracijo bora. Mehanske lastnosti lepilnih spojev smo preskušali s strižnim testom in testom delaminacije. Kako globoko v strukturo lesa prodreta oba uporabljena elementa (bor in baker), smo najprej določili vizualno s pomočjo reagentov in barvnih reakcij. Za podrobnejši vpogled v prodiranje bora pa smo zatem uporabili ICP ablacijo, ki je natančno prikazala količino bora po prerezu vzorca v oddaljenosti od lepilnega spoja. Kako uspešno omenjena elementa s prodiranjem iz lepilnega spoja v strukturo lesa zaščitita les, smo preverili s testom izpostavitve vzorcev glivam. Vzorce smo izpostavili sivi ter beli hišni gobi in navadni tramovki.

Z rezultati DEA analize smo ugotovili, da lepilne mešanice, ki imajo dodane biocide, hitreje utrjujejo v začetni fazi, končna utrjenost lepil pa se med sabo bistveno ne razlikuje.

Reološke lastnosti, kot sta elastični in viskozni modul, lepil brez dodatkov, niso bistveno boljše od tisti z dodatki. V primeru strižnega modula so povsem izenačene ali celo nekoliko slabše. Končna viskoznost je v primeru lepil brez biocidov višja.

Delaminacija pri preskušancih zlepljenih z različnimi kombinacijami MUF lepil ni bilo zaznati, pri uporabi PU lepila pa je bil največji odstotek delaminacije (10 %) izmerjen pri preskušancih zlepljenih s čistim PU lepilom. Dodatek biocidov v lepilno mešanico PU je celo zmanjšal delež delaminiranih spojev pri smrekovini, ki je bila zlepljena s PU lepilom.

Vrednosti strižnega modula so bile najvišje pri preskušancih, zlepljenih z lepilnimi mešanicami z MUF lepilom. Najvišje vrednosti smo izmerili pri preskušancih pripravljenih z MUF lepilom brez dodatkov. Malenkost slabši modul pa smo izmerili pri preskušancih z MUF lepilno mešanico v katero je bilo dodano 0,5 % bora oziroma bakra. Pri kombinacijah s PU lepilom smo najnižji strižni modul ugotovili pri lesu zlepljenim s čistim PU lepilom. V vseh primerih je prevladoval lom po lesu, vse kombinacije pa so presegle strižno trdnost 7 kN.

Z vizualnim spremljanjem prodiranja borovih ionov se je izkazalo, da najintenzivneje difundira bor pri 0,5 % koncentraciji, po drugi strani pa nismo zaznali, da bi iz lepilnega spoja difundirale bakrove učinkovine. Zaznan je bil učinek letnice pri uspešnosti prodiranja borovih ionov.

Z ICP ablacijo smo potrdili pomemben učinek navlaževanja vzorcev pri difundiranju bora. Ugotovljeno je bilo, da je najvišja koncentracija bora v neposredni bližini lepilnega spoja nato pa z oddaljenostjo strmo upada. Bor se s sušenjem in izravnavanjem vlage po lesu prerazporedi in je njegova distribucija po prerezu vzorca enakomernejša. Razlike v difuziji v odvisnosti od lepila so bile v smislu višje zaznane koncentracije bora pri PU lepilu.

S testom izpostavitve vzorcev glivam smo ugotovili, da bor in baker v dodanih koncentracijah nezadostno zaščitata les, kar predstavlja nov izziv za ugotavljanje potrebne količine biocida za učinkovito zaščito lesa pred glivnim razkrojem.

VIRI

Advantageaustria, KLH massivholz GMBH, L. 2009.

Akzo Nobel. 2007. Melamine-urea adhesive 1247 hardener 2526: 8 str.

Bayer Material Science – Purbond. 2006. Adhesives for modern timber construction. Predstavitvena brošura.

Blass H. J., Fellmoser P. 2004. Design of Solid Wood Panels with Cross Layers. V: Proceedings of the 8th World Conference of timber Engineering, WCTE 2004, June 14-17, 2004, Lahti, Finland: 543-548

Brus R. 2005. Dendrologija za gozdarje. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za gozdarstvo in obnovljive vire: 408 str.

Čufar K. 2002. Anatomija lesa, nerecenzirano študijsko gradivo za leto 2002-2003. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 120 str.

Čufar K. 2008. Lastnosti izbranih lesnih vrst za gradnjo. V: Gradnja z lesom – Izziv in priložnost za Slovenijo. Kitek Kuzman M. (ur.). Ljubljana: 74-77

Dinwoodie J. 2000. Timber: Its nature and behaviour. E & FN Spon, London, 257 str.

Dirol D., Mouras S. 1996. Remedial treatments of glulam = Diffusion of active ingredients through glue lines from solid wood diffusable preservatives. 27th annual meeting Guadeloupe – France: 15 str.

Dujič B. 2009. Konstrukcije iz križno lepljenih lesenih panelov – nova pot sodobnega gradbeništva. Les, 60, 11-12: 415-422

- Dujič B., Žarnić R., 2008. Vrednotenje potresne odpornosti lesene gradnje. V: Gradnja z lesom – Izziv in priložnost za Slovenijo. Kitek Kuzman M. (ur.). Ljubljana, 176-180
- Dunky M. 2002. Chemistry of adhesives. Cost Action E13-WG1. Report on the state of the art: 3-30
- Frihart C. R. 2004. The challenge of bonding treated wood. V: International conference on environmentally-compatible forest products, September 22-24, 2004, Oporto, Portugal: 351-356
- Humar M., Pohleven, F., Šentjerc M., Veber M., Razpotnik P., Pogni R., Petrič M., 2003. Performance of waterborne Cu(II) octanoate/ethanolamine wood preservatives. *Holzforschung*, 57, 2: 127-134
- Humar M. 2006. Skripta za predmet »Zaščita lesa«, š.l. 2006/2007. Ljubljana
- Humar M. 2008a. Tramovka – najbolj kozmopolitanska lesna gliva. *Les*, 60, 4: 159
- Humar M. 2008b. Bela hišna goba – gliva, ki rakraja tudi zaščiten les. *Les*, 60, 2: 77
- Humar M. 2008c. Zaščita lesa – kam gremo?. V: Gradnja z lesom – Izziv in priložnost za Slovenijo. Kitek Kuzman M. (ur.). Ljubljana: 102-107
- Kervina-Hamović L. 1989. Patologija lesa. Lesna entomologija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 173 str.
- Kitek Kuzman M. 2008. Gradnja z lesom – Izziv in priložnost za Slovenijo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 113
- Kitek Kuzman M., Vratuša S. 2008. Lesene lepljene lastnosti v arhitekturi. V: Gradnja z lesom – Izziv in priložnost za Slovenijo. Kitek Kuzman M. (ur.). Ljubljana: 144-151

KLH lepljene plošče – dostopno na:

<http://advantageaustria.org/awomarktplatz/downloadFrontendFEImage.do%3FselectedId%3D16512%26actionImage%3Dfebild1&>

KLH Massivholz GmbH. 2006. Križno lepljen les – dostopno na:

<http://www.klh.m2online.at>

KLH Massivholz GmbH. 2007. Statika, slovenska verzija.

KLH Massivholz GmbH. 2006. European Technical Approval – ETA-06/0138

Kukanja D., Krajnc M. 2001. Reološke lastnosti akrilatno-poliuretanskih hibridnih disperzij. *Materiali in tehnologije*, 36, 1-2: 81-84

Lesar B., Humar M., Oven P. 2009. Dejavniki naravne odpornosti lesa in njegova trajnost. *Les*, 60, 11-12: 408-414

Lopatič J. 2008. Konstrukcijski sistemi naprednih lesenih konstrukcij. V: *Gradnja z lesom – Izziv in priložnost za Slovenijo*. Kitek Kuzman M. (ur.). Ljubljana: 132-137

Mangel A. 2000. Identifying physical and chemical phenomena with gravimetric water sorption analysis. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 62: 529-537

Morrell J.J., Sexton C. M., Preston A. F. 1990. Effect of moisture content of Douglas-fir heartwood on longitudinal diffusion of boron from fused borate rods. *Forest products journal*, 40, 4: 37-40

Özçifçi A. 2006. Effects of boron compounds on the bonding strenght of phenol-formaldehyde and melamine-formaldehyde adhesives to impregnated wood materials. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 20, 10: 1148-1153

- Panshin A., De Zeeuw C. 1980. Textbook of Wood Technology, 4. izd. McGraw-Hill, New York: 722 str.
- Pohleven F. 2008a. Pomen rabe in predelave lesa za blaženje klimatskih sprememb. Les, 60, 3: 105-106
- Pohleven F. 2008b. Konstrukcijska zaščita lesa pred škodljivci. V: Gradnja z lesom – Izziv in priložnost za Slovenijo. Kitek Kuzman M. (ur.). Ljubljana: 96-100
- Pohleven F. 2008c. Siva hišna goba ali hišni lesomor (*Serpula lacrymans*). Les, 60, 5: 214
- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci, Nova proizvodnja, 3: 94-97
- Pohleven F., Resnik J., Kobe A. 1998. Eradication of wood decay fungi by means of radio frequency. IRG/WP/98-10292
- Resnik J. 1989. Lepila in lepljenje lesa. Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo, Ljubljana: 103 str.
- SIST EN 350-1. Durability of wood and wood based products; natural durability of solid wood; part 1. 1994: 20 str.
- SIST EN 391. Glued laminated timber- Delamination test of glue lines. 1995: 8 str.
- SIST EN 392. Glued laminated timber – Shear test of glue lines. 1995: 10 str.
- Suttie E., Englund F. 2008. Market Challenges – Outcome of a questionnaire, Bruselj, COST e37: 21 str.
- Ščernjavič D. 2008. Lepljen les za konstrukcijske namene, Diplomsko delo. Ljubljana: 97 str.

Šernek M. 2008. Raziskovalna oprema za dielektrično analizo. Les, 60, 6: 250

Šernek M., Kutnar A. 2009. Aminoplastična lepila. Les, 61, 2: 47-53

Štrus K., Dujič B. 2008. Križno lepljeni leseni paneli – KLH inovativnost v sodobnem gradbeništvu, zbornik 30. Zborovanja gradbenih konstruktorjev Slovenije, Bled, oktober 2008: 133-144

TA Instruments. Rheology solutions – monitoring the cure of adhesives. 1 str

Vick C. B., De Groot R. C., Youngquist J. 1990. Compatibility of nonacidic waterborne preservatives with phenol-formaldehyde adhesive, Forest Prod. J., 40, 2: 16-22

Weissenfeld O., König H. 2001. Holzschutz ohne Gift. Okobuch Verlag. Staufen bei Freiburg: 94 str.

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorju, doc. dr. Mihu Humarju ter somentorju, izr. prof. dr. Milanu Šerneku za pomoč in usmerjanje pri eksperimentih in pisanju diplomske naloge.

Hvala recenzentu, prof. dr. Francu Pohlevnu za strokovno recenzijo diplomskega dela.

Zahvaljujem se Boštjanu Lesarju in Mirku Karižu za pomoč pri izvajanju poskusov, iskanju virov ter nasvete. Zahvala tudi tehničnemu sodelavcu Janiju Renku za pomoč pri pripravi materiala za poskuse.

Zahvaljujem se tudi vsem ostalim zaposlenim na Oddelku za lesarstvo, ki so mi v času študija in izdelave diplomske naloge tako ali drugače pomagali.

V veliki meri pa se zahvaljujem družini in puncu Valentini za vso podporo v času mojega študija.

