

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Blaž BRDNIK

VODOODBOJNOST LESA IMPREGNIRANEGA S SILANOM

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

WATER REPELLENCY OF WOOD IMPREGNATED WITH SILANE

GRADUATION THESIS
University Studies

Ljubljana, 2016

Diplomsko delo je zaključek univerzitetnega študija lesarstva. Eksperimentalno delo je bilo izvedeno v Laboratoriju za obdelavo površin Katedre za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin in v Delovni skupini za patologijo in zaščito lesa Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja imenoval prof. dr. Marka Petriča, za somentorja asist. dr. Matjaža Pavliča in za recenzenta doc. dr. Aleša Stražeta.

Mentor: prof. dr. Marko Petrič

Somentor: asist. dr. Matjaž Pavlič

Recenzent: doc. dr. Aleš Straže

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinjam z objavo diplomskega dela na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je diplomska naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki identična tiskani verziji.

Blaž Brdnik

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Dn
DK UDK 630*84
KG les/silan/vodoodbojnost/ravnovesna vlažnost/protikrčitvena učinkovitost
AV BRDNIK, Blaž
SA PETRIČ, Marko (mentor)/PAVLIČ, Matjaž (somentor)/STRAŽE, Aleš (recenzent)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2016
IN VODOODBOJNOST LESA IMPREGNIRANEGA S SILANOM
TD Diplomsko delo (Univerzitetni študij)
OP IX, 29 str., 4 pregl., 9 sl., 3 pril., 18 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Zaradi vse večje okoljske ozaveščenosti industrija in raziskovalni inštituti iščejo nove načine za zaščito lesa. Kemična modifikacija lesa s silani je eden od obetavnih pristopov za izboljšanje lastnosti lesa, med njimi tudi hidrofobnosti. V diplomski nalogi smo za hidrofobiranje smrekovega lesa uporabili 1 % raztopino enega od alkiltriklorosilanov v heksanu. Za nanašanje raztopine silana smo uporabili različne načine, kot je premazovanje s čopičem in različno dolgo potapljanje v raztopini silana. Ugotovili smo, da se s kemično modifikacijo površine smrekovega lesa s silanom, kontaktni kot vodne kapljice poveča celo do 140° , prav tako pa se je zmanjšal kapilarni vlek tekoče vode v les. Vzorce smo izpostavili tudi vlažnemu zraku in ugotovili, da površinska kemična modifikacija smrekovega lesa s silanom nima večjega vpliva na ravnovesno vlažnost. Razlika v ravnovesni vlažnosti med impregniranimi vzorci in neobdelanimi vzorci je znašala največ komaj 0,9 %. Prav tako smo izračunali protikrčitveno učinkovitost *ASE*, in sicer na dva načina. Pri prvem načinu smo vzorce potapljali v vodo pri normalnih pogojih, pri drugem pa smo prepojitve z vodo izvedli v kombinaciji z izpostavitvijo podtlaku in nadtlatku. Pri obeh postopkih smo dobili približno podobne rezultate, in sicer daljši kot je bil čas impregnacije vzorcev v silanu, boljša je bila *ASE*. Le-ta je dosegla vrednosti do 17,5 %.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 630*84
CX wood/silane/water repellency/equilibrium moisture content/anti-swelling efficiency
ASE
AU BRDNIK, Blaž
AA PETRIČ, Marko (supervisor)/PAVLIČ, Matjaž (co-supervisor)/STRAŽE, Aleš
(reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and
Technology
PY 2016
TI WATER REPELLENCY OF WOOD IMPREGNATED WITH SILANE
DT Graduation Thesis (University studies)
NO IX, 29 p., 4 tab., 9 fig., 3 ann., 18 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Due to increasing concerns for the environment, the industry and research institutions are looking for new ways to protect wood. One of the most promising methods of improving the properties of wood is chemical modification using silanes. For the purposes of this diploma thesis, hydrophobing of spruce wood was carried out by applying a 1 % hexane solution of a silane from the series of alkyl-trichlorosilanes. The silane solution was applied to the wood either by brushing or immersing it in the solution for various times. The chemical modification of spruce wood with the silane increased the water contact angles on samples by up to 140°. At the same time, the capillary-driven uptake of liquid water into the samples was reduced. We also determined that impregnation with silane has almost no effect on the wood's equilibrium moisture content (EMC). The difference between the EMC of silane-impregnated wood and untreated wood had a value of only 0.9 %. The anti-swelling efficiency (*ASE*) was determined in two different ways. The first approach involved immersing samples in water under normal atmospheric pressure and the second involved impregnating the samples with water by applying a combination of exposure to a vacuum and increased pressure. In both cases, similar results were obtained. *ASE* was higher the longer the silane treatment time lasted. *ASE* values of up to 17.5 % were achieved.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI)	III
KEY WORDS DOCUMENTATION (KWD)	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
KAZALO PRILOG	IX
1 UVOD	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	1
1.2 CILJI NALOGE	1
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 VODOODBOJNOST IN KRČENJE LESA	3
2.2 VODOODBOJNOST IN KONTAKTNI KOT	5
2.3 MODIFIKACIJA LESA	5
2.4 POSTOPKI ZA DOSEGANJE VODOODBOJNOSTI	7
2.4.1 Olja	7
2.4.2 Voski	7
2.4.3 Nanopremazi	8
2.4.4 Silani	8
2.4.5 Postopek sol-gel	9
3 MATERIAL IN METODE	11
3.1 MATERIALI	11
3.1.1 Vzorci lesa	11
3.1.2 Impregnacijsko sredstvo	12
3.2 METODE	12
3.2.1 Merjenje kontaktnih kotov	12
3.2.2 Navlaževanje z vodno paro	13
3.2.3 Navzem vode v silaniziran les, določen z metodo kapilarnega vleka s tenziometrom	14
3.2.4 Navzem silana v les, določen z metodo kapilarnega vleka s tenziometrom	15
3.2.5 ASE – Protikrčitvena učinkovitost	15
3.2.5.1 Obdelava vzorcev za določitev ASE pri atmosferskem tlaku	16
3.2.5.2 Obdelava vzorcev za določitev ASE ob prisotnosti podtlaka in nadtlaka	17
4 REZULTATI	18
4.1 KONTAKTNI KOTI VODE	18
4.2 NAVLAŽEVANJE Z VODNO PARO	19
4.3 NAVZEM VODE V SILANIZIRAN LES, DOLOČEN Z METODO KAPILARNEGA VLEKA S TENZIOMETROM	20
4.4 NAVZEM SILANA V LES Z METODO KAPILARNEGA VLEKA S TENZIOMETROM	21
4.5 ASE	21
4.5.1 Določitev ASE s potapljanjem vzorcev v vodo pri normalnih pogojih	21
4.5.2 Določitev ASE s potapljanjem v vodo ob prisotnosti podtlaka in nadtlaka	21
5 RAZPRAVA	22
5.1 KONTAKTNI KOTI – VODOODBOJNOST S SILANOM OBDELANIH VZORCEV	22

5.2	NAVLAŽEVANJE Z VODNO PARO	22
5.3	NAVZEM VODE V SILANIZIRAN LES, DOLOČEN Z METODO KAPILARNEGA VLEKA S TENZIOMETROM	22
5.4	NAVZEM SILANA V LES, DOLOČEN Z METODO KAPILARNEGA VLEKA S TENZIOMETROM	23
5.5	PROTIKRČITVENA UČINKOVITOST - ASE	23
5.6	KONTAKTNI KOT VODE – NAVLAŽEVANJE LESA – NAVZEM VODE – ASE	24
6	SKLEPI	25
7	POVZETEK	26
8	VIRI	28
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Klasifikacija metod modifikacije lesa (Petrič, 2013).....	7
Preglednica 2: Meritve mas in izračunane ravnovesne vlažnosti po navlaževanju z vodno paro.	19
Preglednica 3: Izračunane vrednosti ASE po prvem in po drugem ciklu potapljanja.	21
Preglednica 4: Izračunane vrednosti ASE pri potapljanju v vodo ob prisotnosti podtlaka in nadtaksa.....	21

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Slika kontaktnega kota; A: hidrofobne površine in B: hidrofilne površine (Edited..., 2016).	5
Slika 2: Fotografija vzorcev.	11
Slika 3: 3D model OTS (en.wikipedia.org, 2016).	12
Slika 4: Merjenje kontaktnega kota z instrumentom <i>The Theta (Optical Tensiometer) contact angle goniometer</i> (Foto: Žiga Verbič).	13
Slika 5: Krüss Processor Tensiometer K100 med postopkom merjenja kapilarnega vleka.	15
Slika 6: Vakuumsko-tlačna komora Kambič.	17
Slika 7: Graf kontaktnih kotov na s silanom različno obdelanih podlagah, v odvisnosti od časa.	18
Slika 8: Fotografija kapljice, takoj po odtrganju od kapalke, na vzorcu, ki je bil 2 h namočen v raztopini silana.	18
Slika 9: Navzem vode v odvisnosti od časa potopitve vzorca. Oznaka OTS se nanaša na navzem sredstva OTS v predhodno neimpregniran les, W je navzem vode v kontrolne vzorce, ostale krivulje pa prikazujejo navzem vode v vzorce, ki so bili raztopini silana izpostavljeni različno dolga časovna obdobja, od 30 min do 2 uri.	20

KAZALO PRILOG

- PRILOGA A: Vmesni podatki postopka merjenja *ASE* ob prisotnosti podtlaka in nadtlaka.
PRILOGA B: Vmesni podatki postopka merjenja *ASE* pri atmosferskem tlaku, prvi cikel.
PRILOGA C: Vmesni podatki postopka merjenja *ASE* pri atmosferskem tlaku drugi cikel.

1 UVOD

Različne načine zaščite za les poznamo že skoraj tako dolgo, kot je ta v uporabi. Poleg smole in katrana so za zaščito lesa že v davnih časih uporabljali tudi naravna olja. S porastom kemične industrije v 19. in še posebej v 20. stoletju se je razvilo veliko kemičnih, za okolje in človeka strupenih, zaščitnih sredstev za les. Zaradi vse večje okoljske ozaveščenosti ljudi pa se ta sredstva opuščajo in se iščejo nova, okolju bolj prijazna in nenevarna. Kemična modifikacija lesa s silani je eden od obetavnih pristopov za izboljšanje lastnosti lesa, med njimi tudi hidrofobnosti.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Silicijeve spojine, vključno s silani, so dobro znane snovi za povečanje vodoodbojnosti lesa. V ta namen se veliko uporabljajo tudi halogenirani silani, pri katerih je na Si atom vezan eden ali več alkilnih radikalov. Poročil o uporabi enega od silanov iz te skupine, ki ga obravnavamo v tej nalogi, za hidrofobiranje lesa, je v literaturi zelo malo, čeprav so preliminarni poskusi pokazali, da lahko že s preprostimi postopki nanašanja, kot sta premazovanje in potapljanje, dosežemo odlično vodoodbojnost ali celo superhidrofobnost obdelanega lesa.

1.2 CILJI NALOGE

Za hidrofobiranje smrekovega lesa bomo izbrali spojino iz skupine alkiltriklorosilanov, o kateri je v literaturi z vidika obdelave lesa za doseganje njegove vodoodbojnosti zelo malo podatkov. Za hidrofobiranje lesa bomo uporabili 1 % raztopino silana v heksanu ter preverili, s kakšnimi postopki nanašanja je z izbranim silanom možno les učinkovito hidrofobirati. Prav tako želimo ugotoviti, ali ima les z vodoodbojnimi lastnostmi, ki je bil obdelan s silanom, spremenjene sorpcijske lastnosti.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Predvidevamo, da je možno z obdelavo lesa z izbranim silanom doseči njegovo vodoodbojnost ali celo superhidrofobnost. Verjetno ima s silanom hidrofobiran les tudi drugačne sorpcijske lastnosti od sorpcijskih lastnosti neobdelanega lesa.

2 PREGLED OBJAV

Les je eden izmed najpomembnejših materialov v gradbeni industriji in hkrati edini pravi obnovljivi vir. Zaradi svoje organske sestave pa les postopoma propada zaradi dolgotrajnih vplivov kisika, svetlobe in vode pod atmosferskimi pogoji. Nezaščiten les se bo sčasoma zvil, zlomil, strohnel in razpadel zaradi absorbiranja vode ter hkrati posivel zaradi izpostavljanja UV žarkom. Poleg tega je les vir hranil za mikroorganizme (bakterije in glive) in za insekte, kar vodi k popolnemu biološkemu razkroju. Zaradi tega so zaščitna sredstva za les znana že skoraj tako dolgo, kot je les v uporabi. Poleg smole in katrana so za zaščito lesa v preteklosti uporabljali tudi naravna olja, na primer oljčno olje. S porastom kemične industrije v 19. in predvsem v 20. stoletju se je razvilo veliko kemičnih zaščitnih sredstev za les. Žal je bilo veliko teh sredstev zelo strupenih za človeka, saj so vsebovala spojine bakra, kroma in arzena ter poliklorirane in fenolne spojine. Tako je razvoj nestrupenih zaščitnih sredstev za les danes pomemben cilj. Velik poudarek je na razvoju spojin, ki se iz lesa ne bi izpirale. S tem bi se povečal obseg možnosti za uporabo lesa na prostem in za uporabo na mestih, kjer je stik z zemljo neizogiben. Potekajo tudi prizadevanja za povečanje dimenzijske stabilnosti lesa za izboljšanje njegove uporabnosti v obliki obstojnega surovega materiala. V zadnjih letih se je povečalo število metod in postopkov, ki so bili razviti za modifikacijo lesa. Tako lahko proizvedejo nove lesne produkte, ki imajo zelo izboljšane odpornostne lastnosti in se po svojih tehnoloških lastnostih popolnoma razlikujejo od lastnosti izvirnega lesa. Najučinkovitejše tehnologije, ki se uporabljajo za modifikacijo lesa, so termična obdelava, acetiliranje, furfuraliranje, obdelava z olji in voski, silicijevim dioksidom, silikoni in silani ter obdelava s hitozani (Mahltig in sod., 2008).

2.1 VODOODBOJNOST IN KRČENJE LESA

Glavna lastnost lesa, ki je v središču raziskav pri tej diplomski nalogi, je vodoodbojnost oziroma hidrofobnost. Ustvarjanje vodoodbojnih lastnosti na lesu je zanimivo zaradi različnih razlogov.

Prvič, les kot naraven proizvod lahko sprejme in odda velike količine vodne pare iz vlažnega zraka ali v stiku s tekočo vodo. Glavna pomanjkljivost teh procesov sprejemanja in oddajanja vlage je spremljajoče nabrekanje in krčenje, oz. nizka dimenzijska stabilnost lesa. Zaradi tega je možno pričakovati pojav poškodb, še posebej na lesu, ki ga uporabljamo na mestih s pogosto spreminjajočo se vlago. Zato bi morala vodoodbojna obdelava za les zmanjšati absorpcijo vode in povečati dimenzijsko stabilnost.

Drugič, vodoodbojna obdelava lahko zmanjša nevarnost razkroja lesa, ki je posledica izpostavitve vplivom vremena, saj sprejemanje in oddajanje vlage povzročita mehanske obremenitve, enega izmed vzrokov za nastanek razpok (Mahltig in sod., 2008).

Les je higroskopen naravni material, ki vpija vlago iz okolice. Izmenjava vlage med lesom in zrakom (okolico) je odvisna od relativne vlažnosti in temperature zraka ter trenutno količino vode v lesu. Vlaga v lesu lahko nastopi v dveh oblikah, in sicer kot prosta tekoča voda ali vodna para v lumnih celic, ali pa kot vezana voda v celičnih stenah.

Celična stena je v večji meri sestavljena iz celuloze, hemiceluloze in lignina, hidroksilne skupine v teh spojinah pa povzročajo, da je celična stena higroskopna. To pomeni, da celične stene v lesu rade nase vežejo vodo do določene stopnje, to je do točke nasičenja celičnih sten (TNCS) (Wiedenhoeft, 2010).

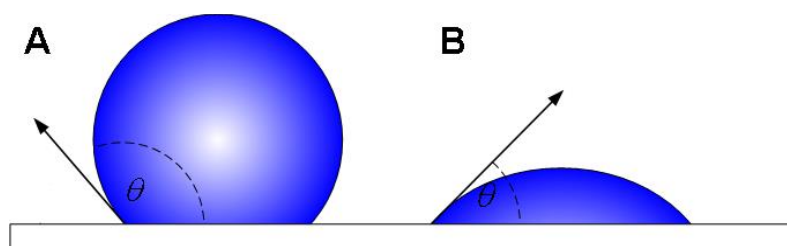
Dimenzijske spremembe lesa (krčenje pri sušenju ali nabrekanje pri navlaževanju) pod točko nasičenja celičnih sten so pri različnih drevesnih vrstah različne, v največji meri pa so odvisne od gostote. Gostejše lesne vrste se bolj krčijo in nabrekajo.

Gostota smrekovine je (300...430...640) kg/m³, volumski skrček $\beta_v = 12,0 \%$, radialni skrček $\beta_r = 3,6 \%$ in tangencialni skrček $\beta_t = 7,8 \%$ (Čufar, 2006).

Les je dimenzijsko stabilen, ko je vsebnost vlage v lesu nad TNCS, to je približno pri 30 % vsebnosti vlage. Pod TNCS les spreminja dimenzije, nabreka, če se vlažnost povečuje, in se krči, če se vlažnost zmanjšuje.

2.2 VODOODBOJNOST IN KONTAKTNI KOT

Pod izrazom kontaktni kot razumemo kot med tangento na vodno kapljico na vzorcu in med površino vzorca (slika 1).



Slika 1: Slika kontaktnega kota; A: hidrofobne površine in B: hidrofilne površine (Edited..., 2016).

Les je zapleten, higroskopen, porozen, fizikalno in kemično heterogen material. Obnašanje vodne kapljice na površini lesa je pogosto drugačno kot pa na površinah kovin ali polimernih materialov.

Če je kontaktni kot od 0 do 90° je površina hidrofilna, če pa je večji od 90° je površina hidrofobna oziroma vodoodbojna. Na velikost kontaktnega kota vplivata tako kemična sestava vzorca in kapljice kot tudi hrapavost površine (Piao in sod., 2010).

2.3 MODIFIKACIJA LESA

Kadar je les zaščiten pred direktnim stikom s tekočo vodo, je njegova vsebnost vlage pod točko nasičenja celičnih sten in je funkcija parnega tlaka oz. relativne vlažnosti ter temperature zraka. Les v uporabi je lahko izpostavljen tako dolgoročnim (sezonskim) kot kratkoročnim (dnevnim) klimatskim spremembam. Te spremembe so običajno postopne, kratkoročne spremembe pa vplivajo le na površino lesa.

Les se zaradi svojih številnih prednosti, kot so enostavna obdelava, estetske lastnosti, obstojnost in obnovljivost, uporablja že od prazgodovine, žal pa ima tudi nekaj nezaželenih lastnosti, kot so razkroj z mikroorganizmi, neodpornost proti ognju in UV sevanju ter dimenzijska nestabilnost zaradi vpliva vlage, ki je tudi ena od lastnosti, ki nas zanima v tej diplomski nalogi.

Les se lahko zmoči na več načinov, npr. z izpostavitvijo dežju z vetrom, s kondenzacijo, zaradi rose ali taljenja snega ali ledu. Rezultat je po navadi vedno isti, to je poslabšanje lastnosti površine lesa in/ali premaza.

Nezaželene lastnosti lesa lahko spremenimo (izboljšamo) na različne načine, med drugim tudi z aplikacijo površinskih premazov ali z modifikacijo lesa.

Cilj kemične modifikacije lesa je izboljšati različne lastnosti lesa, kot so odpornost proti obrabi, sorptivnost, dimenzijska stabilnost, trdota in trdnost. Poleg tega so pomembni dejavniki tudi odpornost proti UV sevanju in vremenskim vplivom ter zmanjšanje gorljivosti. Različne vrste kemičnih spojin so že bile uporabljene za kemično modifikacijo lesa: anhidridi, kislinski kloridi, karboksilne kisline, izocianati, aldehidi, alkil kloridi, laktoni, nitrili in epoksidi.

Glavna mesta reakcij so hidroksilne skupine polimerov v celičnih stenah celuloze, hemiceluloze in lignina. Za uspešno modifikacijo je ključnega pomena odlaganje sredstva v celični steni. Zato mora biti kemikalija ali njeno topilo sposobno prodreti v celično steno, da reagira s hidroksilnimi skupinami (Donath in sod., 2004).

Aktivna modifikacija lesa je postopek, pri katerem spremenimo kemično sestavo lesa, poznamo pa tudi pasivno modifikacijo, pri kateri ostane kemijska struktura gradnikov lesa nespremenjena (npr. prepojitev celičnih lumnov s smolo). Površinska modifikacija pa je sprememba le prvih nekaj slojev površine lesa (Petrič, 2013). Postopek impregnacije smrekovega lesa z 1 % raztopino silana v heksanu tako spada v aktivno površinsko kemično modifikacijo lesa. V preglednici 1 je prikazana klasifikacija postopkov modifikacije lesa in njihov način delovanja.

Preglednica 1: Klasifikacija metod modifikacije lesa (Petrič, 2013).

Tip modifikacije	Primer	Del lesa, na katerega deluje postopek modifikacije
Aktivna	Kemična modifikacija	Celične stene Površina
	Termična modifikacija Encimatska modifikacija	Celične stene Površina
Pasivna	Impregnacijska modifikacija	Celične stene so impregnirane z modifikacijskim sredstvom. Lumni celic so napolnjeni z modifikacijskim sredstvom.

2.4 POSTOPKI ZA DOSEGANJE VODOODBOJNOSTI

V nadaljevanju je opisanih nekaj pomembnejših, okolju prijaznejših postopkov obdelave lesa za doseganje vodoodbojnosti.

2.4.1 Olja

Vedno več ljudi se zaradi prijaznosti do okolja in naravnega videza pri premazovanju lesa odloča za uporabo naravnih olj. Naravna olja so tekočine rastlinskega ali živalskega izvora, kemično gledano pa so to triestri glicerola in maščobnih kislin – trigliceridi. Značilnost naravnih olj je, da pri utrjevanju poteče oksidativno zamreženje s kisikom iz zraka, proces utrjevanja je kemijski in ne fizikalni kot pri voskih. Poznamo sušeča, polsušeča in nesušeča olja. Pri sušičih oljih utrditev poteče do konca, pri polsušičih oljih na površini ostane lepljiva plast, ki se nikoli ne utrdi, nesušeča olja pa ostanejo vedno tekoča.

Oljne premaze lahko nanašamo na površino s premazovanjem s čopičem, najbolj pogosto pa jih nanašamo z utiranjem s krpo. Po prvem nanosu počakamo nekaj časa, nakar s krpo ali pa z gobico zloščimo premazano površino, obenem pa zberemo s površine preostalo nezreagirano olje. Potem površino pobrusimo in postopek še enkrat ali večkrat ponovimo (Petrič, 2002a).

2.4.2 Voski

Voski so eno izmed najstarejših sredstev za površinsko obdelavo lesa. Za razliko od olj zaprejo površino lesa in mu dajo svetleč videz.

Voske lahko nanašamo z brizganjem (če so tekoči), v večini primerov pa se na les nanašajo s premazovanjem s krpo. Po premazovanju je priporočljivo loščenje, ki ga lahko izvedemo s krpo (volneno, flanelasto...) ali pa s polirnim strojem. Na ta način premazani površini še polepšamo naravni videz in izboljšamo lastnosti. Voskano površino je potrebno redno vzdrževati in obnavljati. Nanašanje in obdelava lesa z voskom nam vzame veliko več časa kot premazovanje s sintetičnimi premazi, vendar so voskane površine lepe, imajo izrazito teksturo, prijeten vonj in otip ter naravni sijaj (Petrič, 2002b; Polanc, 2002).

2.4.3 Nanopremazi

Nanodelci anorganskih solov oziroma nanosoli so transparentne in stabilne disperzije anorganskih delcev v nano velikosti v vodi ali v mešanicah organskih tekočin. Premer anorganskega delca je manj kot 50 nm. Ta ekstremno majhna velikost delcev je pomemben pogoj za oblikovanje transparentnih filmov, ki se po nanosu na površino materiala dobro oprijemajo podlage in tudi po tem, ko se tam posušijo.

Nanosole lahko nanašamo na les z različnimi tehnikami, kot so pršenje, barvanje, namakanje ali impregniranje z vakuumom in/ali tlakom. S premazovanjem ali pršenjem se s formacijo premaza iz nanosolov zaščiti samo površina lesa. Z namakanjem v nanosole oziroma z uporabo tehnik vakuuma in/ali tlaka pa se les impregnira globoko v notranjost (Mahltig in sod., 2008).

2.4.4 Silani

V zadnjem desetletju je obdelava lesa s silani pritegnila zanimanje mnogih raziskovalcev, in sicer z namenom izboljšati lastnosti lesa, kot so dimenzijska stabilnost, odpornost proti vlagi in biološka odpornost. Trud so vložili v impregnacijo lesa z različnimi silanovimi raztopinami pod zmanjšanim tlakom in/ali pri povišani temperaturi. Cilj raziskav je reakcija hidroksilnih skupin gradnikov celične stene lesa z različnimi tipi reakcij s silani, npr. estrenje, karbamiliranje, etrenje, alkoholiza in kondenzacija. Posledično so dosegli zmanjšano nabrekanje lesa, izboljšano hidrofobnost in zvišano odpornost pred razkrojem zaradi rjavih in belih lesnih gliv (Baur in Easteal, 2013).

Zaradi vse večje skrbi za okolje industrija in raziskovalni inštituti iščejo nove načine za zaščito lesa, da bi nadomestili konvencionalna zaščitna sredstva. Kemična modifikacija lesa je obetaven pristop ne samo za izboljšanje trajnosti lesa, ampak tudi za nadaljnje izboljšanje lastnosti že obstoječih premazov, kot so dokazali Kumar in sod. (2015). Z modifikacijo poliuretanskega (PU) premaza, ki je bil pripravljen iz utekočinjenega lesa, so s silanom (OTS) izboljšali vodoodbojnost premaza oziroma preprečili prodor vode v premaz.

V preteklih letih je bilo uporabljenih veliko število različnih silicijevih spojin za zaščito lesa. Silicij je drugi najpogostejši element na svetu, za kisikom, (50 %) in predstavlja približno 25 % zemeljske skorje. Večinoma ga najdemo v obliki soli ali estrov silicijeve kisline, le redko v čisti obliki silicijevega dioksida.

Ločimo med:

- anorganskimi silikati, kot je vodno steklo (Na ali K silikat),
- silikoni (polidimetilsiloksani),
- alkoksisilani (organska alkoksidna skupina + silan),
- klorosilani.

Kemična modifikacija lesa s silani lahko poteka na dva način:

1. Impregnacija s silanom, kjer les impregniramo z monomerom silana, nakar v celičnih stenah poteče kondenzacija oz. tako imenovana reakcija sol-gel.
2. Sol impregnacija, kjer silani hidrolizirajo pred impregnacijo lesa (Pries, 2014).

2.4.5 Postopek sol-gel

Sol-gel je postopek za pripravo organsko-anorganskih hibridov. To je hidroliza kovinskih (v večini primerov silicijevih) alkoksidov, ki ji sledi kondenzacija. V procesu hidrolize nastane koloidna suspenzija, to je mešanica trdih delcev v tekočini. Hidrolizi takoj sledi kondenzacija, kjer se monomerni hidrolizirani alkoksidi povežejo v tridimenzionalne

meje. Ko je stopnja zamreženja dovolj visoka, preide tekoče sol stanje v trdno, dobimo gel, v katerega je ujeto topilo (Brinker in Scherer, 1990).

Silani se uporabljajo kot pospeševalec adhezije med organskimi in anorganskimi snovmi. Alkoksidne skupine silanov lahko hidroliziramo, da se tvorijo silanoli, ki nato kondenzirajo v tridimenzionalne enote. Kondenzacija se začne, ko je hidroliza še v postopku in najprej vodi do nastanka koloidnih oligomernih delcev, imenovanih solov. Nadaljnja reakcija povzroči navzkrižno povezovanje teh sol delcev, tako da nastanejo zelo kondenzirani geli (postopek sol-gel). Različni fizikalni in kemijski faktorji (npr. temperatura, pH katalizatorja, razmerje H_2O-Si) povzročijo spremembe v postopku hidrolize in kondenzacije kot tudi v strukturi dobljenih izdelkov. Hidroliza in kondenzacija nikoli ne dosežeta zaključka, čeprav je na voljo presežek vode. Tako so reaktivne skupine še vedno prisotne v gelu, na katerih lahko potečeta nadaljnja hidroliza in kondenzacija (Brinker in Scherer 1990).

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Vzorci lesa

Vzorci za izvajanje testov smo izdelali iz smrekovega lesa (*Picea abies* Karst.). Smreka je avtohtona drevesna vrsta severne Evrope in gorovij srednje Evrope. Smrekov les ali smrekovina ima jedrovino rumenkasto bele barve, v starosti lahko tudi rumenkasto rjave. Branike, od ozkih do zelo širokih, so razločne, prehod med ranim in kasnim lesom je večinoma postopen (Čufar, 2006).

Vsi vzorci so bili izžagani iz enega kosa lesa, brez napak in pravilno orientirani glede na smer lesnih vlaken (radialno, tangencialno, aksialno). Vse vzorce smo pregledali, da ne bi vsebovali kakšnih anatomskih posebnosti, kot so grče, smolike ali razpoke, robove pa smo rahlo pobrusili z brusnim papirjem granulacije 180, ravno toliko, da smo odstranili majhne iveri, ki so ostale pri žaganju.

Na sliki 2 so prikazani uporabljeni vzorci. Levo so prikazani vzorci 20 mm × 20 mm × 30 mm, ki smo jih namenili za določanje protikrčitvene učinkovitosti (ASE) in navzema vode ter silana. Desno pa so prikazani vzorci za določitev ravnovesne lesne vlažnosti.

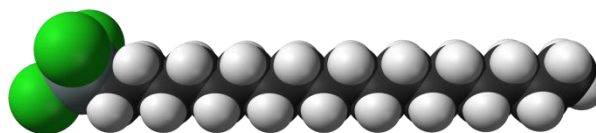


Slika 2: Fotografija vzorcev.

3.1.2 Impregnacijsko sredstvo

Za impregnacijo vzorcev smo uporabili 1 % raztopino sredstva OTS v heksanu. OTS ali oktadeciltriklorosilan je silicijeva spojina iz skupine alkiltriklorosilanov. Poimenujemo ga lahko tudi triklorosililoktadekan ali triklorooktadecilsilan. Njegova kemijska formula je $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{17}\text{-SiCl}_3$. Je gorljiv, reagira z vodo in lahko poškoduje sluznico (en.wikipedia.org, 2016).

OTS je amfifilna molekula, ki je zgrajena iz dolgoverižne alkilne skupine ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) in iz polarne glavne skupine (SiCl_3) (Gelest, 2014).



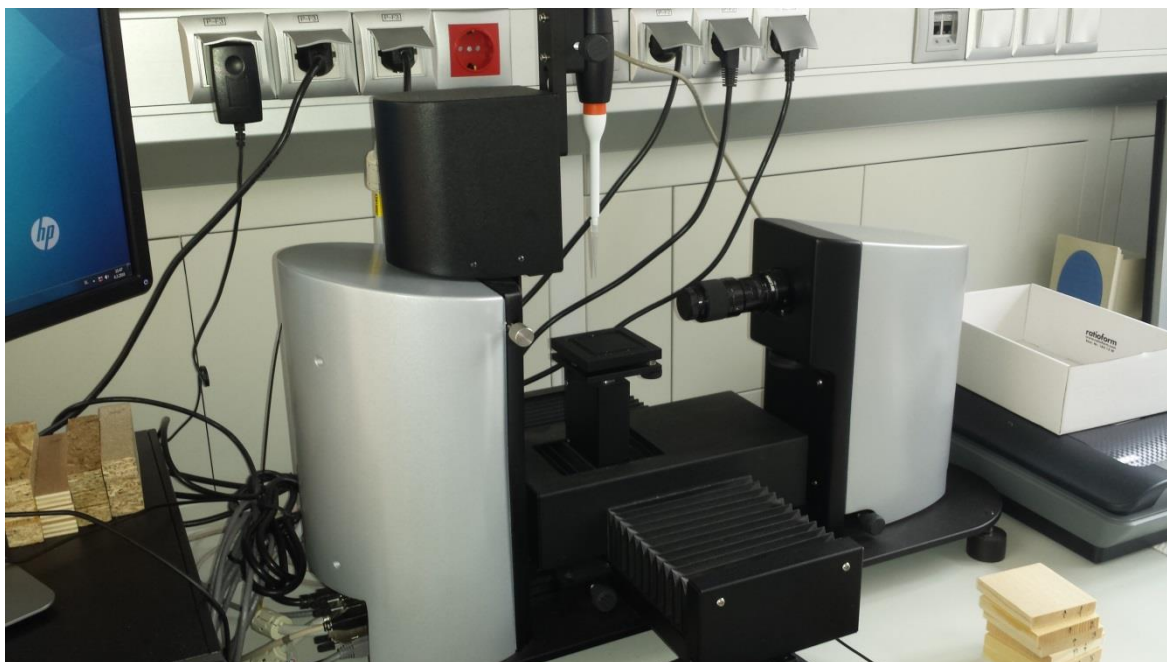
Slika 3: 3D model OTS (en.wikipedia.org, 2016).

3.2 METODE

3.2.1 Merjenje kontaktnih kotov

Za postopek merjenja kontaktnih kotov smo pripravili 5 različnih vzorcev smrekovine. Prvega smo z raztopino silana premazali s čopičem, drugega smo potapljali 30 min, tretjega 1 uro, četrtega 2 uri, enega pa smo pustili neobdelanega in nam je služil kot kontrola. Za določanje kontaktnih kotov destilirane vode na kontrolnih površinah in na površinah vzorcev impregniranega lesa smo uporabili goniometer za določanje kontaktnih kotov »The Theta (Optical Tensiometer) contact angle goniometer« proizvajalca Biolin Scientific Oy, Espoo – Finska (slika 4). Kontaktne kote smo izmerili s pomočjo digitalnega fotoaparata in računalniške aplikacije goniometra. Kaplje, velikosti približno 4 μL , smo nanesli s pomočjo dozirnika. Snemanje posnetkov smo nastavili na 60 s, čas, ko so se začeli računati kontaktni koti (0 s), pa se je meril po odcepitvi kaplje od konice dozirnika po prvem stiku kaplje s substratom. Odčitavanje smo za vsak vzorec izvedli na 9 posnetkih

različnih vodnih kapljic in zabeležili smo aritmetično sredino. Meritve smo izvedli pri konstantni temperaturi (23 ± 2) °C.



Slika 4: Merjenje kontaktnega kota z instrumentom *The Theta (Optical Tensiometer) contact angle goniometer* (Foto: Žiga Verbič).

3.2.2 Navlaževanje z vodno paro

Za raziskavo sorpcije vodne pare smo pripravili 15 vzorcev dimenzij 20 mm radialno, 20 mm tangencialno in 250 mm aksialno. 5 vzorcev smo premazali s čopičem, 5 smo jih v raztopino silana potopili za 2 uri, 5 pa smo pustili neobdelanih in so služili za kontrolo.

Vzorce smo najprej sušili 48 ur pri temperaturi (103 ± 2) °C, do absolutno suhega stanja. Po sušenju smo vzorce ohladili v eksikatorju in jih stekali. Dobili smo maso absolutno suhega lesa m_0 , nato pa smo jih vstavili v stekleno komoro. Na dnu komore je bila solna raztopina cinkovega sulfata (ZnSO_4), zaradi katere je bila v komori pri sobni temperaturi relativna vlažnost zraka 87 %. Vzorce smo v komori pustili do konstantne mase in ponovili tehtanje, da smo dobili maso vlažnega lesa m_{vl} . Iz izmerjenih mas smo po enačbi 1 izračunali ravnovesno lesno vlažnost U .

$$U = \frac{m_{\text{vode}}}{m_0} = \frac{m_{\text{vl}} - m_0}{m_0} \times 100 [\%] \quad \dots (1)$$

m_{vode}	masa vode v lesu [g]
m_0	masa absolutno suhega stanja [g]
m_{vl}	masa vlažnega lesa [g]
U	ravnovesna lesna vlažnost [%]

3.2.3 Navzem vode v silaniziran les, določen z metodo kapilarnega vleka s tenziometrom

Na absorpcijo tekoče vode v les vplivajo različni dejavniki, med njimi ima velik vpliv tudi usmerjenost lesnih vlaken. Najbolj intenzivna je v vzdolžni smeri, kar se zgodi, ko je izpostavljeno tako imenovano čelo ali prečni prerez vzorca.

Za postopek merjenja navzema lesa s tekočo vodo smo pripravili 20 glede na rast lesnih vlaken orientiranih vzorcev dimenzij 20 mm × 20 mm × 30 mm. 5 vzorcev smo potopili v raztopino silana za 30 min, 5 smo jih potopili za 1 uro, 5 za 2 uri, 5 kontrolnih vzorcev pa smo pustili neobdelanih. Vzorce smo po potopitvi pustili 2 dni pri sobni temperaturi (23 ± 2) °C in relativni zračni vlažnosti (50 ± 5) %.

Na tako pripravljenih vzorcih smo proučevali absorpcijo tekoče demineralizirane vode s čela pri potopitvi v globino 1 mm. Vse meritve smo izvajali pri sobni temperaturi (23 ± 2) °C in relativni zračni vlažnosti (50 ± 5) % z instrumentom Krüss Processor Tensiometer K100 (slika 5). Čas merjenja je bil 200 s, z intervali merjenja 2 s.



Slika 5: Krüss Processor Tensiometer K100 med postopkom merjenja kapilarnega vleka.

3.2.4 Navzem silana v les, določen z metodo kapilarnega vleka s tenziometrom

Da bi ocenili, kakšna je razlika med absorpcijo raztopine silana v sveže pripravljene lesne vzorce v primerjavi z absorpcijo tekoče vode, smo uporabili enake vzorce in postopek kot pri metodi določanja navzema vode v silaniziran les z metodo kapilarnega vleka s tenziometrom. Vendar smo v tem primeru v instrument vpeli neobdelane vzorce, namesto vode pa smo imeli v čaši 1 % raztopino silana v heksanu.

3.2.5 ASE – Protikrčitvena učinkovitost

Za določitev ASE (angl. Anti-Swelling Efficiency) smo pripravili enake vzorce kot za določitev absorpcije tekoče vode. Postopek smo izvedli na dva načina, in sicer smo pri prvem načinu vzorce potapljali v demineralizirano vodo pri normalnem zračnem tlaku, pri drugem načinu pa smo uporabili vakuumsko komoro. Za vsak način vzorčenja smo uporabili po 5 vzorcev. 10 smo jih potopili v raztopino silana za 30 min, 10 za 1 h, 10 za 2 h, 10 pa smo jih pustili neobdelane za kontrolo. Prvih pet preskušancev izmed vsake skupine vzorcev smo uporabili za klasično potapljanje, ostale vzorce pa smo uporabili za potapljanje ob prisotnosti podtlaka in nadtlaka.

Vrednosti ASE smo izračunali tako, da smo najprej stehali absolutno suhe pripravljene vzorce ter s kljunastim merilom izmerili njihove dimenzije v radialni, tangencialni in aksialni smeri glede na smer lesnih vlaken.

Iz dobljenih meritev, to je mase in dimenzije v radialni, tangencialni in aksialni smeri glede na rast lesnih vlaken - najprej pri absolutno suhem stanju, nato pa še pri stanju po vzpostavitvi ravnovesne lesne vlažnosti - smo po enačbi (2) izračunali koeficient volumskega nabreka S in po enačbi (3) protikrčitevno učinkovitost (ASE) (Ibach, 2010).

$$S = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100[\%] \quad \dots (2)$$

S koeficient volumskega nabreka [%]
 V_1 volumen absolutno suhega stanja [g]
 V_2 volumen po navlaževanju [g]

$$ASE = \frac{S_2 - S_1}{S_1} \times 100[\%] \quad \dots (3)$$

ASE protikrčitvena učinkovitost [%]
 S_1 koeficient volumskega nabreka kontrolnih vzorcev [%]
 S_2 koeficient volumskega nabreka obdelanih vzorcev [%]

3.2.5.1 Obdelava vzorcev za določitev ASE pri atmosferskem tlaku

Po pripravi vzorcev smo te vstavili v sušilnik pri temperaturi 103 ± 2 °C. Po 24 urah smo jih vzeli iz sušilnika, pustili nekaj časa v eksikatorju, da so se ohladili, nato pa smo jih stehali in s kljunastim merilom izmerili njihove dimenzije v aksialni, radialni in tangencialni smeri. Potem smo vse vzorce z oznakami od 1 do 5 popolnoma potopili v demineralizirano vodo za 24 ur. Po potapljanju smo s površine vzorcev narahlo zbrisali vodo in jih še enkrat stehali in izmerili dimenzije. Celoten zgoraj opisan postopek smo potem ponovili še enkrat.

3.2.5.2 Obdelava vzorcev za določitev ASE ob prisotnosti podtlaka in nadtlaka

Tudi te vzorce smo najprej posušili v sušilniku na absolutno suho stanje, ohladili v eksikatorju, stehtali in s kljunastim merilom izmerili dimenzije. Po tehtanju smo jih popolnoma potopili v demineralizirano vodo, nakar smo vse skupaj vstavili v vakuumsko-tlačno komoro Kambič (slika 6). Vzorce smo najprej izpostavili podtlaku 0,8 bar za 1 uro, nato pa še 1 uro nadtlaku 8 bar. S tem smo dosegli popolno prepojenost vzorcev z vodo. Po impregnaciji smo z vzorcev narahlo zbrisali odvečno vodo s površine, jih stehtali in izmerili dimenzije. Potem so bili vsi vzorci ponovno sušeni v sušilniku.

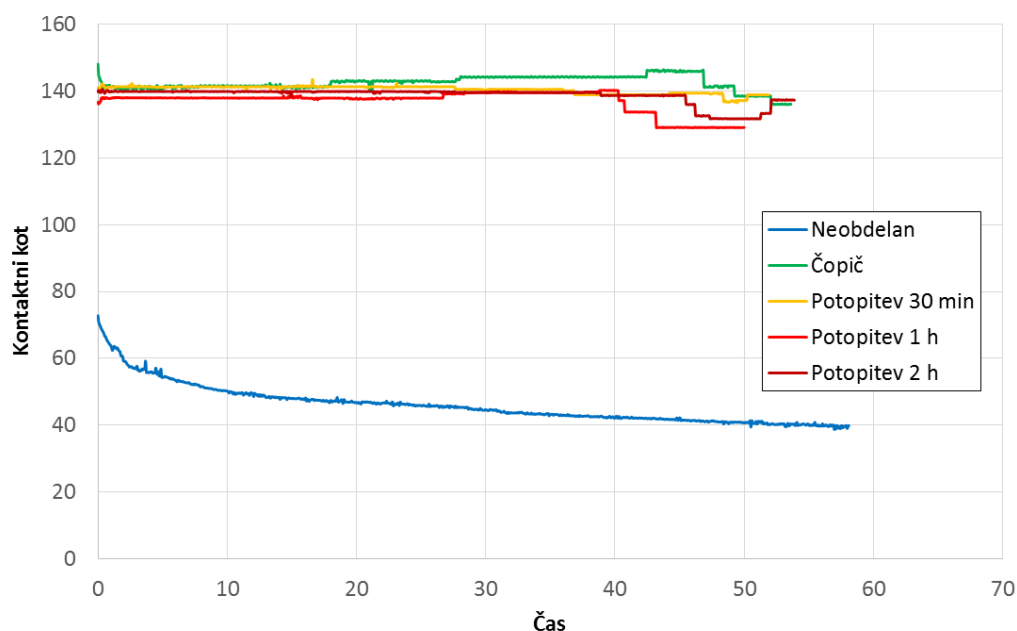


Slika 6: Vakuumsko-tlačna komora Kambič.

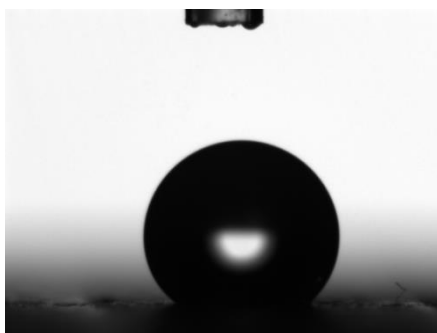
4 REZULTATI

4.1 KONTAKTNI KOTI VODE

Iz meritev, pridobljenih z goniometrom, smo za vsak vzorec iz več kapljic izračunali aritmetično sredino in narisali graf spremembe kontaktnega kota v odvisnosti od časa od spusta kapljice na površino (slika 7). S slike 7 je razvidno, da je bila vrednost stičnega kota vode na kontrolnih vzorcih pod 80° in je po nanosu še precej upadla, na 40° , medtem ko so bile vrednosti na podlagah, obdelanih s silani, med seboj precej podobne, bistveno višje od vrednosti na kontrolnih vzorcih, okrog 140° , ter v času merjenja niso upadale.



Slika 7: Graf kontaktnih kotov na s silanom različno obdelanih podlagah, v odvisnosti od časa.



Slika 8: Fotografija kapljice, takoj po odtrganju od kapalke, na vzorcu, ki je bil 2 h namočen v raztopini silana.

4.2 NAVLAŽEVANJE Z VODNO PARO

Iz izmerjenih mas m_0 in m_{vl} in pa formule (1) na str. 14, smo izračunali ravnovesno lesno vlažnost za vsak posamezen vzorec, nakar smo za vsako skupino petih vzorcev izračunali povprečno vrednost ravnovesne lesne vlažnosti (preglednica 2).

Tako je znašala povprečna ravnovesna lesna vlažnost kontrolnih vzorcev 17,9 %, pri vzorcih, premazanih s čopičem, je bila 17,7 %, pri vzorcih, ki so bili v raztopini silana potopljeni 2 uri, pa je ta vrednost znašala 17,0 %.

Preglednica 2: Meritve mas in izračunane ravnovesne vlažnosti po navlaževanju z vodno paro.

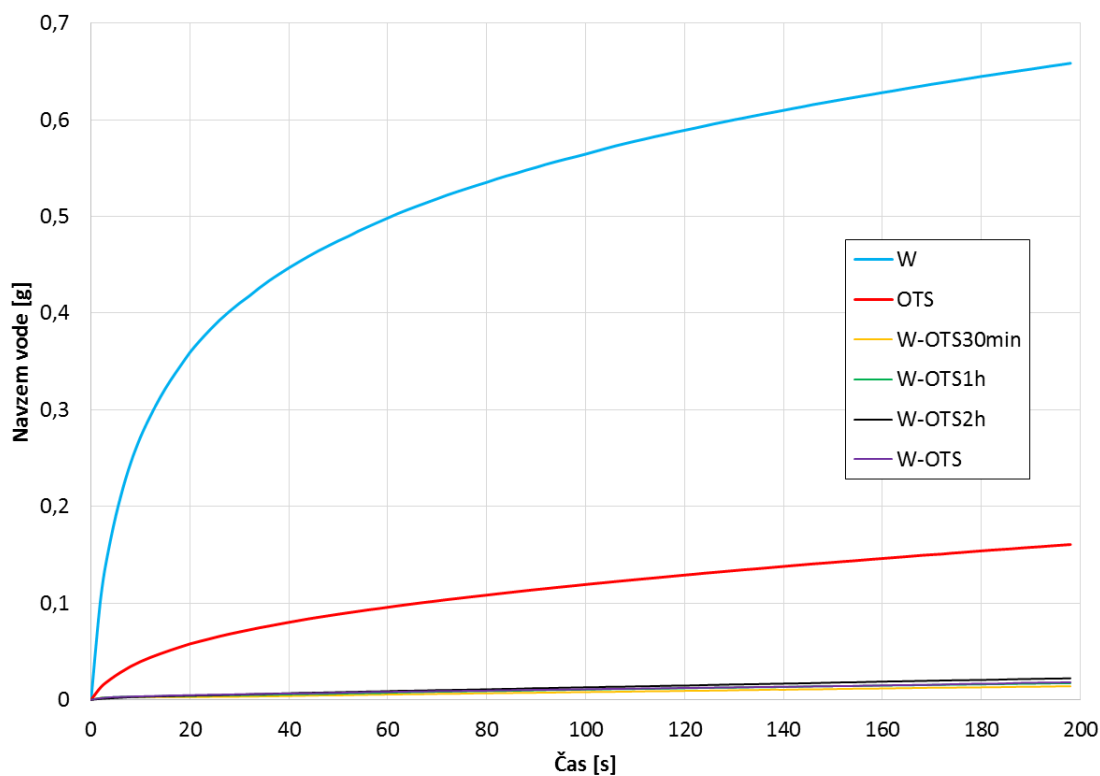
Oznaka	m_0 (g)	m_{vl} (g)	U (%)
1	41,465	48,802	17,7
2	39,575	46,736	18,1
3	40,636	47,873	17,8
4	40,009	47,299	18,2
5	41,156	48,443	17,7
			Σ 17,9
2H/1	38,008	44,567	17,3
2H/2	38,527	45,093	17,0
2H/3	39,196	45,905	17,1
2H/4	39,190	45,676	16,6
2H/5	40,071	46,942	17,1
			Σ 17,0
Č/1	40,274	47,193	17,2
Č/2	38,750	45,628	17,7
Č/3	38,154	45,004	18,0
Č/4	38,636	45,555	17,9
Č/5	38,623	45,51	17,8
			Σ 17,7

Legenda oznak v preglednici 2:

Oznaka 1,2,...	oznake kontrolnih vzorcev
Oznaka 2H/1,2H/2,...	oznake vzorcev, ki so bili 2 uri potopljeni v raztopini silana
Oznaka Č1, Č2,...	oznake vzorcev, premazanih s čopičem
m_0	masa absolutno suhega lesa [g]
m_{vl}	masa vlažnega lesa [g]
U	ravnovesna lesna vlažnost [%]

4.3 NAVZEM VODE V SILANIZIRAN LES, DOLOČEN Z METODO KAPILARNEGA VLEKA S TENZIOMETROM

Z meritvami, s tenziometrom, smo najprej dobili preglednico povečevanja mase v odvisnosti od časa potopitve. Tenziometer je vsaki 2 s odčital, za koliko je vzorec lesa vpil vode in za toliko se mu je povečala masa. Iz teh meritev smo potem za vsako skupino vzorcev izračunali aritmetično sredino in narisali graf navzema vode v odvisnosti od časa (slika 9). Vidimo lahko, da je bil navzem vode v kontrolne vzorce kar intenziven, bistveno manjši je bil navzem silana, medtem ko navzema vode v les, ki je bil obdelan s silanom, praktično nismo opazili.



Slika 9: Navzem vode v odvisnosti od časa potopitve vzorca. Oznaka OTS se nanaša na navzem sredstva OTS v predhodno neimpregniran les, W je navzem vode v kontrolne vzorce, ostale krivulje pa prikazujejo navzem vode v vzorce, ki so bili raztopini silana izpostavljeni različno dolga časovna obdobja, od 30 min do 2 uri.

4.4 NAVZEM SILANA V LES Z METODO KAPILARNEGA VLEKA S TENZIOMETROM

Po enakem postopku, kot je opisano v poglavju 4.3, smo izračunali aritmetično sredino navzema sredstva OTS v les. Krivulja dinamike vpijanja OTS v les je prav tako prikazana na grafu na sliki 9.

4.5 ASE

4.5.1 Določitev ASE s potapljanjem vzorcev v vodo pri normalnih pogojih

S potapljanjem vzorcev v vodo pri normalnih pogojih smo določili vrednosti ASE, ki so prikazane v preglednici 3. Opažene vrednosti ASE so se gibale od približno 2 % pa vse do 17,5 %.

Preglednica 3: Izračunane vrednosti ASE po prvem in po drugem ciklu potapljanja.

Čas potapljanja	ASE po 1. ciklu [%]	ASE po 2. ciklu [%]
30 min	5,74	2,01
1h	11,28	8,69
2h	17,46	13,46

4.5.2 Določitev ASE s potapljanjem v vodo ob prisotnosti podtlaka in nadtlaka

Po obdelavi vzorcev v vakuumski komori smo izračunali vrednosti ASE, ki so prikazane v preglednici 4. Največja določena vrednost protikrčitvene učinkovitosti (14,5 %) je precej manjša od največje vrednosti, določene s potapljanjem v vodo pri normalnih pogojih (17,5 %).

Preglednica 4: Izračunane vrednosti ASE pri potapljanju v vodo ob prisotnosti podtlaka in nadtlaka.

Čas potapljanja	ASE [%]
30 min	6,14
1h	13,33
2h	14,48

5 RAZPRAVA

5.1 KONTAKTNI KOTI – VODOODBOJNOST S SILANOM OBDELANIH VZORCEV

Kontaktne kote z raztopino silana obdelanih vzorcev so se zelo povečali glede na kontaktne kote vode na kontrolnem vzorcu. Kontaktne kote vseh vzorcev, ne glede na način obdelave oziroma čas potopitve, so bili okoli vrednosti 140° . S to vrednostjo se že skoraj približamo tako imenovani superhidrofobnosti, katera nastopi pri vrednosti kotov, večjih od 150° .

Dolžina potopitve lesnih vzorcev v raztopino silana v heksanu pa nima bistvenega vpliva na kontaktne kote vodne kapljice na površini oziroma na hidrofobnost.

5.2 NAVLAŽEVANJE Z VODNO PARO

Ravnovesna lesna vlažnost kontrolnih vzorcev je bila najvišja (17,9 %), sledila je vlažnost vzorcev, premazanih s čopičem (17,7 %), najnižja pa je bila vlažnost vzorcev, ki so bili 2 uri potopljeni v raztopino silana (17,0 %).

Končna vlažnost vzorcev, izpostavljenih vlažnemu zraku, je sicer pokazala majhno razliko glede na način impregnacije vzorcev, a vendar je ta razlika tako majhna (0,9 %), da lahko rečemo, da obdelava površine z raztopino silana nima večjega vpliva na ravnovesno lesno vlažnost vzorcev, izpostavljenih vlažnemu zraku. To je bilo pričakovano, saj običajno vodoodbojnost površine lesa in njegova ravnovesna vlažnost nista povezani.

5.3 NAVZEM VODE V SILANIZIRAN LES, DOLOČEN Z METODO KAPILARNEGA VLEKA S TENZIOMETROM

Iz rezultatov lahko razberemo, da se pri z raztopino silana obdelanih vzorcih močno zmanjša navzem tekoče vode (od približno 0,65 g na vzorec do skoraj ničelnega navzema), kar lahko primerjamo tudi z rezultati v poglavju 5.1, kjer smo ugotovili, da imajo površine,

obdelane z raztopino silana, zelo povečano vodoodbojnost (zmanjšano omočljivost), kot sledi iz visokih kontaktnih kotov vodne kapljice na obdelanih površinah.

5.4 NAVZEM SILANA V LES, DOLOČEN Z METODO KAPILARNEGA VLEKA S TENZIOMETROM

Namen tega postopka je bil ugotoviti razliko med absorpcijo demineralizirane vode in absorpcijo raztopine silana v heksanu v kontrolne vzorce. Iz meritev smo tako lahko ugotovili, da se je v 200 s v vzorec smrekovine absorbiralo povprečno 0,161 g 1 % raztopine silana, kar je približno 4 x manj kot je po 200 s znašala absorpcija demineralizirane vode, to je v povprečju okrog 0,46 g.

Vzorcem, ki smo jim po tem postopku izmerili navzem raztopine silana, smo čez nekaj dni ponovno izmerili absorpcijo demineralizirane vode. Rezultati so bili enaki kot pri postopku določanja navzema tekoče vode v silanizirane vzorce, opisanem v poglavju 5.3.

5.5 PROTIKRČITVENA UČINKOVITOST - ASE

Protikrčitvena učinkovitost vzorcev z raztopino silana, impregniranih 30 min, je znašala po prvem ciklu potapljanja v vodi pri normalnih pogojih 5,74 %, vzorci impregnirani 1 h so dosegli vrednost 11,28 %, najvišjo vrednost pa so dosegli vzorci, ki so bili z raztopino silana impregnirani 2 h (17,46 %). Po drugem ciklu pa smo dobili nekoliko nižje vrednosti, in sicer za 2,5 % do 4 %.

Največja določena vrednost protikrčitvene učinkovitosti pri postopku potapljanja v vodi ob prisotnosti podtlaka in nadtaka (14,5 %) je precej manjša od največje vrednosti, določene s potapljanjem v vodi pri normalnih pogojih (17,5 %). Manjše vrednosti tega postopka bi lahko pripisali temu, da je bilo povečanje mase pri tem postopku približno 180 %, v primerjavi s postopkom pri normalnem tlaku, pri katerem je bilo povečanje mase le okrog 40 %. Podatki o spremembi mase vzorcev se nahajajo v Prilogi A, Prilogi B in Prilogi C.

Ugotovili smo, da daljša kot je bila potopitev vzorca v raztopino silana, boljše rezultate smo dosegli.

5.6 KONTAKTNI KOT VODE – NAVLAŽEVANJE LESA – NAVZEM VODE – ASE

Iz rezultatov lahko razberemo, da se je z zvišanjem kontaktnega kota vode na s silanom obdelanih vzorcih zmanjšal navzem vode, medtem ko na navlaževanje vzorcev z vlažnim zrakom nismo opazili večjih razlik. Protikrčitvena učinkovitost (*ASE*) se je večala s podaljševanjem časa potopitve vzorcev v raztopini silana.

6 SKLEPI

Obdelava smrekovine z 1 % raztopino silana v heksanu zelo zviša kontaktne kote vodne kapljice (na približno 140°), vendar superhidrofobnosti preskušancev s tem postopkom obdelave nismo dosegli. Hkrati smo ugotovili, da visoka vodoodbojnost na znižanje ravnovesne vlažnosti lesa, zaradi izpostavitve vzorcev vlažnemu zraku, nima večjega vpliva. Pričakovano pa je velika vodoodbojnost vzorcev povzročila zelo nizek navzem tekoče vode preko prečnih prereзов, zaradi kapilarnega vleka.

Prav tako so vzorci, obdelani s silanom, izkazovali zelo ugodne vrednosti protikrčitvene učinkovitosti (*ASE*). Opazili smo višanje vrednosti *ASE* v odvisnosti od časa potapljanja vzorcev v raztopini silana. Najverjetneje je večja penetracija silana v les enostavno povečala vodoodbojnost sten v lumnih in s tem neposredno povzročila nižje navzeme tekoče vode.

Glede na to, da z raztopino silana obdelan les odlično odbija tekočo vodo, hkrati pa omogoča prost prehod vodne pare, je impregnacija lesa z raztopino silana zelo zanimiv in priporočljiv postopek za obdelavo lesa, ki je v uporabi na prostem. V tej smeri so potrebne nadaljnje raziskave (določanje izpirljivosti silana, staranje s silanom impregniranega lesa, odpornost proti UV-sevanju...).

7 POVZETEK

Različne postopke zaščite lesa poznamo že skoraj tako dolgo, kot je ta v uporabi. Poleg smole in katrana so za zaščito lesa v preteklosti veliko uporabljali tudi naravna olja. Z razvojem kemične industrije v 19. in v 20. stoletju so se uveljavila najrazličnejša kemična zaščitna sredstva za les. Vendar pa se zaradi vse večje okoljske ozaveščenosti ljudi za človeka toksična sredstva opuščajo in iščejo nova, bolj okolju prijazna in ljudem manj nevarna.

Kemična modifikacija lesa s silicijevimi spojinami, med njimi tudi s silani, je eden od obetavnih pristopov za izboljšanje lastnosti lesa, med njimi tudi hidrofobnosti. V ta namen se veliko uporabljajo halogenirani silani, pri katerih je na Si atom vezan eden ali več alkilnih radikalov.

Za hidrofobiranje smrekovega lesa (*Picea abies* Karst.) smo izbrali spojino iz skupine alkiltriklorosilanov, in sicer 1% raztopino silana v heksanu.

Les, kot naravni proizvod, lahko navzame ali odda velike količine vodne pare iz vlažnega zraka ali v stiku s tekočo vodo. Glavna pomanjkljivost navlaževanja lesa je posledično krčenje in nabrekanje. Zaradi tega bi morala vodoodbojna obdelava za les zmanjšati absorpcijo vode in povečati dimenzijsko stabilnost lesa.

Eden od pokazateljev vodoodbojnosti površine je tudi tako imenovani kontaktni kot. Če je kontaktni kot vodne kapljice na površini lesa večji od 90° , smatramo površino za vodoodbojno, če pa preseže kot 150° , je taka površina supervodoodbojna.

Nezaželene lastnosti lesa, med njimi tudi hidrofilnost, lahko zmanjšamo z aplikacijo površinskih premazov, v zadnjih časih pa se vse več uporablja modifikacija lesa. Poznamo različne vrste modifikacij kot so termična, encimatska, impregnacijska in pa kemična, kamor spada tudi postopek obdelave lesa s silanom, ki smo uporabili v tej diplomski nalogi. Kemična modifikacija s silani poteka med hidrosilnimi spojinami celične stene lesa in molekulami silana.

Naša naloga je bila vzorce smrekovega lesa obdelati z 1 % raztopino silana v heksanu. Poslužili smo se različnih metod površinske obdelave, kot so premazovanje s čopičem ter potapljanje vzorcev za 30 min, 1h in pa 2h.

Najprej smo z goniometrom (optičnim tenziometrom) izmerili kontaktni kot vodne kapljice na površini vzorcev in ugotovili, da obdelava smrekovega lesa z raztopino silana zelo poveča vodoodbojnost, saj so se kontaktni koti vode povišali na vrednosti okoli 140°.

S tenziometrom smo merili kapilarni vlek tekoče vode v preskušance s čel vzorcev. Rezultati so dokazali izredno vodoodbojnost silana, kar sovpada z merjenjem kontaktnih kotov.

Nato smo vzorce izpostavili vlažnemu zraku, ki je imel 87 % relativno zračno vlažnost, nakar smo izračunali njihovo ravnovesno lesno vlažnost. Ugotovili smo, da raztopina silana nima velikega vpliva na navlaževanje z vodno paro, saj je bila razlika v ravnovesni vlažnosti obdelanih in kontrolnih vzorcev le 0,9 %.

Na koncu pa smo izračunali še protikrčitevno učinkovitost (*ASE*). Postopek določanja *ASE* smo izvedli na dva načina. Pri prvem načinu smo vzorce potapljali v vodo pri normalnih pogojih, pri drugem pa smo za popolno prepojitve preskušancev z vodo uporabili še kombinacijo izpostavitve podtlaku in nadtlaku. Pri obeh postopkih smo dobili podobne rezultate, in sicer daljši kot je bil čas impregnacije vzorcev v raztopini silana, boljše vrednosti *ASE* smo dosegli. Slednje so pri s silanom najbolj prepojenih vzorcih dosegle vrednosti do 17,5 %.

Opazili smo tudi malenkostno povečevanje vrednosti *ASE* v odvisnosti od dolžine potopitve vzorcev v raztopini silana. Zelo verjetno je na pojav vplivalo dejstvo, da je večja penetracija silana v les enostavno povečala vodoodbojnost sten v lumnih in s tem neposredno povzročila nižje navzeme tekoče vode.

8 VIRI

- Baur I. S., Easteal J. A. 2013. Improved photoprotection of wood by chemical modification with silanes: NMR and ESR studies. *Polymers for Advanced Tehnology*, 24, 1: 97-103
- Brinker Joefrey, Scherer George W. 1990. *SOL-GEL SCIENCE, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Boston, Academic press: 908 str.
- Čufar K. 2006. *Anatomija lesa*. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 185 str.
- Donath S., Militz H., Mai C. 2004. Wood modification with alkoxyxilanes. *Wood Science Technology*, 38: 555–566
- Edited Surface Tension Diagram. 2016. Rame Hart Co, <http://membranes.edu.au/wiki/index.php/File:Drops.PNG> (9. avg. 2016)
- en.wikipedia.org. 2016. Octadecyltrichlorosilane. (23. feb. 2016), <https://en.wikipedia.org/wiki/Octadecyltrichlorosilane> (7. avg. 2016)
- Gelest. 2014. SIO6640.0 - n-OCTADECYLTRICHLOROSILANE, 95%, Safety Data Sheet SIO6640.0. Gelest Inc. Morrisville, PA 19067: 11/21/2014 Version: 1.0
- Ibach E. R. 2010. Specialty Treatments. V: *Wood Handbook Wood as an Engineering Material*. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: 19-1 - 19-16
- Kumar A., Petrič M., Kričej B., Žigon J., Tywoniak J., Hajek P., Škapin A. S., Pavlič M. 2015. Liquefied-Wood-Based Polyurethane–Nanosilica Hybrid Coatings and Hydrophobization by Self-Assembled Monolayers of Orthotrichlorosilane (OTS). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 10: 2533–2541
- Mahltig B., Swaboda C., Roessler A., Böttcher H. 2008. Functionalising wood by nanosol application. *Journal of Materials Chemistry*, 18: 3180–3192
- Petrič M. 2002a. Površinska obdelava lesenih talnih oblog z naravnimi olji. *Korak*, 5: 41-42
- Petrič M. 2002b. Površinska obdelava lesenih talnih oblog z voščenimi premazi. *Korak*, 6: 38-39
- Petrič M. 2013. Surface Modification of Wood: A Critical Review. *Rev. Adhesion Adhesives*, 1, 2: 217-247
- Petrič M., Oven P. 2015. Determination of Wettability of Wood and Its Significance in Wood Science and Technology: A Critical Review. *Adhesion Adhesives*, 3, 2: 121-187

Piao C., Winandy J. E., Shupe Todd. F. 2010. From Hydrophilicity to Hydrophobicity: A Critical Review: Part I. Wettability and Surface Behavior. *Wood and Fiber Science*, 42, 4: 490-510

Polanc J. 2002. Površinska obdelava lesa z voski (3.del). *Les*, 45: 7-8

Pries Malte. 2014. Treatment of solid wood with silanes, polydimethylsiloxanes and silica sols. Doctoral thesis. "Wood Biology and Wood Technology" der Georg-August University School of Science (GAUSS): 107 str.

Wiedenhoeft A. 2010. Structure and Function of Wood V: Wood Handbook Wood as an Engineering Material, General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: 3-1 - 3-18

ZAHVALA

Zahvaljujem se vsem, ki so kakorkoli prispevali k nastanku te diplomske naloge.

Posebna zahvala gre mentorju prof. dr. Marku Petriču za pomoč pri iskanju gradiva in izvedbi diplomske naloge in somentorju asist. dr. Matjažu Pavliču za pomoč pri eksperimentalnem delu diplomske naloge.

Zahvaljujem se tehniškemu sodelavcu Katedre za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin mag. inž. les. Juretu Žigonu za pomoč v laboratoriju.

Zahvaljujem pa se tudi doc. dr. Alešu Stražetu za strokovno recenzijo diplomske naloge.

Hvala.

PRILOGE

PRILOGA A: Vmesni podatki postopka merjenja ASE ob prisotnosti podtlaka in nadtlaka.

	dV [%]	dm [%]	dT [%]	dR [%]	dL [%]
A	14,293	191,37	9,42	4,01	0,42
B	13,416	182,92	8,86	3,95	0,22
C	12,388	189,64	8,25	3,71	0,11
D	12,223	178,45	8,03	3,77	0,10

Legenda oznak:

- A kontrolni vzorci
- B vzorci, potopljeni 30 min
- C vzorci, potopljeni 1 h
- D vzorci, potopljeni 2 h
- dV sprememba volumna [%]
- dm sprememba mase [%]
- dT sprememba dimenzije v tangencialni smeri [%]
- dR sprememba dimenzije v radialni smeri [%]

PRILOGA B: Vmesni podatki postopka merjenja ASE pri atmosferskem tlaku, prvi cikel.

	dV [%]	dm [%]	dT [%]	dR [%]	dL [%]
A	14,448	85,50	9,43	4,25	0,32
B	13,619	38,47	8,96	4,05	0,21
C	12,819	45,00	8,41	3,89	0,16
D	11,925	42,64	8,05	3,50	0,09

Legenda oznak:

- A kontrolni vzorci
- B vzorci, potopljeni 30 min
- C vzorci, potopljeni 1 h
- D vzorci, potopljeni 2 h
- dV sprememba volumna [%]
- dm sprememba mase [%]
- dT sprememba dimenzije v tangencialni smeri [%]
- dR sprememba dimenzije v radialni smeri [%]

PRILOGA C: Vmesni podatki postopka merjenja ASE pri atmosferskem tlaku drugi cikel.

	<i>dV</i> [%]	<i>dm</i> [%]	<i>dT</i> [%]	<i>dR</i> [%]	<i>dL</i> [%]
A	14,284	79,86	9,75	4,11	0,01
B	13,998	34,30	9,00	4,42	0,15
C	13,043	36,99	8,50	4,05	0,14
D	12,362	40,43	8,13	3,78	0,13

Legenda oznak:

- A kontrolni vzorci
- B vzorci, potopljeni 30 min
- C vzorci, potopljeni 1 h
- D vzorci, potopljeni 2 h
- dV* sprememba volumna [%]
- dm* sprememba mase [%]
- dT* sprememba dimenzije v tangencialni smeri [%]
- dR* sprememba dimenzije v radialni smeri [%]

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Blaž BRDNIK

**VODOODBOJNOST LESA IMPREGNIRANEGA S
SILANOM**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2016