

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Mojca ŽLAHTIČ

**VPLIV KONDICIONIRANJA NA VEZAVO
BAKER-ETANOLAMINSKIH ZAŠČITNIH SREDSTEV**

DIPLOMSKI PROJEKT
Univerzitetni študij – 1. stopnja

**INFLUENCE OF CONDITIONING ON FIXATION
OF COPPER-ETHANOLAMINE PRESERVATIVES**

B. Sc. THESIS
Academic Study Programme

Ljubljana, 2011

Diplomski projekt je zaključek univerzitetnega študija lesarstva – 1. stopnja. Opravljen je bil v Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa, Oddelka za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka je za mentorja diplomskega projekta imenoval prof. dr. Miho Humarja, za recenzenta pa prof. dr. Marka Petriča.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisana se strinjam z objavo svojega diplomskega projekta na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je projekt, ki sem ga oddala v elektronski obliki, identičen tiskani verziji.

Mojca Žlahtič

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Du1
DK UDK 630*841
KG les/zaščita/baker-etanolaminski pripravki/vezava/izpiranje
AV ŽLAHTIČ, Mojca
SA HUMAR, Miha (mentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2011
IN VPLIV KONDICIONIRANJA NA VEZAVO BAKER-ETANOLAMINSKIH
ZAŠČITNIH SREDSTEV
TD Diplomski projekt (univerzitetni študij – 1. stopnja)
OP VII, 39 str., 6 pregl., 13 sl., 42 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Les na prostem je izpostavljen različnim dejavnikom razgradnje, ki so v naravi dobrodošli, v gospodarske namene pa navadno nezaželeni. Baker-etanolaminski pripravki so trenutno najpomembnejša skupina zaščitnih sredstev za zaščito lesa v III. in IV. razredu izpostavitve. Ti pripravki se praviloma dobro vežejo v les, v posameznih primerih pa je opaziti poslabšano vezavo. Le-to pripisujemo neustreznemu kondicioniranju impregniranega lesa. Smrekove vzorce dimenzij $(1,5 \times 2,5 \times 5,0) \text{ cm}^3$ (SIST EN 113, 2006) smo impregnirali s komercialnim pripravkom Silvanolinom, 2 različnih koncentracij: 0,25 % Cu in 0,125 % Cu. Preizkušance smo impregnirali v vakuumsko-tlačni komori Kambič. Po končani impregnaciji smo iz dobljenih podatkov izračunali mokri navzem z gravimetrično metodo in vzorce izpostavili različnim režimom sušenja. Za vsak režim (10 režimov) smo uporabili po 6 vzorcev. Po končanem kondicioniranju je sledilo izpiranje, ki je potekalo v skladu z modificirano standardno laboratorijsko metodo SIST ENV 1250-2. Delež izpranih učinkovin je bil določen po 1. dnevu in po koncu izpiranja iz izpirkov, ki smo jih shranjevali v ta namen. Izpirke smo analizirali z rentgensko fluorescenčno spektroskopijo (XRF, Oxford instruments) in atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS VARIAN SPECTRA AA DUO FS240). Ugotovili smo, da povišana temperatura in visoka relativna vlažnost med kondicioniranjem negativno vplivata na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov. V kolikor želimo zagotoviti ustrezno vezavo omenjenih zaščitnih sredstev v les, je najbolje, da jih po končani impregnaciji izpostavimo zmernemu sušenju na prostem, pri čemer ne smemo izpostavljati zaščitnega lesa previsokim temperaturam in spreminjajočim se vremenskim pogojem.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Du1
DC UDC 630*841
CX wood/preservation/copper-ethanolamine preservatives/fixation/leaching
AU ŽLAHTIČ, Mojca
AA HUMAR, Miha (supervisor)/PETRIČ, Marko (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2011
TI INFLUENCE OF CONDITIONING ON FIXATION OF COPPER- ETHANOLAMINE PRESERVATIVES
DT B. Sc. Thesis (Academic Study Programme)
NO VII, 39 p., 6 tab., 13 fig., 42 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Wood in outdoor applications is susceptible to decay and degradation caused by various factors, and although this process might be important in carbon cycle, it is much less desirable phenomenon when wood is used in commercial applications. Copper-ethanolamine based wood preservatives are currently the most important group of preservatives for protection of wood in use classes III and IV. Fixation of these wood preservatives is generally good, although in some cases a decreased fixation can be noticeable. The main reason for this occurrence is presumably unsuitable conditioning of impregnated wood. In the research, spruce wood specimens with dimensions $(1.5 \times 2.5 \times 5.0) \text{ cm}^3$ (EN 113, 2006) were impregnated with the Silvanolin commercial solution of 2 different concentrations (0.25 % Cu and 0.125 % Cu). Impregnation of the specimens was performed in a vacuum-pressure chamber, and afterwards retention was determined gravimetrically. After the impregnation, the specimens were exposed to 10 different drying procedures. For each drying procedure 6 specimens were used. Afterwards, the specimens were leached according to the modified standard method ENV 1250-2. After the first and the last day of leaching, the amount of ingredients in leachates was analyzed with X-ray fluorescence spectroscopy (XRF, Oxford instruments) and atomic absorption spectroscopy (AAS VARIAN SPECTRA AA DUO FS240). The results showed that increased temperatures and high relative humidity during conditioning negatively influenced the fixation of copper-ethanolamine preservatives. In order to provide a proper fixation of afore mentioned preservatives in wood, it is suggested to expose them to moderate drying in the open air after impregnation, whereby the preserved wood should not be exposed to too high temperatures and oscillating weather conditions.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key Words Documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic.....	VI
Kazalo slik.....	VII
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 NARAVNA ODPORNOST IN TRAJNOST LESA	2
2.2 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA	2
2.3 ZAŠČITA LESA	3
2.3.1 Nekemična zaščita lesa	4
2.3.2 Konstrukcijska zaščita lesa	4
2.3.3 Alternativna zaščita lesa	5
2.3.4 Preventivna kemična (biocidna) zaščita lesa	6
2.3.5 Kemična (biocidna) zaščita lesa	7
2.4 BAKROVI ZAŠČITNI PRIPRAVKI	11
2.4.1 Vezava in izpiranje baker-etanolaminskih pripravkov	12
3 MATERIALI IN METODE	16
3.1 PRIPRAVA IN URAVNOVEŠANJE VZORCEV	16
3.2 PRIPRAVA ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV	18
3.3 IMPREGNACIJA VZORCEV	19
3.4 MOKRI NAVZEM	20
3.5 FIKSACIJA (KONDICIONIRANJE) VZORCEV	21
3.6 IZPIRANJE	22
4 REZULTATI IN RAZPRAVA	25
4.1 MOKRI NAVZEM	25
4.2 PREGLED IZPIRANJA BAKROVIH PRIPRAVKOV IZ IMPREGNIRANEGA LESA	26
4.2.1 Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega po 2. (kondicioniranje v zaprtem kozarcu) in 3. (kondicioniranje v zaprtem kozarcu, nato sušenje na prostem) režimu	29
4.2.2 Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega po 4. (kondicioniranje v zmrzovalniku pri -20 °C) in 5. (kondicioniranje v hladilniku pri 5 °C) režimu	30
4.2.3 Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega po 6. (kondicioniranje v nihajoči klimi s sušenjem v zaprtem kozarcu), 7. (kondicioniranje v nihajoči klimi) in 8. (kondicioniranje v nihajoči klimi z zamrzevanjem) režimu	31
4.2.4 Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega po 9. (sušenje pri 40 °C - odprt kozarec) in 10. (sušenje pri 40 °C - zaprt kozarec) režimu	32
5 SKLEPI	34
6 POVZETEK.....	35
7 VIRI.....	36

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Razredi izpostavitve glede na mesto uporabe in organizme, ki ogrožajo les (SIST EN 335-1, 2006).....	2
Preglednica 2: Uporabnost posameznih biocidov v različnih razredih izpostavitve in kombinacije biocidov, ki se uporabljajo v komercialnih pripravkih za zaščito lesa (Humar, 2008a).	10
Preglednica 3: Sestavine zaščitnega pripravka Silvanolin.	19
Preglednica 4: Sestava zaščitnega pripravka Silvanolin v odvisnosti od koncentracije.	19
Preglednica 5: Vpliv različnih postopkov kondicioniranja na delež izpranega bakra po prvem in petem dnevu iz lesa impregniranega s pripravkom Silvanolin nižje koncentracije ($c_{Cu} = 0,125$).	28
Preglednica 6: Vpliv različnih postopkov kondicioniranja na delež izpranega bakra po prvem in petem dnevu iz lesa impregniranega s pripravkom Silvanolin višje koncentracije ($c_{Cu} = 0,25$).	28

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Dejavniki razkroja lesa (Kervina-Hamović, 1990).....	3
Slika 2: Vzorec, kot ga predpisuje standard SIST EN 113 (2006).....	16
Slika 3: Označevanje vzorcev.	17
Slika 4: Elektronska tehtnica Sartorius.	18
Slika 5: Vakuumsko – tlačna komora Kambič za impregnacijo.	20
Slika 6: Zatesnjevanje čel vzorčkov.....	23
Slika 7: Izpiranje vzorčkov na laboratorijskem stresalniku.	24
Slika 8: Povprečna mokra navzema zaščitnega sredstva Silvanolin v odvisnosti od koncentracije aktivnih učinkovin.	25
Slika 9: Delež izpranega bakra v odvisnosti od režima sušenja in koncentracije zaščitnega sredstva.	26
Slika 10: Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega pri 2. in 3. režimu, v odvisnosti od koncentracije zaščitnega sredstva Silvanolin.....	29
Slika 11: Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega pri 4. in 5. režimu, v odvisnosti od koncentracije zaščitnega sredstva Silvanolin.....	30
Slika 12: Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega pri 6., 7. in 8. režimu, v odvisnosti od koncentracije zaščitnega sredstva Silvanolin.	31
Slika 13: Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega pri 9. in 10. režimu, v odvisnosti od koncentracije zaščitnega sredstva Silvanolin.....	32

1 UVOD

Les na prostem je izpostavljen različnim biotskim (lesne glive, insekti) in abiotskim (sončna svetloba, padavine, visoke in nizke temperature) dejavnikom razgradnje. V naravi so takšni procesi zaželeni in nujno potrebni, kadar pa les uporabljamo v gospodarske namene, želimo te procese preprečiti ali čim bolj upočasniti. Jedrovina nekaterih lesnih vrst je dovolj naravno odporna, žal pa ima večina slovenskih lesov neodporen les. Če želimo tak les uporabiti v tretjem ali četrtem razredu izpostavitve, ga moramo ustrezno zaščititi. Baker-etanolaminski pripravki so trenutno najpomembnejša skupina zaščitnih sredstev za zaščito lesa v tretjem in četrtem razredu izpostavitve. Ti pripravki se praviloma dobro vežejo v les, v posameznih primerih pa je opaziti poslabšano vezavo. Le-to pripisujemo neustreznemu kondicioniranju impregniranega lesa.

Na vezavo bakrovih pripravkov v les vpliva več dejavnikov; lesna vrsta, koncentracija aktivnih učinkovin v pripravkih, postopki zaščite... Eden izmed ključnih dejavnikov, ki vplivajo na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les so pogoji, ki jim izpostavimo les v prvih urah po impregnaciji. Z ustreznimi pogoji kondicioniranja lahko zelo zmanjšamo nezaželeno depolimerizacijo lesa, ki jo povzroča etanolamin v lesu.

Dobra vezava aktivnih učinkovin v les je pomembna z dveh vidikov. V prvi vrsti je s stališča kvalitete zaščite pomembno, da se aktivne učinkovine ne izpirajo iz lesa. Po drugi strani pa ne smemo zanemariti tudi okoljskega vidika, saj izprane učinkovine po nepotrebnem obremenjujejo okolje.

Cilj diplomskega projekta je bil osvetliti, kako vplivajo različni postopki kondicioniranja na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov.

2 PREGLED OBJAV

2.1 NARAVNA ODPORNOST IN TRAJNOST LESA

Naravna odpornost lesa je lastnost, ki jo ima les v naravnem zdravem stanju in označuje odpornost na škodljivce. Izraz naravna odpornost se uporablja zgolj za nezaščiten les, medtem ko se za zaščiten ali modificiran les uporablja izraz odpornost lesa. Naravna odpornost je odvisna od anatomske zgradbe in kemijske sestave lesa. Pomembno pa je definirati tudi izraz življenjska doba lesa kot obdobje, v katerem les ohrani trdnost in stabilnost, ki sta zahtevani za določen proizvod. Podoben izraz pa je tudi trajnost lesa, ki je definirana kot obdobje, v katerem les ohrani svoje naravne lastnosti. Odvisna je od naravne odpornosti lesa, načina in mesta vgradnje oziroma uporabe (Lesar in Humar, 2010).

2.2 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA

Les kot naravni material ima v življenju posameznika zelo pomembno vlogo, saj ga zaradi njegovih dobrih mehanskih in fizikalnih lastnosti uporabljamo v najrazličnejše namene. Med drugimi vrstami inženirskih materialov ima les vrsto prednosti, ki ga uvrščajo med najperspektivnejše materiale prihodnosti (Gorišek, 2009). Nikakor pa ne smemo pozabiti, da je les organska snov, na katero lahko uničujoče delujejo številni dejavniki biotskega in abiotskega izvora (Preglednica 1). Škoda, ki jo ti dejavniki povzročajo na lesu, je odvisna od številnih dejavnikov. Razen naravne trajnosti posamezne drevesne vrste so za doseganje visoke trajnosti pomembni tudi čas sečnje, način spravila lesa, način obdelave in ne nazadnje primerna zaščita, glede na namen uporabe.

Preglednica 1: Razredi izpostavitve glede na mesto uporabe in organizme, ki ogrožajo les (SIST EN 335-1, 2006).

Razred	Mesto uporabe / vlažnost lesa	Ogroženost zaradi			
		Insekti	Glive	Modrivke	Izpiranje
I.	nad tlemi, pokrito - vedno suho (pod 20 %)	+	-	-	-
II.	nad tlemi, pokrito - nevarnost močenja (obč. 20 %)	+	+	-	-
III.	nad tlemi, nepokrito - pogosto močenje (pog. 20 %)	+	+	- / +	+
IV.	v tleh ali vodi - stalno vlažno (stalno nad 20 %)	+	+	+	+
V.	v morski vodi (stalno nad 20 %)	+	+	+	+

Razkroj lesa povzročajo biotski dejavniki: glive, bakterije, insekti, morski škodljivci in človek, ki je s svojim nepremišljenim ravnanjem tekom zgodovine povzročil veliko škode. Ogenj, vremenske vplive, mehanske sile in kemikalije uvrščamo med abiotične dejavnike razkroja lesa (dejavniki nežive narave) (Slika 1). Taki procesi razgradnje so v naravi nujno potrebni, kadar pa želimo les uporabiti v gospodarske namene, želimo takšne procese upočasniti, ali jih popolnoma preprečiti.



Slika 1: Dejavniki razkroja lesa (Kervina-Hamović, 1990).

2.3 ZAŠČITA LESA

Les je eden izmed najstarejših gradbenih materialov. Za gradnjo bivališč se uporablja že več tisočletij. Že prvi uporabniki so se srečali tudi z njegovo pogosto neustrezno trajnostjo, saj je vsaj velika večina evropskih lesnih vrst relativno neodporna. Zato so si že v zgodovini prizadevali življenjsko dobo zaščitenelega lesa čim bolj podaljšati. Poleg kemikalij vpliva na njegovo trajnost tudi ravnanje z njim. Že naši predniki so si prizadevali z lesom ravnati izredno skrbno. Razvili so obsežno znanje, ki je lesu zagotavljalo čim daljšo življenjsko dobo. Za kakovostno surovino pa so morali poskrbeti že v gozdu. Zelo je pomembno tudi, kdaj les posekamo. Les zimske sečnje je odpornejši od jesenskega. Čeprav je v ljudskem izročilu mogoče zaslediti tudi veliko pregovorov o vplivu luninih men na naravno odpornost lesa, tega doslej še nikomur ni uspelo dokazati. Po drugi strani

pa na odpornost značilno vpliva rastišče. Les macesna oziroma smreke, ki raste počasi na revnih tleh, je tako odpornejši kot les iste vrste, ki je zrasel hitro (Humar, 2009).

V zadnjem času vedno bolj pridobivata na pomenu tudi konstrukcijska in nebiocidna zaščita lesa. Z različnimi ukrepi želimo les napraviti bolj vodo-odbojen, manj higroskopen, ali spremeniti njegovo kemijsko strukturo tako, da ga insekti in glive ne bodo več prepoznali kot možen vir hrane. Vodo-odbojnost najlažje dosežemo z impregnacijo z vodnimi emulzijami voskov ali olji. V zadnjem času se še posebej uveljavlja modifikacija lesa (Humar, 2008a).

2.3.1 Nekemična zaščita lesa

Z lesom je potrebno pravilno ravnati že v samem začetku, ki se prične s primernim časom sečnje, ki je v zimskem času od oktobra do konca marca. V tem času je v naravi prisotnih manj škodljivcev, saj je vsebnost hranil v lesu med 0,2 % in 0,8 %. Hkrati je prisotna manjša nevarnost poškodb stoječih dreves (zmrznjena tla). Pomemben je tudi pregled lesa pred posekom in po njem: ali je drevo zdravo, možna prisotnost dupel, črvlin, glivnih plodišč... Sledi obvezno lupljenje hlodovine, saj se v ličju in širši kambijeви coni nahaja največ hranil, hkrati pa lupljenje pospešuje sušenje hlodovine. Hlodovino je priporočljivo čim prej spraviti iz gozda na urejeno skladišče, ker je poskrbljeno za primerno lokacijo, podlago, higieno in zaščito lesa.

K nekemični zaščiti lesa prištevamo tudi biotehnološko zaščito lesa. To je način zatiranja škodljivcev (mikrobov, rastlinskih in živalskih vrst, ki povzročajo škodo pri pridobivanju ali uporabi hrane, surovin in izdelkov) s pomočjo plenilcev, parazitskih žuželk in parazitov kot so virusi, bakterije in plesni.

2.3.2 Konstrukcijska zaščita lesa

Kemijske zaščite lesa se zaradi naravovarstvenih zakonov poslužujemo čim manj in jo uporabljamo le v primerih, kjer vlaženja lesa ne moremo preprečiti na drug okolju prijaznejši način. Za razkroj lesa z glivami je potrebna povišana vlažnost, suh les je zaščiten pred glivami razkrojevalkami lesa. S konstrukcijsko zaščito želimo zaščititi les

pred dežjem, omogočimo, da voda lahko čim hitreje in čim lažje odteče, preprečimo zastajanje vode v razpokah in horizontalnih stikih, ter omogočimo kroženje zraka.

Najpomembnejše pravilo konstrukcijske zaščite je zagotoviti prost odtok vode. To zagotovimo z:

- ustrezno nagnjenostjo vodoravnih profilov,
- pravilnim oblikovanjem spojev (profili za odtekanje vode),
- zaobljenostjo robov,
- kvalitetno mehansko obdelavo površine,
- zračenjem hrbtnih delov,
- poševnim prirezovanjem prečnih prerezov.

Celotna konstrukcija izdelka naj bo takšna, da med vgradnjo in tudi med uporabo ne morejo nastajati mehanske poškodbe. Pri vgraditvi mora biti lesna vlažnost čim bližje ravnovesni vlažnosti, ki ustreza povprečnim klimatskim razmeram na mestu vgraditve. S tem se izognemo dodatnim deformacijam, ki že tako nastajajo zaradi spremembe klime (Vranjek, 2009).

Najpomembnejše pravilo konstrukcijske zaščite je, da les odmaknemo od tal. Tako les postavimo na betonske kocke ali kovinske nosilce, ne smemo pa pozabiti tudi na to, da mora les ob stiku z drugimi materiali dihat. S pokritjem stebrov omogočimo čim hitrejše odvodnjavanje in preprečimo zastajanje vode. Pomembna je tudi pravilna uporaba odkapnih letev, nadstreškov, zračnikov, parnih zapor, itd.

2.3.3 Alternativna zaščita lesa

Stene lesnih celic so sestavljene iz celuloze, hemiceluloze in lignina. Z modifikacijo teh molekul se spremenijo nekatere lastnosti lesa. Zmanjša se zmožnost vpijanja vlage, s tem pa posledično tudi nabrekanje in krčenje. Vzporedno se zmanjša možnost okužbe z lesnimi glivami. Po drugi strani zaradi spremenjene kemične zgradbe, glive ali insekti modificiranega lesa ne prepoznajo več kot vir hrane. Z modifikacijo lignina lahko povečamo tudi odpornost lesa proti razgradnji z žarki UV (Hill, 2006; Humar, 2009).

Z modifikacijo celuloze, hemiceluloze ali lignina želimo izboljšati relevantne lastnosti lesa. Modificiran les se bistveno manj krči, nabreka in poka, kot neobdelan les. Manjše pokanje prispeva k boljši trajnosti lesa, saj v razpokah ne zastaja voda. Zaradi manjšega delovanja lesa, so tudi površinski premazi na termično modificiranem lesu, obstojnejši, kot pri običajnem lesu. Nižja ravnovesna vlažnost modificiranega lesa izboljša tudi odpornost proti lesnim glivam. Ker se les manj navlaži, ga velikokrat tudi glive ne morejo razkrajati. Z izbiro ustreznega postopka modifikacije lesa, lahko dvignemo odpornost lesa smreke ali topola, na odpornost, ki je primerljiva z odpornostjo jedrovine macesna, hrasta ali bora. Žal se večini modificiranega lesa med postopkom modifikacije poslabšajo mehanske lastnosti, kar omejuje njegovo uporabo v gradbeništvu. Zato ga večinoma uporabljamo v namene, kjer ta slabost nima odločilnega pomena: za stenske obloge, ograje, vrtno pohištvo, zvočne bariere, savne... Poleg tega, z izjemo modifikacije s furfural alkoholom (Kebony), nobeden izmed postopkov ni primeren za zaščito lesa v stiku z zemljo ali morsko vodo (Hill, 2006; Humar, 2008a).

2.3.4 Preventivna kemična (biocidna) zaščita lesa

Kemična zaščita temelji na biocidih, ki jih z različnimi postopki vnašamo v les. Od postopka zaščite je v veliki meri odvisna tudi kvaliteta impregniranega lesa.

Zelo star preventivni zaščitni ukrep je obžiganje lesa. Tak način so uporabljali za zaščito vinogradniških kolov in prekel, vendar pa obžiganje ni preveč učinkovito. Iz tega razloga so razvili mnoge druge načine, ki so preprosti, za domačo uporabo, in tudi takšne, ki zahtevajo kompleksnejše znanje.

Ostali najpomembnejši postopki preventivne kemične zaščite:

- dimljenje,
- premazovanje,
- brizganje,
- oblivanje,
- potapljanje,
- osmozni postopek,

- boucherie postopek,
- kotelski postopki.

2.3.5 Kemična (biocidna) zaščita lesa

O kemični zaščiti govorimo takrat, ko v les vnesemo potrebno količino kemičnih snovi, ki so strupene za posamezne lesne škodljivce. Na ta način les umetno konzerviramo in mu podaljšamo trajnost, za lesne škodljivce pa postane odbijajoč ali celo strupen. To vrsto zaščite lesa uporabljamo predvsem na tistem lesu, ki bo med uporabo na prostem in v neposrednem stiku z zemljo. Najkakovostnejšo zaščito lesa dosežemo s pravilno izbiro biocidnega pripravka. Na trgu so biocidi, ki bistveno podaljšajo življenjsko dobo lesa na prostem (Vranjek, 2009).

Biocidi so aktivne snovi, namenjene za uničevanje, preprečevanje delovanja, ali za kakršen koli drugačen vpliv na škodljive organizme na kemijski ali biološki način. Gre za snovi, ki se uporabljajo za kontrolo neželenih organizmov.

Biocidne pripravke pa moramo na takšen ali drugačen način vnesti v les. To lahko storimo s premazovanjem in brizganjem pripravka po lesu, s čimer dosežemo le majhne navzeme. Zaščitne aktivne učinkovine prodrejo le milimeter ali dva globoko. Tak postopek zaščite je zato primeren le za les, ki je namenjen uporabi v prvem in drugem razredu izpostavitve. Boljši navzem in globino prodora aktivnih učinkovin dosežemo s potapljanjem, daljšim od 30 min, največje navzeme pa dosežemo z vakuumsko/tlačnimi kotelskimi postopki. S slednjimi postopki lahko zagotovimo, da zaščitni pripravki prodrejo več kot en cm v les, tak les pa zadošča zahtevam standarda za uporabo zaščenega lesa v stiku z zemljo (Humar, 2008a).

Na področju zaščite lesa se je v zadnjem desetletju zgodilo veliko sprememb. Glavni vzroki za to so okoljska zavest uporabnikov, varovanje tropskih gozdov in nova strožja EU zakonodaja. Na to področje so najbolj posegle: Direktiva o biocidih, Direktiva o hlapnih organskih spojinah in REACH. Z navedenimi direktivami so prepovedali ali močno omejili uporabo nekaterih najpomembnejših klasičnih pripravkov, kot so CCA, kreozotno

olje, PCP in lindan. Biocidi lahko močno ogrožajo okolje in ljudi, zato je uporaba kemikalij v EU vedno močnejše regulirana. Vendar pa ne gre izpustiti dejstva, da je zaščita lesa, kljub poostrenim okoljevarstvenim zakonom, nujno potrebna.

Na področje zaščite lesa, je v zadnjem času še posebej posegla Direktiva o biocidih (BPD) (98/8/EC). Pred uveljavitvijo direktive je bilo na trgu 81 učinkovin za zaščito lesa, danes pa v ta namen lahko uporabljamo le še 35 biocidov. V praksi 95 % uporabljenih pripravkov za preventivno zaščito sestavlja le 18 učinkovin (Humar, 2008a), najpomembnejše med njimi pa so opisane v nadaljevanju (Preglednica 2). Vsi zaščitni pripravki, ki ne ustrezajo novi zakonodaji, so bili v septembru 2006 umaknjeni s trga. Zaščitne pripravke, ki so dovoljeni za uporabo (v skladu z BDP), lahko uporabljamo v preventivne, naknadne in kurativne namene.

V EU letno zaščitijo približno 24 milijonov m³ lesa na leto, za druge dele sveta pa so podatki o tem zelo pomanjkljivi. Domnevajo, da se je uporaba zaščitenega lesa v zadnjih 15 letih skoraj podvojila. Prav tako se je močno spremenila struktura impregniranih izdelkov. Največji delež zaščitenega lesa se uporabi v prvem in drugem razredu ogroženosti, kjer les ogrožajo večinoma le insekti (Humar, 2004).

Bakrove učinkovine (bakrov oksid, bakrov hidroksid in bakrov karbonat)

Bakrove spojine so edini preostali klasični biocidi, ki jih še danes uporabljamo v zaščiti lesa. Bakrovih učinkovin ne uporabljamo samostojno, saj se iz lesa izpirajo. V preteklosti so jih zato kombinirali s kromovimi spojinami, danes pa vezavo zagotovimo z amini, najpogosteje z etanolaminom. Baker-etanolaminski pripravki so najprimernejša rešitev za zaščito lesa na prostem (Humar, 2008a). Les, ki je zaščiten s takimi pripravki, se obarva na značilno zeleno barvo, katere ton je odvisen od navzema zaščitnega sredstva. Ker je baker težka kovina, bodo bakrove pripravke za zaščito lesa po vsej verjetnosti umaknili iz uporabe. V zadnjem času se, predvsem v ZDA, vedno bolj uveljavlja tudi baker v nano obliki. Prednost teh pripravkov je, da jih lahko suspendiramo v vodi. Za vezavo ne potrebujemo fiksativov, a se po impregnacije kljub temu ne izpirajo iz lesa.

Borove učinkovine (borova kislina, boraks in trimetilborat)

Za zaščito lesa uporabljamo borove spojine v treh oblikah: borova kislina, boraks in trimetilborat. Glavna lastnost borovih spojin je poleg dobre difuzivnosti, ki omogoča dobro zaščito slabo permeabilnih lesnih vrst, še širok spekter delovanja proti insektom in glivam (Humar, 2008a). Borove snovi za zaščito lesa imajo celo vrsto odličnih lastnosti, ki se kažejo tudi v zniževanju gorljivosti lesa, nizki toksičnosti za sesalce, so poceni in učinkoviti, lesa pa skoraj ne obarvajo. Slaba stran je, da se borove spojine iz lesa izpirajo, zato je uporaba omejena na uporabo v suhih pogojih, z občasno zvišano vlažnostjo.

Piretroidi (cipermetrin, deltametrin in permetrin)

Tako naravni piretrini, kot tudi sintetični piretroidi, so zelo učinkoviti insekticidi za širok spekter žuželk, saj delujejo na centralni živčni sistem insektov. Najdemo jih v večini zaščitnih pripravkov za zaščito lesa v prvem in drugem razredu izpostavitve. Piretroidi so učinkoviti že v manjših koncentracijah in so manj toksični za sesalce. Pogosto se uporabljajo tudi v kurativni zaščiti lesa (Humar, 2008a).

Triazoli (propikonazol in tebukonazol)

Triazoli so odlični in že uveljavljeni fungicidi, ki jih skoraj dvajset let uporabljamo za zaščito stavbnega pohištva. Spadajo v skupino okolju prijaznejših biocidnih učinkovin. V les dobro prodirajo in se iz njega ne izpirajo.

Karbamati (IPBC)

Za zaščito lesa se uporabljajo od leta 1975. Najpomembnejša aktivna snov v tej skupini je IPBC (3-jodo-2-propilbutil karbamat), ki so ga odkrili leta 1981. IPBC dodajajo površinskemu premazu za zunanjo uporabo saj učinkovito preprečuje razvoj plesni in gliv modrivk ter izboljša delovanje triazolov. Večina teh pripravkov se uporabi za zaščito stavbnega in vrtnega pohištva. IPBC je trenutno eden izmed okoljsko najprimernejših organskih fungicidov za zaščito lesa.

Izotiazoloni (kathone)

Imajo dobre fungicidne in baktericidne lastnosti, poleg tega so bio-razgradljivi, kar je še posebej pomembno z okoljskega vidika (Humar, 2008a). Včasih so jih uporabljali v kozmetiki in so vodotopni.

Alkilamonijeve spojine

Fungicidno delovanje alkilamonijevih spojin (AAC) je poznano že od leta 1965, vendar se zaradi cenejših in učinkovitejših anorganskih zaščitnih sredstev, uporaba takrat še ni uveljavila. V novi generaciji bakrovih pripravkov, AAC spojine dodajamo baker-etanolaminskim pripravkom. AAC spojine se dandanes veliko uporabljajo za zaščito lesa saj preprečujejo razvoj gliv razkrojevalk kot tudi modrivk.

Juvenilni hormoni (fenoxycarb, flufenoxuron, diflubenzuron, pyriproxyfen)

Uporabljamo jih za preventivno in kurativno zaščito lesa. 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 le preprečijo ali upočasnijo njegov razvoj (Humar, 2008a). Učinkujejo že v nizkih koncentracijah.

Preglednica 2: Uporabnost posameznih biocidov v različnih razredih izpostavitve in kombinacije biocidov, ki se uporabljajo v komercialnih pripravkih za zaščito lesa (Humar, 2008a).

Biocid	Delovanje*	Razredi izpostavitve - uporaba	Kombinacije v komercialnih pripravkih
AAC	F, M, (I)	I-III (IV)**	samostojno, Cu, B
Juvenilni-rastni hormoni	I	I-III	piretroidi
triazoli	F	II-III (IV)**	Cu, IPBC
izotiazoloni	F, M	II-IV	triazoli, piretroidi
piretroidi	I	I-III	triazoli, IPBC, juvenilni hormoni
IPBC	M (F)	II-III	triazoli, piretroidi
Sulfamidi	M	II-III	triazoli, piretroidi
Borove učinkovine	I, F	I-III (IV)**	samostojno. AAC, Cu
Bakrove učinkovine	F	II-V	B, triazoli, AAC

* F – fungicidno delovanje proti glivam razkrojevalkam, I – insekticid, M – fungicidno delovanje proti glivam modrivkam ** Izjemoma v kombinaciji z bakrovimi učinkovinami

2.4 BAKROVI ZAŠČITNI PRIPRAVKI

Bakrovi pripravki se za zaščito lesa uporabljajo že več kot 200 let in še danes so najprimernejši fungicidi za zaščito lesa. Menimo, da se bodo ti pripravki v zaščiti lesa uporabljali tudi v prihodnosti, saj zaenkrat zanje še ni ustrezne alternative, sta zapisala Humar in Pohleven (2005).

Les so pred biološkim razkrojem ščitili že stari Grki in Rimljani (Hughes, 1999), vendar se je šele v 19. stoletju uveljavil pojem zaščita lesa, ko so se začele komercialno uporabljati vodotopne anorganske soli. Prva izmed njih je bila vodna raztopina zelo strupenega živosrebrovega klorida. Kmalu za tem je Boucherie patentiral metodo, pri kateri so vodo v sveže posekanem lesu nadomestili z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata (modra galica). Velika slabost bakrovega sulfata je slaba fiksacija v les in s tem povezana velika izpirljivost iz lesa. Ta problem so rešili leta 1913, ko so ugotovili, da baker postane vezan in s tem netopen, če bakrovemu(II) sulfatu dodamo kromove(VI) spojine (Humar in Petrič, 2000). Kasneje so ugotovili, da krom ne fiksira le bakrovih spojin, temveč tudi arzenove. V letu 1998 je proizvodnja tako imenovanih CCA pripravkov (vodna raztopina bakrovega sulfata, natrijevega dikromata in arzenovega pentoksida) znašala 100.000 t. Dodatek arzena je močno izboljšal odpornost lesa proti termitom in na baker tolerantnim glivam. Uporaba arzena je v skladu z direktivo o biocidih (BPD 98/08/EC) povsem prepovedana. Ponekod po svetu pa je to še vedno najpomembnejši pripravek za zaščito lesa pred termiti. Danes arzenove spojine v CCA nadomeščajo borovi pripravki, bakrove učinkovine pa najpogosteje kombinirajo z etanolaminom ali trietanolaminom.

Letno se za zaščito lesa porabi več kot 100.000 ton (Preston, 2000) bakrovih pripravkov, količina le-teh pa še narašča (Humar in Pohleven, 2005). Razlogov za to je več. Zaščitna sredstva na osnovi bakra so relativno poceni in hkrati relativno varna, v primerjavi z drugimi biocidi. Hkrati ščitijo les pred glivami in algami, ter preprečujejo usidranje morskih škodljivcev na podvodne dele ladij. Bakrovi pripravki so tako že v relativno nizkih koncentracijah strupeni za glive, bakterije in alge, na višje rastline pa ne delujejo strupeno. V nizkih koncentracijah je baker celo nujno potreben za njihovo rast in razvoj, je eden izmed sedmih esencialnih elementov, ki so v sledovih nujno potrebni za rast gliv in

rastlin. K vsemu temu pa pripomore tudi hiter razvoj dežel tretjega sveta in s tem povezane večje potrebe po zaščitenem lesu.

Seveda pa ne gre pozabiti tudi slabosti bakrovih učinkovin, med katerimi je bakrova izpirljivost iz lesa. Baker tudi ni insekticid in termiticid, tukaj pa so še na baker prilagojeni sevi gliv, ki vedno bolj ogrožajo z bakrovimi pripravki zaščiten les. Za te glive je namreč značilno, da izločajo velike količine oksalne kisline, ki z bakrovimi biocidi tvori netopne in zato zanje nestrupene komplekse bakrovega oksalata (Tsunoda in sod., 1997; Humar in Pohleven, 2005). V novejših raziskavah je bilo dokazano, da je toleranca na baker močno povezana z vrednostjo pH okolja. Ker je baker težka kovina, pa lahko pride do bioakumulacije. Zaradi zgoraj naštetih slabosti se baker nikoli ne uporablja samostojno, ampak vedno v kombinaciji z drugimi učinkovinami.

Da baker deluje fungicidno oziroma fungistatično, mora biti aktivna komponenta raztopljena v vodnem okolju. Še neraztopljene spojine bakra pa delujejo kot rezervoar, iz katerega se po potrebi sprošča baker v biološko aktivni obliki (Humar in Pohleven, 2005).

2.4.1 Vezava in izpiranje baker-etanolaminskih pripravkov

Bakrovi pripravki se uporabljajo že vrsto let, zaradi ugodnega razmerja med učinkovitostjo in ceno. Ker pa se iz lesa izpirajo, se nikoli ne uporabljajo samostojno. Danes se v številnih komercialnih pripravkih uporablja etanolamin, ki je močno izboljšal lastnosti bakrovim pripravkom. Kljub temu, da se baker-etanolaminski pripravki za zaščito lesa uporabljajo skoraj že dve desetletji, podroben mehanizem vezave teh pripravkov v les še ni v celoti pojasnjen. V literaturi tako navajajo naslednje možne oblike fiksacije zaščitnih sredstev na osnovi bakra in aminov:

- izmenjava ligandov med aminskimi kompleksi bakra in karboksilnimi skupinami lignina ter hemiceluloze, pri tem pa se sprostijo ena ali več molekul amina (Thomason in Pasek, 1997),
- nastanek vodikovih vezi med aminsko skupino in hidroksilnimi skupinami polioz (Thomas in Kringstad, 1971, Walker in sod., 1993),

- nastanek v vodi netopnih kompleksov v lesu zaradi spremembe vrednosti pH (Humar in sod., 2007c; Humar, 2008b),
- nastanek v vodi netopnih spojin, ko amini odparijo iz lesa (Hartford, 1972; Humar, 2006).

Vezava zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina je bistveno hitrejša kot vezava pripravkov na osnovi bakrovih in kromovih spojin (Richardson 1993; Humar, 2008b). Zgornjo trditev je možno pojasniti s tem, da se takoj po končani impregnaciji iz tako zaščenega lesa izpere le 6,5 % navzetega bakra. Iz lesa, zaščenega s pripravki na osnovi bakra in kroma, pa se takoj po impregnaciji izpere kar 23 % bakra. Hkrati pa je vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les navadno slabša (povprečna izpirljivost: 1,6 % – 20 %) kot vezava klasičnih zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in kroma (povprečna izpirljivost: 0,1 % - 0,5 %).

Vezavo bakrovih spojin lahko močno izboljšamo z ustreznim razmerjem med bakrom in etanolaminom, saj velja, da nižja kot so razmerja, boljša je vezava. V komercialnih zaščitnih pripravkih molsko razmerje med bakrom in etanolaminom znaša med 1 : 2,5 do 1 : 6 (Zhang in Kamdem 2000; Humar, 2006). Presežek etanolamina bistveno poslabša vezavo baker-etanolaminskih kompleksov v les, kajti med reakcijo etanolamina z lesom nastajajo prosti radikali, ki depolimerizirajo predvsem lignin (Petrič in sod. 2004). Med izpiranjem se ti depolimerizirani fragmenti lignina izperejo iz lesa, zato se masa po izpiranju zmanjša (Humar in sod. 2003; Humar, 2006).

Na adsorpcijo bakra v les, impregniranega z baker-etanolaminskimi pripravki, vpliva več dejavnikov: koncentracija pripravka, čas impregnacije, lesna vrsta, temperatura med impregnacijo... Nekateri dejavniki imajo bolj izrazit vpliv v prvem časovnem obdobju impregnacije (koncentracija), drugi pa se pokažejo šele po daljšem času (temperatura) (Humar, 2008b).

Vpliv koncentracije pripravkov na adsorpcijo bakra je dobro viden že po eni minuti impregnacije. Smrekove iveri, impregnirane z zaščitnim pripravkom srednje koncentracije ($C_{Cu} = 0,25 \%$), so po eni minuti adsorbirale 1877 ppm Cu. V iverih, ki so bile prepojene s

pripravkom petkrat nižje koncentracije ($C_{Cu} = 0,05 \%$), so po istem časovnem obdobju zaznali 1,7-krat manj bakra (1094 ppm). V smrekovini, ki pa so jo prepojili s pripravkom petkrat višje koncentracije, so zaznali kar trikrat več bakra (5755 ppm) kot v ivereh, impregniranih s pripravkom z 0,25 % koncentracijo Cu. Očitno na adsorpcijo bakrovih učinkovin v les ne vpliva le količina razpoložljivih funkcionalnih skupin, temveč tudi drugi parametri, kot je vrednost pH pripravka in predvsem pufrska kapaciteta pripravka. Pripravki z višjo koncentracijo aktivnih učinkovin imajo višjo pufrsko kapaciteto kot pripravki z nižjo koncentracijo (Humar, 2008b). Adsorpcija bakra v les je v povezavi s koncentracijo bakra v zaščitnem pripravku, vrednostjo pH sistema in spremembo vrednosti pH med impregnacijo.

Lastnosti vode za izpiranje ne vplivajo bistveno na izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa. Hkrati pa povišana temperatura negativno vpliva na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov. Iz vzorcev, impregniranih s pripravkom na osnovi bakra in etanolamina ($C_{Cu} = 0,25 \%$), sušenih pri sobni temperaturi, se je izpralo 1,6 % bakrovih spojin, medtem ko se je iz vzorcev, sušenih pri 103 °C, izpralo skoraj desetkrat več bakra (14,7 %) (Karlo, 2006; Humar, 2006). Znano je, da etanolamin pri višjih temperaturah povzroča depolimerizacijo lignina in hemiceluloze (Claus in sod., 2004; Humar in sod., 2007b). Pri tem nastane več prostih funkcionalnih skupin, na katere se lahko adsorbira baker. V praksi je depolimerizacija lignina nezaželena, saj negativno vpliva na mehanske lastnosti in kasneje lahko tudi poveča izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa (Humar in sod., 2007b; Humar, 2008b). Za dobro fiksacijo bakrovih pripravkov v les pa je pomembna tudi ustrezno visoka vlažnost, ki pa je pri sušenju z visokimi temperaturami relativno nizka.

Na adsorpcijo bakra v les ima velik vpliv tudi čas. Povezanost med koncentracijo bakra v ivereh in časom impregnacije je logaritemska. Že po 1 minuti impregnacije se je v bukove vzorce vezalo med 50 % in 70 % celotnega vezanega bakra, v nadaljnjih dveh tednih pa le preostalih 50 % do 30 %. V tej minuti je prišlo do hitre izmenjave ionov med baker-etanolaminskimi kompleksi in funkcionalnimi skupinami lesa (Tascioglu in sod. 2005). Večinski delež vezanih bakrovih učinkovin se adsorbira v les v prvih šestih urah (60 % – 80 %), po 72 urah pa je adsorpcija baker-etanolaminskih pripravkov v les bolj ali manj končana. V tem času se v les veže med 90 % in 100 % vsega adsorbiranega bakra. Poleg

tega na adsorpcijo bakra v les, impregniran z baker etanolaminskimi pripravki, vpliva tudi lesna vrsta (Humar, 2008b). Smrekovina tako zagotavlja najboljšo vezavo, bukovina pa ne omogoča najboljših vezav bakrovih učinkovin v les. Razlika med drevesnimi vrstami je večja pri bolj koncentriranih pripravkih. Pri pripravkih z najnižjo koncentracijo je razlika v adsorpciji Cu v bukove in smrekove iveri skoraj ves čas konstantna. Podatki o hitrosti adsorpcije in vplivu koncentracije raztopin na adsorpcijo nakazujejo, da ima bukovina v primerjavi s smrekovino več hitro dostopnih funkcionalnih skupin in manj preostalih funkcionalnih skupin, na katere se lahko vežejo baker-etanolaminski pripravki (Humar, 2008b).

Tudi postopek, s katerim vnašamo omenjene zaščitne pripravke v les, vpliva na kvaliteto fiksacije. Načeloma se iz premazanih vzorcev izpere večji delež bakrovih učinkovin kot iz vakuumsko impregniranih ali potapljanih vzorcev (Humar in sod. 2007a; Humar, 2006). Najmanj bakra se izloča iz vzorcev, ki se jih 24 ur potaplja v vodni raztopini bakra in etanolamina, saj je zaradi počasne difuzije prodrlo manj biocidnih pripravkov kot med vakuumsko impregnacijo in je zato bakrovim učinkovinam ostalo dovolj reakcijskih mest.

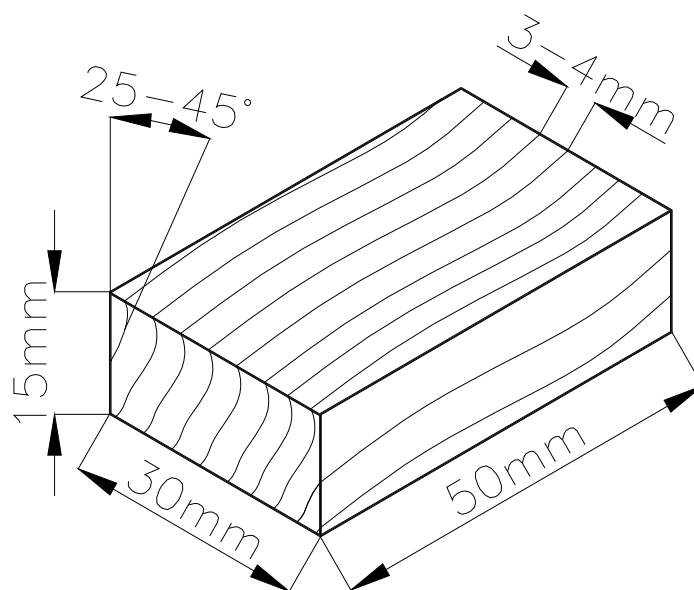
Impregnabilnost in izpirljivost bakrovih pripravkov je nenazadnje odvisna tudi anatomske smeri lesa. Bakrovi pripravki v smrekovino najboljše prodirajo v aksialni smeri, globina penetracije in retencija v radialni in tangencialni smeri pa sta primerljivi (Humar in Žlindra, 2007).

Fiksacijo bakra v lesu, impregniranjem z baker-etanolaminskimi formulacijami, je možno izboljšati tudi z dodajanjem karboksilnih kislin v zaščitne pripravke. Izkazalo se je, da je v ta namen še posebej primerna oktanojska kislina, saj zagotavlja hidrofobnost obdelanega lesa in v njem tudi tvori manj topne komplekse s spojinami bakra in z etanolaminom (Humar in sod. 2005). Za izboljšanje odpornosti zaščitnega lesa proti lesnim glivam, ki so tolerantne na baker, ter za povečanje odpornosti proti lesnim insektom dodajamo v baker-etanolaminske pripravke še različne ko-biocide, kot so spojine bora, azoli ali kvaternarne amonijeve spojine (Zhang in Kamdem, 2000; Humar in Lesar, 2009).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 PRIPRAVA IN URAVNOVEŠANJE VZORCEV

Poizkus smo izvedli z vzorci naslednjih dimenzij ($1,5 \times 2,5 \times 5,0$) cm³, ki so bili izdelani iz beljave smrekovine (*Picea abies* Karst.), kot predpisuje standard SIST EN 113 (2006).



Slika 2: Vzorec, kot ga predpisuje standard SIST EN 113 (2006).

Vzorci so bili potrebno najprej pobrusiti, da so bile površine čel gladke in enakomerne, nato je sledilo označevanje. Vzorce smo označili na dveh mestih (Slika 3). Po opisanem postopku smo pripravili 120 vzorcev.



Slika 3: Označevanje vzorcev.

Pred impregnacijo smo te vzorce sušili tri dni (60 °C) v laboratorijskem sušilniku Kambič. Kompleksi bakra in etanolamina se namreč v les vežejo prek hidroksilnih in karboksilnih funkcionalnih skupin. Na ta mesta se absorbira tudi voda, tako da si voda in baker-etanolaminski kompleksi konkurirajo za ista reakcijska mesta, kar bi lahko vplivalo na vezavo teh pripravkov v les (Humar, 2007). Če teh vzorcev prvotno ne bi osušili, bi lahko voda vplivala na slabšo vezavo zaščitnih pripravkov v les. Po končanem sušenju smo vzorce stekali na elektronski tehtnici Sartorius (Slika 4), ki beleži rezultate na štiri decimalna mesta natančno.



Slika 4: Elektronska tehtnica Sartorius.

3.2 PRIPRAVA ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

Sledila je impregnacija s Silvanolinom. Silvanolin smo pripravili po naslednjem postopku: v čašo smo zatehtali primerno količino etanolamina, nato je dodana četrtna vode, sledi kvaternarna amonijeva spojina (quat). Ko je quat popolnoma raztopljen, je dodana še četrtna vode. Nato sta dodana bakrova učinkovina in borova kislina, sledi naslednja četrtna vode. Na koncu sta zatehtani še oktanojska kislina in zadnja četrtna vode. Celotna priprava raztopine poteka ob stalnem mešanju pri sobni temperaturi (Preglednici 3 in 4). Uporabili smo dve različni koncentraciji. V prvi je bila koncentracija bakra 0,25 % v drugi pa 0,125 %. Pripravek z nižjo koncentracijo aktivnih učinkovin smo pripravili z redčenjem, tako smo zagotovili, da je bilo razmerje med ostalimi učinkovinami v obeh pripravkih primerljivo. Z vsakim pripravkom smo impregnirali po 60 vzorcev.

Preglednica 3: Sestavine zaščitnega pripravka Silvanolin.

Sestavine	Kemijska formula	Proizvajalec	Čistost	Molska masa (g/mol)	Oznaka
Bakrov(II) karbonat	CuCO_3	MERCK	PA	123,56	Cu
Etanolamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	MERCK	PA	61,10	EA
Kvaternarna amonijeva spojina*	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{CINR}$	MERCK	PA	169,40	Q
Borova kislina	H_3BO_3	SILKEM	PA	61,83	B
Oktanojska kislina	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	MERCK	PA	144,20	O
Destilirana voda	H_2O	BF	PA	18,02	DV

Preglednica 4: Sestava zaščitnega pripravka Silvanolin v odvisnosti od koncentracije.

Koncentracija	c_{cu} (%)	c_{EA} (%)	c_{OK} (%)	c_{quat} (%)	c_{B} (%)
Visoka	0,25	1,442	0,284	0,25	0,119
Nizka	0,125	0,721	0,142	0,125	0,059

3.3 IMPREGNACIJA VZORCEV

Preizkušance smo impregnirali v vakuumsko – tlačni komori Kambič (Slika 5). V dve posodi smo zložili vzorce, jih obtežili in čeznje prelili izbrani zaščitni pripravek. V vsaki posodi je bilo po 60 vzorcev, ki so bili preliti z raztopinama dveh različnih koncentracij, navedenih v preglednici 4. V komori smo najprej vzpostavili 30 min vakuum (p = 0,1 bar), 1uro nadtlaka (9 bar) in ponovno 10 min vakuum (0,2 bar). Za konec smo vzorce pustili namakati še 20 min. Po končani impregnaciji smo vzorce zložili na papirnate brisače, ki so vpile odvečno zaščitno sredstvo in jih ponovno stehtali. Iz dobljenih podatkov smo izračunali mokri navzem.



Slika 5: Vakuumsko – tlačna komora Kambič za impregnacijo.

3.4 MOKRI NAVZEM

Mokri navzem smo določili gravimetrično s tehtanjem pred impregnacijo in po njej na 0,0001 g natančno na elektronski tehtnici. Z njim izmerimo količino zaščitnega sredstva, ki smo ga vnesli v les pri postopku zaščite. Za izračun mokrega navzema smo uporabili formulo (1):

$$r^{(v)} = \frac{m^2 - m^1}{V_1} [kg/m^3] \quad \text{.....(1)}$$

Formula za izračun mokrega navzema

$r^{(v)}$... mokri navzem zaščitnega sredstva (kg/m^3)

m^1 ... masa preizkušanca pred postopkom impregnacije (kg)

m^2 ... masa preizkušanca po postopku impregnacije (kg)

V_1 ... volumen preizkušanca (m^3)

3.5 FIKSACIJA (KONDICIONIRANJE) VZORCEV

Po impregnaciji je sledilo izpostavljanje vzorcev različnim režimom sušenja. Za vsak režim (10 režimov) smo izpostavili po šest vzorcev, ki smo jih impregnirali z raztopinama dveh različnih koncentracij zaščitnega sredstva (skupaj 12 vzorcev). V primerno označene steklene kozarce smo dali po 12 vzorcev, ki smo jih nato izpostavili v tri tedne trajajoče določene klimatske razmere:

1. režim sušenja: kontrolni režim oz. zračno sušenje na prostem,
2. režim sušenja: sušenje v zaprtem kozarcu,
3. režim sušenja: 3 dni sušenja v zaprtem kozarcu, nato sušenje na zraku,
4. režim sušenja: sušenje v zamrzovalniku ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) v odprtem kozarcu,
5. režim sušenja: sušenje v hladilniku ($5\text{ }^{\circ}\text{C}$) v odprtem kozarcu,
6. režim sušenja: sušenje v nihajoči klimi, kjer smo vzorce najprej 3 dni sušili v zaprtem kozarcu, nato 3 dni v odprtem kozarcu v sušilniku pri $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, nato smo jih 3 dni čim večkrat nabrizgali z vodo, medtem ko so bili izpostavljeni v komori s 100 % RZV. Celoten postopek smo večkrat ponovili,
7. režim sušenja: sušenje v nihajoči klimi. Najprej smo vzorce sušili v sušilniku pri $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, nato pa smo jih 3 dni zapored čim večkrat nabrizgali z vodo, medtem pa so bili izpostavljeni v komori s 100 % RZV. Postopek smo večkrat ponovili,
8. režim sušenja: postopek je enak kot pri 6. režimu, le da tukaj vzorčke še vlažne zamrznemo za en dan. Tudi ta postopek smo čim večkrat ponovili,
9. režim sušenja: takoj po impregnaciji smo vzorce sušili pri $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ v odprtem kozarcu,
10. režim sušenja: takoj po impregnaciji smo vzorce sušili pri $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ v zaprtem kozarcu.

Zgoraj opisane režime smo v slikah z rezultati, ki jih bom v nadaljevanju predstavila kot dobljene rezultate, združili zaradi boljše preglednosti in lažje orientacije.

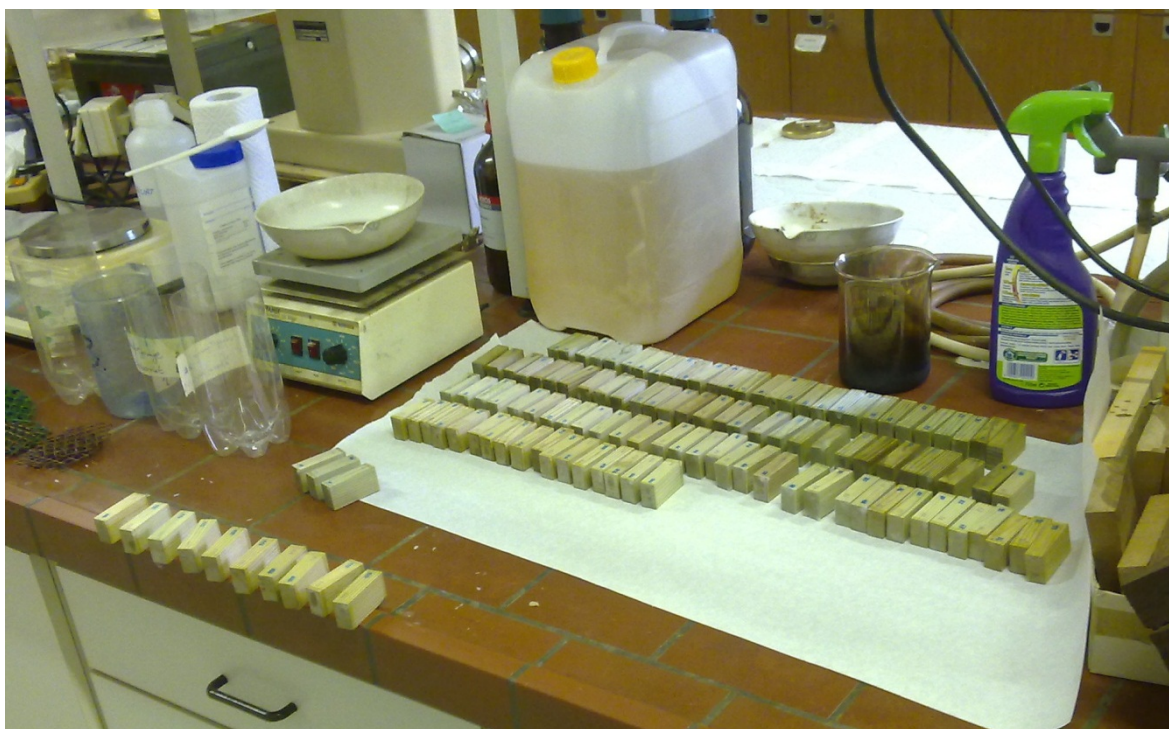
Združeni režimi:

1. režim sušenja: kontrolni režim oz. zračno sušenje,
2. in 3. režim sušenja: kondicioniranje v zaprtem kozarcu,
4. in 5. režim sušenja: kondicioniranje pri nizkih temperaturah,
- 6., 7. in 8. režim: kondicioniranje v nihajoči klimi,
9. in 10. režim: sušenje pri 40 °C.

3.6 IZPIRANJE

Pomembna lastnost zaščitnega sredstva je njegova izpirljivost iz lesa. Vodotopno zaščitno sredstvo se mora med impregnacijo in po njej integrirati z lesnimi strukturami. Če se zaščitno sredstvo samo nakopiči v celičnih lumnih, je izpirljivost takega sredstva bistveno večja.

Izpiranje je potekalo v skladu z modificirano standardno laboratorijsko metodo SIST ENV 1250-2. Standard opisuje postopke za določanje izgub aktivnih snovi in ostalih komponent zaščitnih sredstev iz impregniranega lesa.



Slika 6: Zatesnjevanje čel vzorčkov.

Po opisanem uravnovešanju smo čela vzorcev zatesnili s staljenim parafinom, da smo preprečili izpiranje bakrovih učinkovin iz čel vzorcev (Slika 6). V čašo smo zložili po tri vzorce, impregnirane z istim pripravkom, jih obtežili in prelili s 300 mL destilirane vode (20 °C). Standard predpisuje 100 g destilirane vode na vzorec. Za vsak postopek kondicioniranja smo pripravili po 6 vzorcev, ki smo jih razporedili v dve čaši. Izpiranje je potekalo na laboratorijskem stresalniku (Slika 7), ki je omogočal mešanje vode v čaši. Za izpiranje smo porabili pet dni, medtem smo vodo, ki je prekrivala vzorce, zamenjali šestkrat, kot to natančno predpisuje standard. V prvem dnevu so se menjali trije cikli izpiranja: prvi cikel je trajal eno uro, drugi dve in tretji štiri ure. Po vsakem ciklu smo zamenjali vodo, jo stehali in ob koncu vseh treh ciklov shranili 50 mL vode za nadaljnje raziskave. Nato smo tekom noči pustili vzorce v posodi pokrite in šele naslednji dan začeli s četrtem ciklom izpiranja, ki je trajal osem ur. Sledil je peti cikel, trajajoč 16 ur in zadnji, šesti cikel, ki je trajal 48 ur. Vmes smo redno menjavali vodo, jo tehtali in ob koncu šestega cikla ponovno shranili 50 mL vode potrebne za nadaljnje raziskave. Delež izpranih učinkovin je bil določen po prvem dnevu in po koncu celotnega izpiranja iz izpirkov, ki smo jih shranjevali v ta namen. Izpirke smo analizirali z rentgensko fluorescenčno spektroskopijo

(XRF, Oxford instruments) in atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS VARIAN SPECTRA AA DUO FS240). Delež izpranih učinkovin smo izračunali iz gravimetrično določenih navzemov in koncentracije aktivnih učinkovin v izpirkih.

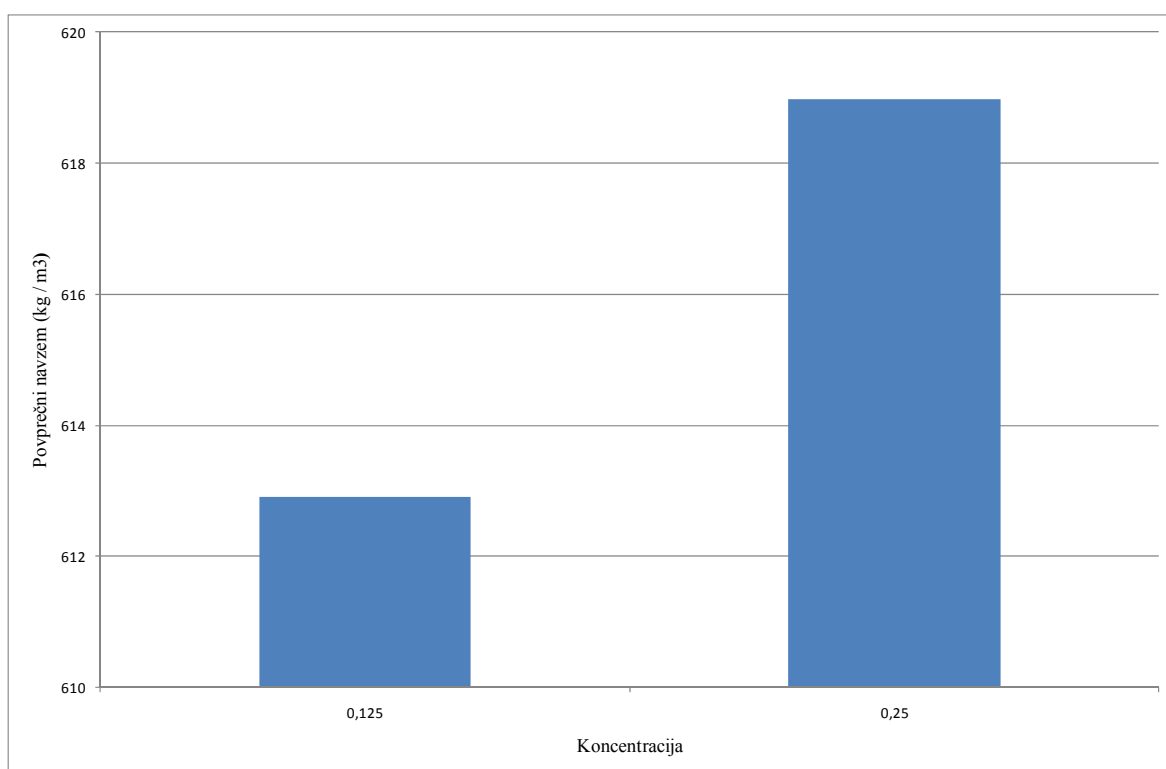


Slika 7: Izpiranje vzorcev na laboratorijskem stresalniku.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 MOKRI NAVZEM

Navzem je eden izmed osnovnih parametrov, s katerimi lahko okarakteriziramo kvaliteto zaščite. Poznamo mokri in suhi navzem zaščitnega sredstva. Mokri navzem izraža celotno količino vnesenega pripravka, biocidov in aditivov s topilom vred. Suhi navzem pa določa količino vnesene suhe snovi, samo biocidov in aditivov, brez topila. Slika 8 prikazuje povprečni navzem. Ta znaša pri nižji koncentraciji ($c_{Cu} = 0,125 \%$) 613 kg/m^3 , pri višji ($c_{Cu} = 0,25\%$) pa 619 kg/m^3 . Razlika v povprečnem navzemu je minimalna in ni statistično značilna. Vzrok za omenjene razlike je variabilnost lesa (gostota lesa, delež ranega in kasnega lesa, orientiranost vzorca, delež beljave in jedrovine...). O podobnih razlikah poročajo tudi drugi raziskovalci (Drnovšek, 2010; Thaler, 2010).

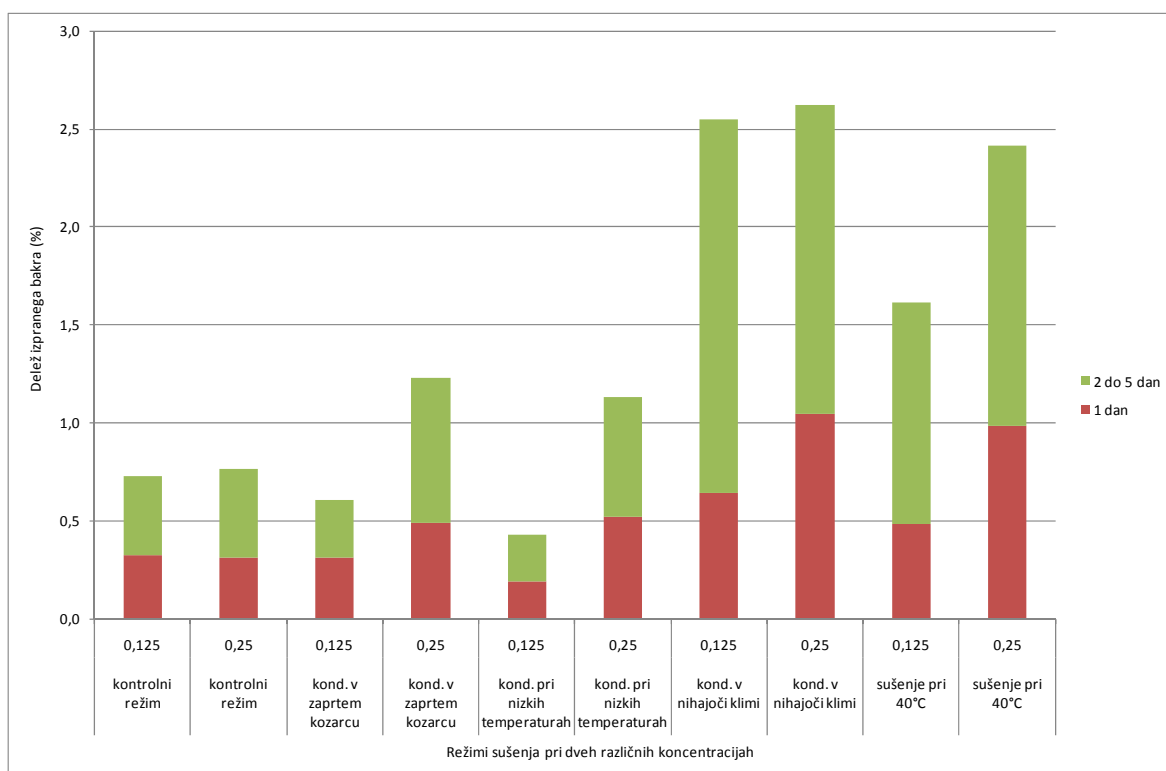


Slika 8: Povprečna mokra navzema zaščitnega sredstva Silvanolin v odvisnosti od koncentracije aktivnih učinkovin.

4.2 PREGLED IZPIRANJA BAKROVIH PRIPRAVKOV IZ IMPREGNIRANEGA LESA

Po končani impregnaciji in kondicioniranju smo vzorce izpirali. Iz slike 9 lahko razberemo delež izpranega bakra (%) po prvem in petem dnevu izpiranja. Režimi so združeni, kot je to navedeno v poglavju 3.5 Fiksacija vzorcev.

Iz vzorcev, impregniranih z raztopino nižje koncentracije se je izpral manjši delež Cu, kot iz vzorcev, impregniranih z raztopino višje koncentracije bakrovega pripravka. Vzorci, zaščiteni z bakrovimi učinkovinami pri nižji koncentraciji so se nasploh bolje vezali v les. Glavni razlog za ta pojav je dejstvo, da bakrovi kompleksi reagirajo s funkcionalnimi skupinami lesa (Hughes, 1999). Ker je količina lahko dostopnih reakcijskih mest omejena, je predvsem pri lesu, impregniranem s pripravki višjih koncentracij, opaziti intenzivnejše izpiranje (Lesar in sod., 2008).



Slika 9: Delež izpranega bakra v odvisnosti od režima sušenja in koncentracije zaščitnega sredstva.

V vseh primerih se je četrtna ali celo dobra polovica bakrovih pripravkov izprala v prvem dnevu. Razlogi za intenzivno izpiranje Cu v prvem obdobju izpiranja se skrivajo v tem, da je koncentracija Cu na površini lesa višja. Poleg tega je po fiksaciji na površini vzorcev ostal del bakra, ki se ni vezal v les, temveč je kristaliziral na površini lesa. Ta baker je bolj podvržen izpiranju, kot bakrove spojine v notranjosti vzorcev.

Pri vzorcih, impregniranih z raztopinami nižje koncentracije Silvanolina se je iz lesa, kondicioniranega po prvih treh režimih, izpralo od 0,4 % do 0,8 % Cu, od tega polovica v prvem dnevu in druga polovica po končanem izpiranju (v preostalih 3 dneh izpiranja). Te vrednosti so zelo nizke v primerjavi z deleži izpranega bakra iz lesa, prepojenega s pripravki višje koncentracije. Izjema so le vzorci, ki smo jih kondicionirali v nihajoči klimi (2,5 % izpranega bakra, od tega 0,6 % po prvem dnevu) in impregnirana smrekovina, sušena pri 40°C, ker se je izpralo do 1,6 % navzetega bakra. Iz tega lahko sklepamo, da temperatura in nihajoča klima slabo vplivata na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov. Za dobro fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov je očitno nujno potrebna tudi ustrezno visoka vlažnost, ki omogoči razporeditev zaščitnega pripravka po preseku lesa in katalizira reakcijo med lesom in baker-etanolaminskim kompleksom (Preglednica 5).

Iz vzorcev, impregniranih z raztopino višje koncentracije Silvanolina se je ne glede na režim, pri katerem smo kondicionirali vzorce, izpralo več bakra, kot iz vzporednih vzorcev, prepojenih z raztopino nižje koncentracije Silvanolina. Namreč, če v les vnesemo preveliko količino bakrovih pripravkov, enostavno zmanjka dostopnih reakcijskih mest v lesu in posledično se del bakrovih pripravkov le obori v celičnih lumnih. Ker se ne vežejo v les kemijsko, se posledično tudi bolj izpirajo. Iz impregniranega lesa, kondicioniranega po prvih treh režimih, se je tako izpralo od 0,7 % do 1,2 % Cu, po zadnjih dveh pa od 2,4 % do 2,6% navzetih bakrovih spojin.

Postopek kondicioniranja ima velik vpliv na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov višje koncentracije v les smreke. Povišana temperatura in neustrezna zračna vlažnost med kondicioniranjem negativno vplivata na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v smrekovino (Preglednica 6).

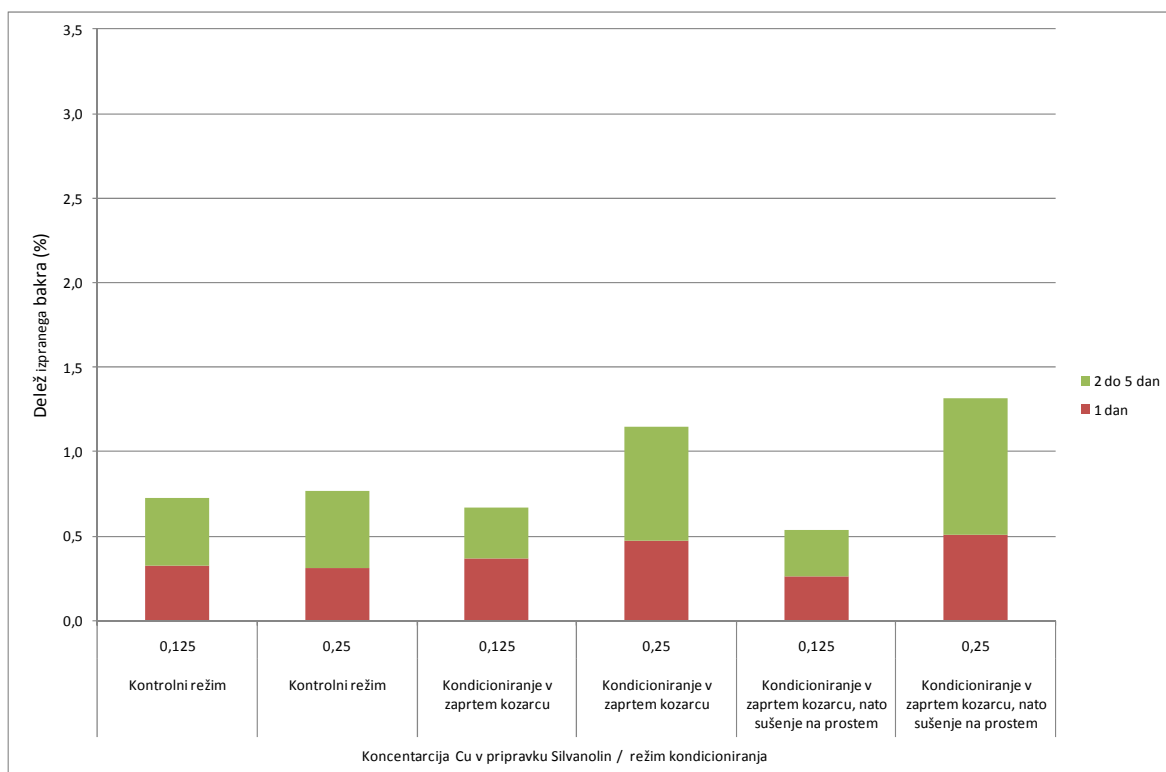
Preglednica 5: Vpliv različnih postopkov kondicioniranja na delež izpranega bakra po prvem in petem dnevu iz lesa impregniranega s pripravkom Silvanolin nižje koncentracije ($c_{Cu} = 0,125$).

Režim	Delež izpranega Cu glede na obdobje		
	1. dan	2-5. dan	skupaj
režim 1	0,32 %	0,40 %	0,73 %
režim 2	0,36 %	0,30 %	0,67 %
režim 3	0,26 %	0,28 %	0,54 %
režim 4	0,22 %	0,21 %	0,43 %
režim 5	0,16 %	0,27 %	0,43 %
režim 6	0,47 %	2,18 %	2,65 %
režim 7	0,74 %	2,23 %	2,97 %
režim 8	0,72 %	1,31 %	2,04 %
režim 9	0,50 %	0,83 %	1,34 %
režim 10	0,46 %	1,43 %	1,89 %

Preglednica 6: Vpliv različnih postopkov kondicioniranja na delež izpranega bakra po prvem in petem dnevu iz lesa impregniranega s pripravkom Silvanolin višje koncentracije ($c_{Cu} = 0,25$).

Režim	Delež izpranega Cu glede na obdobje		
	1. dan	2-5. dan	skupaj
režim 1	0,31%	0,45%	0,77%
režim 2	0,47%	0,67%	1,15%
režim 3	0,50%	0,81%	1,31%
režim 4	0,38%	0,52%	0,91%
režim 5	0,66%	0,70%	1,36%
režim 6	0,97%	1,50%	2,47%
režim 7	1,24%	1,83%	3,06%
režim 8	0,92%	1,41%	2,33%
režim 9	0,86%	1,16%	2,02%
režim 10	1,10%	1,70%	2,81%

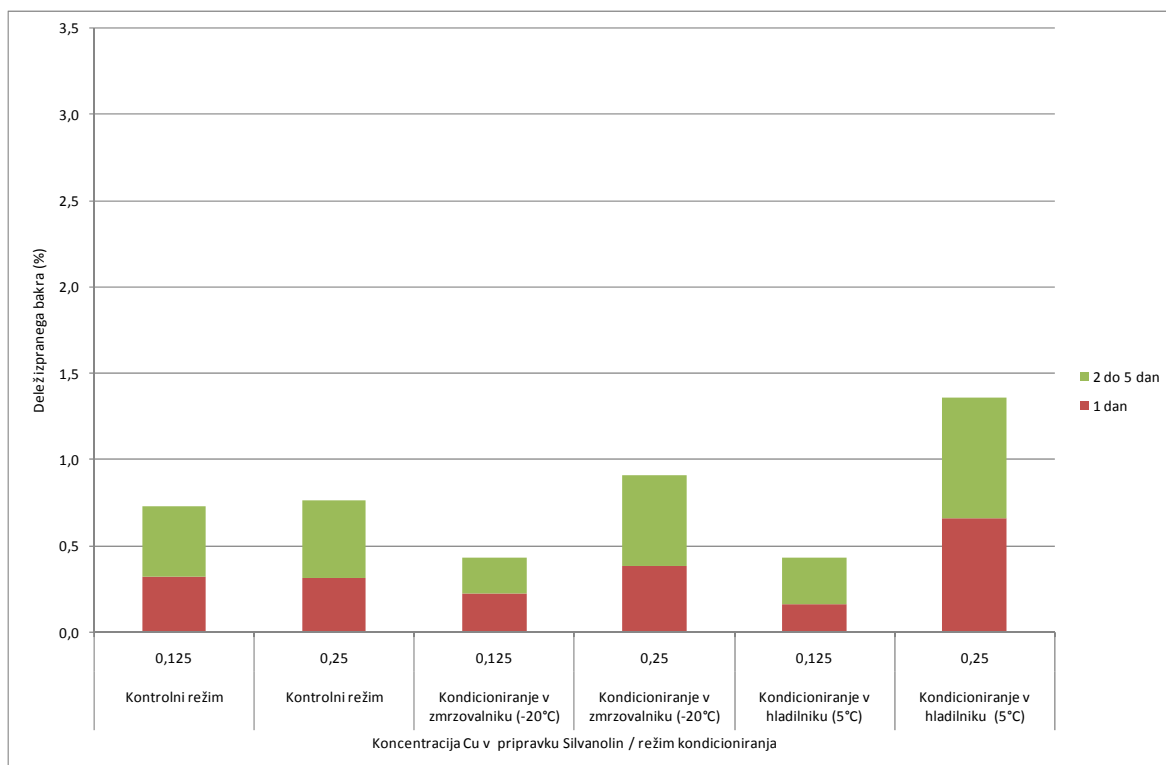
4.2.1 Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega po 2. (kondicioniranje v zaprtem kozarcu) in 3. (kondicioniranje v zaprtem kozarcu, nato sušenje na prostem) režimu



Slika 10: Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega pri 2. in 3. režimu, v odvisnosti od koncentracije zaščitnega sredstva Silvanolin.

Prva stolpica na Sliki 10 prikazujeta kontrolni režim, sušenje na prostem. Vidno je, da je delež izpranega bakra iz lesa približno primerljiv po prvemu in drugem obdobju. Pri vzorcih, impregniranih z raztopino nižje koncentracije Silvanolina, se je ne glede na režim iz lesa izpralo manj bakrovih spojin. Najmanj, 0,5 % navzetega Cu se je izpralo iz vzorcev, kondicioniranih po 3. režimu, kjer smo vzorce najprej tri dni kondicionirali v zaprtem kozarcu, nato pa sušili na prostem. Pri vzorcih, prepojenih z raztopino višje koncentracije pa je ravno nasprotno, saj se je iz vzorcev, kondicioniranih po 3. režimu izpralo največ bakra (0,5 % po prvem in 0,8 % po petem dnevu). Kakorkoli, razlike med 2. in 3. režimom niso velike.

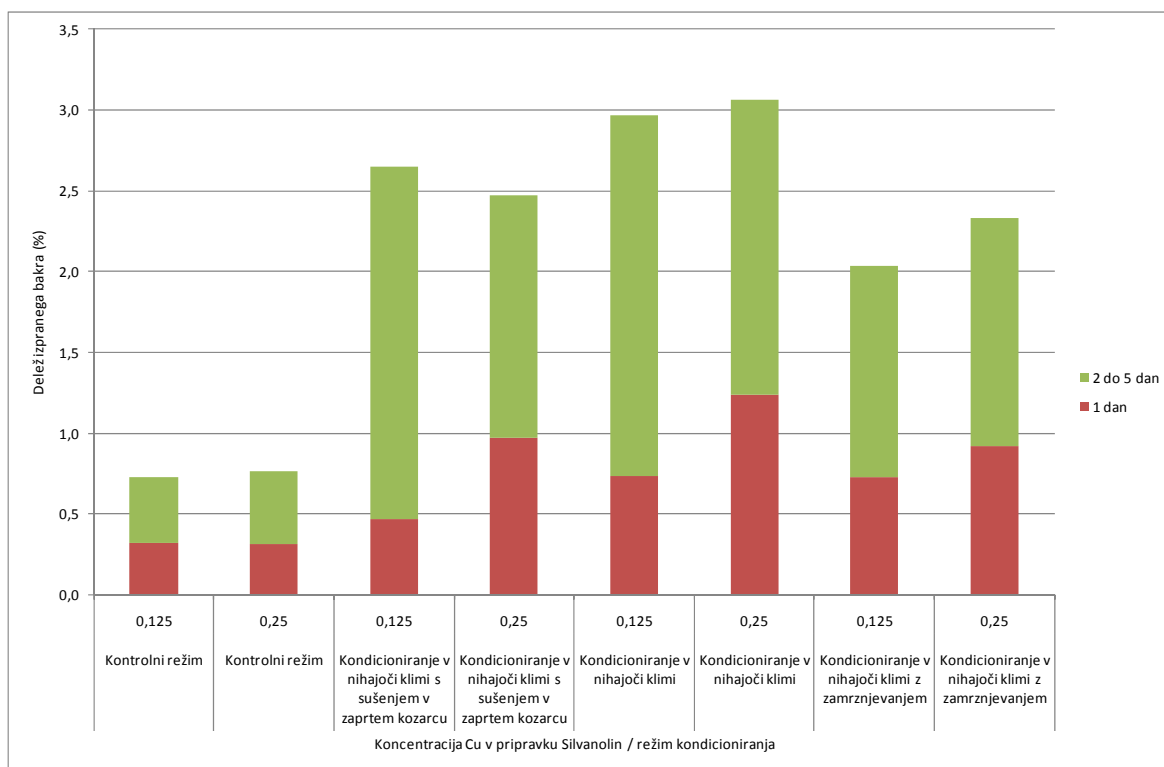
4.2.2 Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega po 4. (kondicioniranje v zmrzovalniku pri -20 °C) in 5. (kondicioniranje v hladilniku pri 5 °C) režimu



Slika 11: Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega pri 4. in 5. režimu, v odvisnosti od koncentracije zaščitnega sredstva Silvanolin.

Iz slike 11 se podobno, kot smo opisali pri prejšnjem poglavju, ponovno potrjuje že ugotovljeno dejstvo, da se iz lesa, zaščitnega z raztopino nižje koncentracije Silvanolina, izpere manj zaščitnega sredstva, kot iz vzporednih vzorcev, prepojenih z raztopino višje koncentracije. Po prvem in drugem obdobju smo določili primerljiv delež izpranega bakra iz lesa. Iz slike 11 lahko jasno razberemo, da nižja kot je temperatura, bolj vpliva na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les. Tretji in četrti stolpič prikazujeta sušenje pri najnižjih temperaturah (- 20 °C) v zmrzovalniku. Iz vzorcev, klimatiziranih pri tako nizki temperaturi, se je izpralo najmanj bakra. Pri vzorcih, impregniranih z nižjo koncentracijo, se je ta režim obnesel najboljše, saj se je iz impregniranega lesa izpralo le 0,43 % navzetega Cu. Iz tega lahko sklepamo, da nizke temperature pozitivno vplivajo na vezavo baker-etanolaminskih spojin.

4.2.3 Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega po 6. (kondicioniranje v nihajoči klimi s sušenjem v zaprtem kozarcu), 7. (kondicioniranje v nihajoči klimi) in 8. (kondicioniranje v nihajoči klimi z zamrzevanjem) režimu



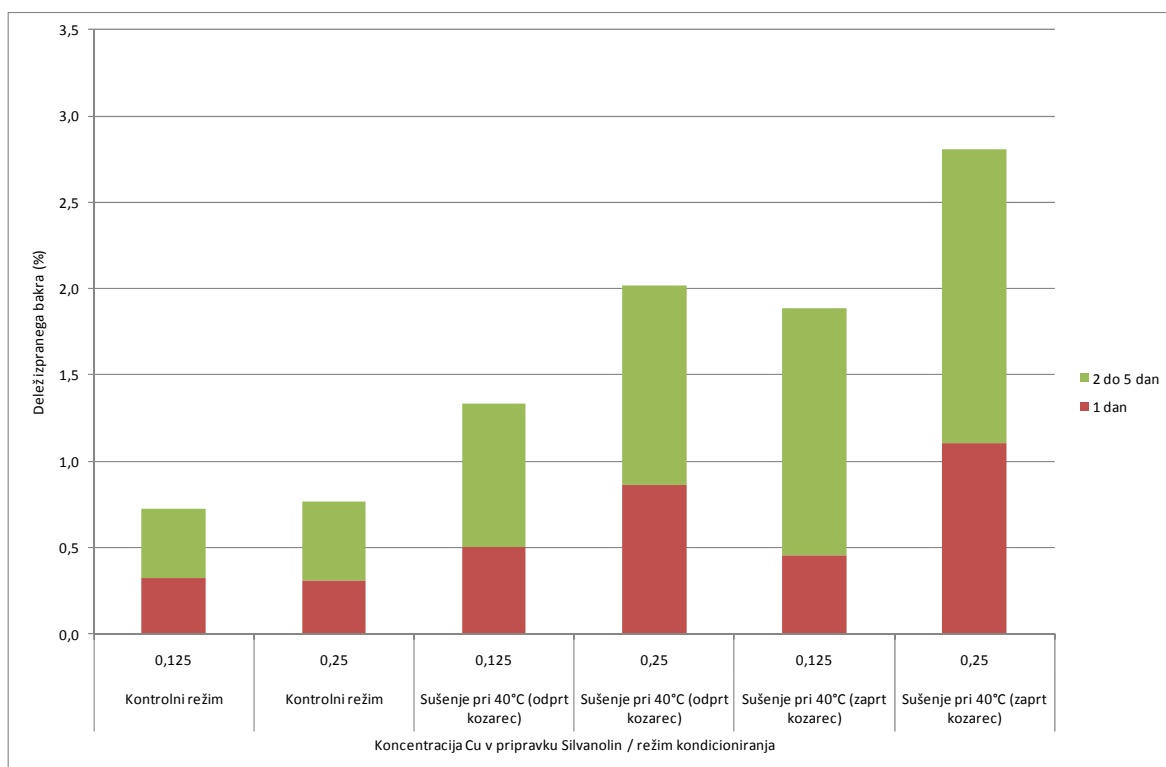
Slika 12: Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega pri 6., 7. in 8. režimu, v odvisnosti od koncentracije zaščitnega sredstva Silvanolin.

Za režime klimatizacije, predstavljene na sliki 12, je značilna nihajoča klima. Med kondicioniranjem so se izmenjavali sušenje, brizganje z vodo, sušenje pri 40 °C in zamrzevanje. V petem in šestem stolpiču so prikazani rezultati izpiranja Cu iz vzorčkov lesa, ki so bili med kondicioniranjem izmenično segrevani na 40 °C in zatem poštropljeni z vodo v komori s 100 % RZV. Ta režim kondicioniranja je pripomogel k najvišjim vrednostim izpranega bakra iz lesa. Neodvisno od koncentracije zaščitnega pripravka se je izpralo od 2,97 % do 3,06 % navzetih bakrovih pripravkov (Preglednici 5 in 6). K tako intenzivnemu izpiranju sta pripomogla visoka temperatura sušenja in voda, s katero smo vsake tri dni nabrizgali impregnirane vzorčke. V celoti gledano, so vsi trije režimi kondicioniranja slabi, saj je izpirljivost baker-etanolamina najvišja, povsod je nad 2 % in

sega do 3,06 %. Takšni načini kondicioniranja so neprimerni za vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les.

V kolikor primerjamo koncentraciji zaščitnega sredstva, se je pri nižji koncentraciji v prvem dnevu izpralo manj bakra, kot pri višji, kjer se je po prvem dnevu izprala približno polovica vsega izpranega bakra. Vendar pa nižja koncentracija ni pripomogla k boljši vezavi zaščitnih pripravkov v les, saj se je v drugem obdobju izpiranja izpral enak delež bakra.

4.2.4 Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega po 9. (sušenje pri 40 °C - odprt kozarec) in 10. (sušenje pri 40 °C - zaprt kozarec) režimu



Slika 13: Delež izpranega bakra iz lesa, kondicioniranega pri 9. in 10. režimu, v odvisnosti od koncentracije zaščitnega sredstva Silvanolin.

Zadnja dva režima, ki smo ju preizkusili, sta bila sestavljena iz sušenja pri 40 °C v zaprtem (režim 9) in odprtem kozarcu (režim 10). Na ta način smo omogočili, da se je del vzorcev med sušenjem povsem posušil, drugi del vzorcev pa je ostal v procesu kondicioniranja vsaj delno vlažen. Iz vzorcev, prepojenih z raztopino nižje koncentracije Cu, se je izpralo manj bakra, kot iz vzporednih vzorcev, prepojenih z raztopino višje koncentracije Cu. Prav tako je iz slike 13 razvidno, da se je manj bakra izpralo iz vzorcev, kondicioniranih v odprtem kozarcu, kot iz vzporednih vzorcev, ki smo jih segrevali v zaprtem kozarcu. Največ bakra, do 2,81 % se je izpralo pri vzorcih, ki smo jih prepojili s Slivanolinom višje koncentracije in smo jih po impregnaciji segrevali v zaprtem kozarcu (10. režim). Iz podatkov, predstavljenih v okviru te raziskave je jasno razvidno, da je bolje, če impregniran smrekov les kondicioniramo pri nižjih temperaturah.

Razlog za boljšo vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les, ki smo ga sušili v odprtih kozarcih se morda skriva v dejstvu, da med segrevanjem impregniranega lesa v zaprtih kozarcih etanolamin ni mogel izhlapeti iz lesa, zato je prišlo do intenzivnejše depolimerizacije lesa, kot pri vzorcih, ki smo jih sušili v odprtih kozarcih.

5 SKLEPI

Tekom raziskovalnega dela v okviru diplomskega projekta, smo prišli do sklepa, da je režim kondicioniranja pomemben za doseganje boljše vezave baker-etanolaminskih zaščitnih sredstev v les.

Ugotovili smo, da na izpiranje bakrovih učinkovin vpliva koncentracija zaščitnega sredstva. Pripravki z nižjo koncentracijo baker-etanolaminskih pripravkov, so se tako bolje vezali v les kot pripravki z višjo koncentracijo. Vzporedno pa smo iz dobljenih podatkov lahko razbrali, da se je že po prvem dnevu izpiranja izpralo skoraj polovico vseh izpranih učinkovin.

S praktičnega vidika pa je najpomembnejši podatek, da vezavo baker-etanolaminskih pripravkov močno poslabšata visoka temperatura in neprimerna vlažnost. Namreč v klimi s 100 % RZV se je izpralo največ bakra, prav tako ni primerna presuha klima, ki slabša vezavo bakrovih pripravkov v les.

V kolikor želimo zagotoviti najboljšo vezavo baker-etanolaminskih zaščitnih sredstev v les, je najbolje, da jih po končani impregnaciji izpostavimo zračnemu sušenju oz. sušenju na prostem, pri čemer ne smemo izpostavljati zaščitnega lesa spreminjajočim se vremenskim razmeram.

6 POVZETEK

Ker je les v tretjem in četrtem razredu izpostavitve izpostavljen različnim dejavnikom razkroja, je potrebno tak les impregnirati. V okviru te diplomske naloge smo želeli osvetliti, kako impregniran les po impregnaciji kondicionirati, da bomo zagotovili čim boljšo vezavo in posledično zmanjšali izpiranje baker-etanolaminskih zaščitnih sredstev iz lesa.

Smrekove vzorčke dimenzije ($1,5 \times 2,5 \times 5,0$) cm³ smo impregnirali s komercialnim pripravkom Silvanolin, dveh različnih koncentracij: 0,25 % Cu in 0,125 % Cu. Te vzorce smo po končani impregnaciji izpostavili različnim pogojem kondicioniranja, visoki in nizki temperaturi, nihajoči vlažnosti, hitremu oziroma počasnemu sušenju... Zatem smo vzorčke izpirali, kot to predpisuje standard SIST ENV 1250-2.

Ugotovili smo, da povišana temperatura in visoka relativna vlažnost med kondicioniranjem negativno vplivata na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov.

V kolikor želimo zagotoviti ustrezno vezavo baker-etanolaminskih zaščitnih sredstev v les, je najbolje, da jih po končani impregnaciji izpostavimo zmernemu sušenju na prostem, pri čemer ne smemo izpostavljati zaščenega lesa previsokim temperaturam in spreminjajočim se vremenskim pogojem.

7 VIRI

- Biocidal Products Directive BPD, (98/8/EC) 1998. Official Journal of the European Communities L 123: 1-63
- Claus I., Kordsachia O., Schröder N., Karstens T. 2004. Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. *Holzforschung*, 58: 573–580
- Drnovšek B. 2010. Primerjava treh standardnih postopkov izpiranja aktivnih učinkovin iz impregniranega lesa. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 49 str.
- Fajfer S. 2007. REACH – nov izziv za lesno industrijo. Univerza v Ljubljani, Društvo inženirjev in tehnikov Slovenije. <http://www.ditles.si/>
- Gorišek Ž. 2009. Les – zgradba in lastnosti: njegova variabilnost in heterogenost. Univerzitetni učbenik. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 178 str.
- Hartford W.H. 1972. Chemical and physical properties of wood preservatives and wood preservative systems. V: Wood deterioration and its prevention by preservative treatments. Vol. 2. Preservative and preservative systems. Syracuse, Syracuse University Press: 154 str.
- Hill C.A.S. 2006. Wood modification: Chemical, Thermal and Other processes. Chichester, Wiley & Sons: 239 str.
- Hughes A.S. 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. thesis, London, Imperial College of Science, Technology and Medicine: 313 str.
- Humar M. 2004. Zaščita lesa danes – jutri. *Les*, 56, 6 : 184–188
- Humar M. 2006. Izpiranje baker-etanolaminskih pripravkov iz lesa. *Zbornik gozdarstva in lesarstva*, 80: 111–118
- Humar M. 2007. Izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa. III. del: Vpliv izhodiščne vlažnosti lesa. *Les*, 59, 3–4 : 67–70
- Humar M. 2008a. Zaščita lesa - Kam gremo. V: *Gradnja z lesom - izziv in priložnost za Slovenijo*. Kitek-Kuzman M. (ur) Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 102–107

- Humar M. 2008b. Absorpcija baker-etanolaminskih zaščitnih pripravkov v les. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 85: 47–54
- Humar M. 2009. Kako zaščititi les? Lesena gradnja v Sloveniji. http://www.lesena-gradnja.si/html/img/pool/Kako_zaititi_les_Humar.pdf (28.7.2011)
- Humar M., Bučar B., Zupančič M., Žlindra D., Pohleven F., 2007b Mehanske spremembe. Influence of ethanolamine on lignindepolymerization and copper leaching from treated Norway spruce and beech wood. The International Research Group on Wood Preservation: IRG–WP 07–30423 1–11
- Humar M., Kalan P., Šentjerc M., Pohleven F., 2005. Influence of carboxylic acids on fixation of copper in wood impregnated with copper amine based preservatives.- Wood sci.technol. 39, 8: 685–693
- Humar M., Lesar B. 2009. Fungicidne lastnosti posameznih sestavin komercialnih baker-etanolaminskih pripravkov za zaščito lesa. V: Humar M. (ur.), Kraigher H. (ur.). Trajnostna raba lesa v kontekstu sonaravnega gospodarjenja z gozdovi, (Studia forestalia Slovenica, 135). Ljubljana: Gozdarski inštitut Slovenije, Silva Slovenica: 107–114
- Humar M., Petrič M. 2000. Etanolamin v zaščitenem lesu. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 61: 143–159
- Humar M., Petrič M., Pohleven F., Despot R. 2003. Upgrading of spruce wood with ethanolamine treatment. Holz als Roh- und Werkstoff, 61: 29–34
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. Les, 57, 3 : 57–62
- Humar M., Žlindra D., Pohleven F. 2007a. Influence of wood species, treatment method and biocides concentration on leaching of copper-ethanolamine preservatives. Building and environment, 42: 578–583
- Humar M., Žlindra D., Pohleven F. 2007c. Fixation of Copper-Ethanolamine Wood Preservatives to Norway Spruce Saw. Acta Chim. Slov.,: 54, 154–159
- Humar M., Žlindra D. 2007. Impregnabilnost in izpirljivost bakrovih zaščitnih pripravkov v odvisnosti od anatomske smeri lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 84: 23–25
- Karlo D. 2006. Vpliv temperature na fiksacijo zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 52 str.

- Kervina-Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 126 str.
- Lesar B., Humar M. 2010. Vrednotenje življenjske dobe lesa, zaščenega z emulzijami voskov in baker-etanolaminskimi pripravki v tretjem razredu izpostavitve. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 93: 23–36
- Lesar B., Kralj P., Žlindra D., Kancilija V., Humar M. 2008. Primerjava standardnih postopkov izpiranja biocidnih učinkovin iz impregniranega lesa. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 86: 59–64
- Petrič M., Kričej B., Humar M., Pavlič M., Tomažič M. 2004. Patination of cherry wood and spruce wood with ethanolamine and surface finishes. Surf. coat. int., Part B, Coat. Trans, 87:149–156
- Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. Forest products journal, 50, 9: 12–19
- Richardson B.A. 1993. Wood Preservation. Second edition. London. E & FN Spon: 226 str.
- SIST EN 113. Preskusna metoda za ugotavljanje preventivne učinkovitosti zaščitnih sredstev proti glivam odprtotrosnicam - Ugotavljanje toksičnih vrednosti. 2006: 36 str.
- SIST EN 335–1. Trajnost lesa in lesnih proizvodov – definicija uporabnostnih razredov. 2006 1.del: Splošno: 10 str.
- SIST ENV 1250. Sredstva za zaščito lesa - Metode za merjenje izgube aktivnih in drugih sestavin konzervansov iz obdelanega lesa 2. del: Laboratorijske metode za jemanje vzorcev za analizo za merjenje izgub, spiranja z vodo ali sintetično morsko vodo. 1994: 10 str.
- Solvent Emissions Directive 1999/13/EC 1999 o omejevanju emisij hlapnih organskih spojin zaradi uporabe organskih topil v nekaterih barvah in lakih in proizvodih za ličenje vozil ter o spremembi Direktive 1999/13/ES Official Publications of the European Communities L013: 1–26.
- Tascioglu P., Cooper P., Ung T. 2005. Rate and extent of adsorption of ACQ preservative components in wood. Holzforschung, 59: 574–580
- Thaler, N. 2010. Izboljšanje impregnabilnosti smrekovine z biovrezovanjem. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za biotehnologijo: 52 str.
- Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. Holzforschung, 25: 143–152

- Thomason S.M., Pasek E.A. 1997. Amine copper reaction with wood components: acidity versus copper adsorption. The International Research Group on Wood Preservation: IRG-WP 973-0161: 14 str.
- Tsunoda K., Nagashima K., Takahashi M. 1997. High tolerance of wood-destroying brown-rot fungi to copper-based fungicides. *Material und Organismen*, 31, 1: 31-44
- Vranjek M. 2009. Površinska obdelava in zaščita lesa. Ljubljana. Konzorcij višjih strokovnih šol za izvedbo projekta IMPLETUM. Zavod IRC: 59 str.
- Walker J.C.F., Butterfiel B.G., Harris J.M., Langrish T.A.G., Uprichard J.M. 1993. Primary wood processing; principles and practice, London, Chapman & Hall: 121-151
- Zhang J., Kamdem D.P. 2000. Interactions of copper-amine with southern pine: retention and Migration. *Wood and Fiber Science*, 32: 332-339

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Mihi Humar za pomoč in vodenje pri izdelavi diplomskega projekta in recenzentu prof. dr. Marku Petrič za opravljeno strokovno recenzijo.

Rada bi se zahvalila tudi mlademu raziskovalcu Boštjanu Lesarju, ki mi je bil skozi eksperimentalni del diplomskega projekta v veliko pomoč in Danielu Žlindri iz Gozdarskega inštituta za opravljanje analiz bakra. Hkrati pa gre zahvala tudi vsem ostalim zaposlenim na Oddelku za lesarstvo, ki so mi na kakšen koli način pomagali.

Posebej bi se rada zahvalila svojim najbližjim za podporo in potrpežljivost.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Mojca ŽLAHTIČ

**VPLIV KONDICIONIRANJA NA VEZAVO BAKER
ETANOLAMINSKIH ZAŠČITNIH SREDSTEV**

DIPLOMSKI PROJEKT

Univerzitetni študij – 1. stopnja

Ljubljana, 2011