

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Marko ZAKŠEK

**PRIMERJAVA SORPCIJSKIH LASTNOSTI BELJAVE
SMREKOVINE, BUKOVINE IN BOROVINE IMPREGNIRANE Z
IZBRANIMI VODNIMI EMULZIJAMI VOSKOV**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**COMPERISON OF SORPTION PROPERTIES OF SAPWOOD
SPRUCE, BEECH AND PINE IMPREGNATED WITH AN AQUEOUS
EMULSION OF WAXES SELECTED**

GRADUATION THESIS
Higher Professional Studies

Ljubljana, 2016

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške, Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval prof. dr. Miho Humarja, za recenzenta pa doc. dr. Boštjana Lesarja.

Mentor: prof. dr. Miha Humar

Recenzent: doc. dr. Boštjan Lesar

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

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

Marko ZAKŠEK

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Vs
DK UDK 630*841.3
KG vodne emulzije voskov/zaščita lesa/borova kislina/sorpcijske lastnosti lesa/voski
AV ZAKŠEK, Marko
SA HUMAR, Miha (mentor)/LESAR, Boštjan (recenzent)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2016
IN PRIMERJAVA SORPCIJSKIH LASTNOSTI BELJAVE SMREKOVINE,
BUKOVINE IN BOROVINE IMPREGNIRANE Z IZBRANIMI VODNIMI
EMULZIJAMI VOSKOV
TD Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP IX, 37 str., 6 pregl., 17sl., 10 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI V preteklosti so se za izboljšanje naravne odpornosti lesa uporabljali predvsem biocidni pripravki, danes pa si želimo v te namene uporabljati predvsem okolju prijaznejše rešitve. Med te rešitve lahko uvrščamo tudi vodne emulzije voskov. V raziskavi smo uporabili emulzije montanskega voska in emulzije sintetičnih, polietilenskih voskov. Vzorce lesa bukve, smreke in rdečega bora smo impregnirali z izbranimi emulzijami voskov. Impregnirane vzorce smo izpostavili tekoči vodi in vodni pari, ter gravimetrično določali navzeme vode in vodne pare. Določen del vzorcev smo uporabili za preizkus na tenziometru. Iz rezultatov je razvidno, da lahko vodne emulzije voskov pozitivno vplivajo na sorpcijske lastnosti vseh treh lesnih vrst in jim posledično izboljšajo tudi odpornost.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
DC UDC 630*841.3
CX wax water emulsion/wood preservation/boric acid/sorption properties of wood/waxes
AU ZAKŠEK, Marko
AA HUMAR, Miha (supervisor)/LESAR, Boštjan (co-advisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2016
TI COMPERISON OF SORPTION PROPERTIES OF SAPWOOD SPRUCE, BEECH AND PINE IMPREGNATED WITH AN AQUEOUS EMULSION OF WAXES
SELECTED
DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO IX, 37 p., 6 tab., 17 fig., 10 ref.
LA sl
AL sl/en
AB In the past biocidal products were mainly used to improve the natural durability of the wood. Today we want to use environmentally friendly solutions for these purposes. Among these solution we can select the water wax emulsions. In this respective study, we used a montan wax emulsion and emulsion of synthetic polyethylene waxes. We impregnated the samples of beech, spruce and Scotch pine with selected wax emulsion. Impregnated samples were exposed to liquid water and water vapour and water uptake was gravimetrically determined. Part of the specimens were used for tenziometer testing. The results on these three types of wood demonstrate that aqueous emulsion of waxes have a positive impact on the sorption properties of wood what resulted in improved performance.

KAZALO VSEBINE

	Str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key Words Documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Okrajšave in simboli	IX
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 LES	2
2.2 OPIS UPORABLJENIH LESNIH VRST	2
2.2.1 Smreka (<i>Picea abies</i>)	3
2.2.2 Bukev (<i>Fagus sylvatica</i>)	3
2.2.3 Rdeči bor (<i>Pinus sylvestris</i>)	3
2.3 ZAŠČITA LESA	3
2.3.1 Klasični pripravki za zaščito lesa	4
2.3.2 Novejši biocidni proizvodi za zaščito lesa	5
2.3.3 Borove učinkovine	9
2.3.3.1 Borovi pripravki v zaščiti lesa	9
2.3.3.2 Difuzivnost in izpiranje bora iz lesa	10
2.3.4 Nebiocidna zaščita lesa	10
2.4 VOSKI	11
2.5 SORPCIJSKE LASTNOSTI IMPREGNIRANEGA LESA Z VOSKI	12
3 MATERIAL IN METODE	14
3.1 MATERIALI	14
3.1.1 Vrste lesa in dimenzije vzorcev	14
3.1.2 Relevantne lastnosti voskov	15
3.2 METODE	17
3.2.1 Priprava in označevanje vzorcev	17
3.2.2 Impregnacija vzorcev	18
3.2.3 Izpostavitve vzorcev vodni pari in tekoči vodi	20
3.2.4 Tenziometer	21
4 REZULTATI IN RAZPRAVA	22
4.1 MOKRI NAVZEM	22
4.2 PRODIRANJE VODNE PARE V LES	23
4.2.1 Izpostavitve bukovine vodni pari	24
4.2.2 Izpostavitve borovine vodni pari	25
4.2.3 Izpostavitve smrekovine vodni pari	26
4.3 PRODIRANJE TEKOČE VODE V LES	27
4.3.1 Izpostavitve bukovine tekoči vodi	27
4.3.2 Izpostavitve borovine tekoči vodi	28
4.3.3 Izpostavitve smrekovine tekoči vodi	29
4.4 NAVZEM NA TENZIOMETRU	30
4.4.1 Navzem vode	31
4.4.2 Navzem vodnih emulzij voskov	32

5	SKLEPI	33
6	POVZETEK	34
7	VIRI	35
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Relativne lastnosti uporabljenih emulzij voskov	15
Preglednica 2: Koncentracije izhodiščne emulzije in dodajanje borove kisline	15
Preglednica 3: Številčenje vzorcev za izpostavitve vodi in vodni pari	16
Preglednica 4: Številčenje vzorcev za preizkus na tenziometru	17
Preglednica 5: Številčenje vzorcev po orientiranih palica	17
Preglednica 6: Časi tehtanja ob določeni izpostavitvi vzorcev	19

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Razvrstitev voskov (Wolfmeier, 2003; SpecialChem, 2008)	12
Slika 2: Velikost vzorcev za izpostavitev vodni pari in tekoči vodi	14
Slika 3: Velikost vzorcev za preizkus na tenziometru	14
Slika 4: Zaščita vzorcev z čelnim premazom.....	16
Slika 5: Vakuumska tlačna komora.....	18
Slika 6: Plastična posoda z vzorci in vodno emulzijo voskov pred impregnacijo	18
Slika 7: Sušenje impregniranih vzorcev lesa na zraku	19
Slika 8: Tenziometer K 100, proizvajalca Krüss GmbH iz Nemčije (foto: Borut Kričej).....	20
Slika 9: Mokri navzem vodnih emulzij voskov v vzorce bukve, rdečega bora in smreke.....	21
Slika 10: Vlažnost bukovine impregnirane z izbranimi emulzijami voskov pri izpostavitvi v komori z visoko relativno zračno vlažnostjo	23
Slika 11: Vlažnost borovine impregnirane z izbranimi emulzijami voskov pri izpostavitvi v komori z visoko relativno zračno vlažnostjo	24
Slika 12: Vlažnost smrekovine impregnirane z izbranimi emulzijami voskov pri izpostavitvi v komori z visoko relativno zračno vlažnostjo	25
Slika 13: Spreminjanje lesne vlažnosti vzorcev bukve, potopljenih v tekočo vodo	26
Slika 14: Spreminjanje lesne vlažnosti vzorcev rdečega bora, potopljenih v tekočo vodo	27
Slika 15: Spreminjanje lesne vlažnosti vzorcev smreke, potopljenih v tekočo vodo	28
Slika 16: Navzem vode na tenziometru v 200 sekundah	29
Slika 17: Navzem vodnih emulzij voskov v 200 sekundah	30

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

WE1 - polietilenski vosek

WE6 - oksidiran polietilenski vosek

LGE - montanski vosek

1 UVOD

Zaradi uvedbe nove zakonodaje, umika večine biocidnih aktivnih učinkovin s področja zaščite lesa in dviga okoljske zavesti posameznih uporabnikov, se išče okolju in ljudem prijaznejše rešitve za zaščito lesa. To rešitev nam ponujajo tudi vodne emulzije voskov. Predhodna testiranja so pokazala, da impregnacija lesa z vodnimi emulzijami voskov, močno izboljša odpornost in sorpcijske lastnosti smrekovega lesa. V tej nalogi pa želimo ugotoviti ali vodne emulzije voskov izboljšajo tudi sorpcijske lastnosti bukovine, smrekovine in lesa rdečega bora. Bukovina in borovina sta bili izbrani, kot modelni vrsti z izrazito slabo odpornostjo in dobro impregnabilnostjo. Medtem ko je smrekovina najpogosteje uporabljena lesna vrsta za izdelke katere bi lahko zaščitili z emulzijami voskov.

2 PREGLED OBJAV

2.1 LES

Les je organski material, ki ga kemično sestavljajo celuloza, hemiceluloze in lignin ter večinoma specifične nizko molekularne organske in neorganske mineralne snovi, ki jih skupaj označujemo kot pepel. Les nastaja kot sekundarni ksilem v deblih in vejah dreves in grmov (Čufar, 2002).

Vrste lesa se med seboj razlikujejo po mehanskih lastnostih, barvi in naravni odpornosti. Slednja je čedalje bolj cenjena lastnost, saj je odločilnega pomena za dolgo uporabo nezaščitenega lesa. Naravna odpornost je definirana kot odpornost lesa proti delovanju fizikalnih, kemijskih ali bioloških dejavnikov. Na naravno odpornost lesa v največji meri vplivajo ekstraktivne snovi (sekundarni metaboliti), vendar pa samo z njimi ni možno pojasniti naravne odpornosti. Poleg njih na odpornost značilno vpliva še hidrofobnost sestavin celične stene (sposobnost lesa proti navzemanju vode – water exclusion efficacy), gostota, zgradba lesa ... (Lesar in sod., 2008).

Zadnje čase se je v svetu zelo povečalo zanimanje za izdelke in materiale, ki med pridobivanjem, predelavo in obdelavo v najmanjši možni meri obremenjujejo okolje. Ker je les priznan kot okolju prijazen material, postaja uporaba strupenih kemikalij (biocidov) za zaščito lesa vedno bolj sporna. Klasične pripravke so nadomestili novi, ciljni biocidi, ki pa so praviloma manj učinkoviti (Lesar in sod., 2008).

2.2 OPIS UPORABLJENIH LESNIH VRST

Za delo v laboratoriju sem uporabil vzorce lesa smreke, bukve in rdečega bora. V nadaljevanju so te lesne vrste na kratko opisane.

2.2.1 Smreka (*Picea abies*)

Les smreke je večinoma rumenkastobel, s starostjo postaja rumenkasto-rjav. Zaradi neobarvane jedrovine se jedrovina in beljava praviloma barvno ne ločita. V lesu najdemo od ozkih do zelo širokih branik in so razločne. Opazen je tudi postopen prehod iz svetlega ranega lesa do rdečkasto-rumenega kasnega lesa. Les smrekovine pogosto vsebuje smolne žepe, ki zelo motijo nadaljnjo obdelavo lesa. Gostota lesa smreke je nizka do srednje visoka (Čufar, 2001).

2.2.2 Bukev (*Fagus sylvatica*)

Bukovina sodi med najpogostejše a žal premalo izkoriščene lesne vrste. Rdečkastobel les je praviloma brez obarvane jedrovine. Beljava in jedrovina se barvno ne ločita. Pri starejših drevesih se pogosto pojavlja "rdeče srce" – diskoloriran les, za katerega je značilno močno otiljenje trahej, kar otežuje impregnacijo lesa. Rani les je nekoliko svetlejši od kasnega, branike so razločne. Bukovina se zelo krči in nabreka, ima visoko gostoto in je trda. Zaradi nespecifičnega vonja in okusa, primerena za embalažo prehrabnih izdelkov (Čufar, 2001).

2.2.3 Rdeči bor (*Pinus sylvestris*)

Jedrovina rdečega bora je rdečkasto-rumena in kasneje potemni do rjavkaste oziroma rdečerjave barve. Jedrovina sodi v tretji razred odpornosti. Beljava je večinoma široka in rumenkastobeale barve. Branike s temnim kasnim lesom so jasno razločne, prehod iz ranega lesa v kasni les pa je postopen do oster. Borov les vsebuje številne smolne kanale, ki so znatno večji kot pri smrekovini. Borovina je srednje gostote, zmerno trd in ima v svežem stanju, zaradi prisotnosti smole zelo prijeten vonj (Čufar, 2001).

2.3 ZAŠČITA LESA

V zadnjem desetletju se je na področju zaščite lesa zgodilo več sprememb kot prej v celem stoletju. V EU je zaradi okoljskih vzrokov, pritiskov okoljevarstvenih organizacij in lobiranja

industrije, danes prepovedana ali omejena uporaba najpomembnejših klasičnih pripravkov, kot so PCP, kreozotno olje, Lindan in CCA. Na slovenskem trgu danes ni več pripravkov, ki vsebujejo kromove spojine. Vzrok za to je odločitev, da jih lahko industrijski in obrtniški uporabniki uporabljajo le za kotelsko impregnacijo v posebnih, registriranih obratih. Zaradi obsežne birokracije povezane z uporabo kromovih pripravkov se uporabi le-teh vsi izogibajo (Humar, 2008).

Vse večji pomen imajo biocidni pripravki s ciljnim biocidnim delovanjem in nebiocidne rešitve za zaščito lesa. Klasična biocidna zaščita se uporablja le še v primerih, ko določenih dejavnikov razkroja nismo uspeli preprečiti na drug, okolju prijaznejši način (konstrukcijska zaščita, uporaba odpornih lesnih vrst). Vodilni razlogi za spremembe so naraščajoča okoljska zavest uporabnikov, vedno strožja okoljska zakonodaja, spremembe življenjskega sloga in nove možnosti uporabe lesa (Humar, 2008)

Poleg sestave biocidnih proizvodov se je spremenila in razširila tudi uporaba zaščitnih polizdelkov in izdelkov. Zaščiten les se je po drugi svetovni vojni uporabljal pretežno za zaščito infrastrukture, telekomunikacijskih drogov, mostov, železniških pragov ... V sredini sedemdesetih se je zaščiten les začel pojavljati tudi na drugih področjih uporabe, kot je stavbno pohištvo, vrtno pohištvo, ostrešja in podobno, dokler ni doživel prave eksplozije uporabe v devetdesetih letih dvajsetega stoletja. Ta trend narašča tudi z naraščanjem lesne gradnje (Humar, 2008).

2.3.1 Klasični pripravki za zaščito lesa

Z biocidno zaščito lahko učinkovito podaljšamo življenjsko dobo lesa, vendar biocidni proizvodi lahko onesnažujejo okolje in škodljivo delujejo na človeka in okolje. Biocidi za zaščito lesa so razdeljeni na anorganske in organske aktivne učinkovine. Šele v 19. stoletju lahko govorimo o prvi zaščiti lesa, ko so se začele komercialno uporabljati vodotopne anorganske soli. Leta 1832 je bila prva izmed njih vodna raztopina zelo strupenega živosrebrovega klorida, ki je že skoraj 100 let prepovedan. Le nekaj let pozneje pa je Boucherie patentiral metodo, pri kateri so vodo v sveže posekanem lesu nadomestili z vodno

raztopino bakrovega(II) sulfata (modra galica). Bruning je leta 1913 ugotovil, da se normalno topne bakrove spojine z dodajanjem kromovih spojin vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. S tem je zmanjšal tudi korozijo jeklenih delov v stiku z impregniranim lesom. Vendar les zaščiten s tem pripravkom še vedno ni bil popolno zaščiten pred napadi termitov. Ta problem je rešil indijski raziskovalec Sonti Kamesam, ki je odkril, da kromovi ioni ne izboljšajo samo fiksacije bakrovih spojin, temveč tudi arzenove. Zaščitno sredstvo je poimenoval Ascu, po glavnih sestavinah, bakrovem(II) sulfatu in arzenovem(V) oksidu. To zmes so kasneje preimenovali v CCA. V letu 1995 naj bi v svetu porabili približno 130.000 ton pripravkov na osnovi bakrovih in kromovih spojin, vseh ostalih vodotopnih pripravkov pa le 20.000 ton. Poleg zaščitnega pripravka CCA so razvili še celo vrsto zaščitnih sredstev na osnovi Cu soli. Eno najpomembnejših je bil gotovo leta 1907 patentiran Aczol, sestavljen iz v vodni raztopini amonijaka raztopljenega fenola ter bakrovih in cinkovih soli. Ta proizvod se je v Evropi in Ameriki uporabljal več kot 30 let, vendar se zaradi negativnega vpliva fenola in amonijaka na ljudi in okolje ter slabega videza zaščenega lesa že več desetletij ne uporablja več (Humar, 2004).

Med najstarejša organska zaščitna sredstva štejemo katran, ki je stranski produkt suhe destilacije lesa. Leta 1838 so katran nadomestili s kreozotnim oljem. V času po industrijski revoluciji se je kreozotno olje še posebej uporabljalo za zaščito železniških pragov. Kreozotnega olja danes ne pridobivajo več s suho destilacijo premoga, temveč ga pridobivajo z destilacijo nafte. V prejšnjem stoletju pa se je zaradi odličnih fungicidnih lastnosti porabilo tudi veliko pentaklorofenola, znanega kot PCP. Razvili so ga zaradi nevšečnega videza lesa, impregniranega s kreozotom (Humar, 2004). PCP je v EU prepovedan, še vedno pa se množično uporablja v ZDA in Kanadi.

2.3.2 Novejši biocidni proizvodi za zaščito lesa

Biocidna zaščita še vedno predstavlja temelj preventivne zaščite lesa. V tem poglavju bom naštel in opisal nekaj najpomembnejših biocidov za zaščito lesa in okolju prijaznejših naravnih snovi z biocidnimi lastnostmi.

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

Od klasičnih biocidov za zaščito lesa uporabljamo le še bakrove (Cu) spojine. Zaradi izpiranja bakrovih spojin iz lesa in pojava na Cu tolerantnih gliv, jih ne uporabljamo samostojno. Danes vezavo zagotovimo z amini (najpogosteje z etanolaminom), ki so nadomestili kombinacijo s kromovimi spojinami. Za izboljšanje fungicidnih lastnosti baker-etanolaminskim pripravkom dodajamo kobiocide kot so bor, triazoli, ali kvartarne amonijeve spojine (QUAT). Z dodajanjem borovih spojin pa zagotovimo odpornost zaščenega lesa tudi proti insektom. Les zaščiten z baker-etanolaminskimi pripravki ima značilno zeleno barvo in je najprimernejši za uporabo na prostem. Kakorkoli, zelena barva lesa sčasoma izzveni in les postane siv. Ker je baker težka kovina, obstaja možnost, da bodo bakrove pripravke za zaščito lesa v prihodnosti umaknili iz uporabe (Humar, 2008).

Borove učinkovine (boraks, borova kislina in trimetilborat)

Borove spojine se za zaščito lesa najpogosteje uporabljajo v treh oblikah: boraks, borova kislina in trimetilborat. V EU, ZDA, kot tudi v Sloveniji borove spojine vsebuje velik delež zaščitnih sredstev za les na vodni osnovi. Poleg dobre difuzivnosti in nizke toksičnosti je glavna lastnost borovih spojin še širok spekter delovanja proti glivam razkrojevalkam in lesnim insektom. Zaradi dobre difuzivnosti borovih spojin dosežemo dobro zaščito slabo impregnilnih lesnih vrst. Po drugi strani se zaradi te lastnosti borove spojine iz lesa izpirajo in so bolj primerne za uporabo zaščenega lesa v suhih pogojih z občasno zvišano vlažnostjo. Borove spojine v pripravkih uporabljamo samostojno ali v kombinaciji s kvartarnimi amonijevimi spojinami ter bakrovimi učinkovinami (Humar, 2008).

Triazoli (tebukonazol in propikonazol)

Triazoli spadajo v skupino okolju prijaznih biocidnih učinkovin. Za zaščito stavbnega pohištva te uveljavljene fungicide uporabljamo že dvajset let. Čeprav dobro prodirajo v les se iz njega ne izpirajo. Tebukonazol se uporablja v organskih topilih, medtem ko se propikonazol uporablja v obliki vodnih emulzij. Obe učinkovini se ne izpirata iz lesa in sta stabilni (Humar, 2008).

Piretroidi (cipermetrin, deltametrin in permrtrin)

Piretroidi so sintetični analogi piretrinov, ki jih v cvetni glavici akumulira rastlina Bolhač (*Tanacetum cinerariifolium*). Tako naravni piretrini, kot sintetični piretroidi so zelo učinkoviti insekticidi za širok spekter žuželk (tako lesnih škodljivcev kot tudi ostalega mrčesa). Naravni piretrini so manj strupeni za sesalce, a so žal tudi manj stabilni, kar izboljšujemo z dodatkom antioksidanta (piperonil butoksid). Najpogosteje uporabljeni sintetični piretroidi so cipermetrin, deltametrin in permrtrin. Piretroidi so učinkoviti že v manjših koncentracijah in so manj toksični za sesalce. Pogosto se uporabljajo tudi v kurativni zaščiti lesa (zaščita umetniških predmetov napadenih z insekti). Kakorkoli, v zadnjem času se postavljajo vprašanja o okoljski primernosti piretroidov. Pri dolgotrajni uporabi so opazili povečano število okvar živčevja tako pri ljudeh, kot pri živalih. Zato so v Nemčiji že leta 1993 uporabo deltametrina v zaprtih prostorih močno omejili (Freeman in sod, 2007; Humar, 2008).

Karbamati (IPBC)

Karbamati se uporabljajo za zaščito lesa že od leta 1975. Najpomembnejša aktivna snov v tej skupini je IPBC (3-jodo-2-propilbutil karbamat). Najpogostejša uporaba IPBC je v površinskih premazih 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. Eden izmed okoljsko najprimernejših organskih fungicidov uporabljenih za zaščito lesa je trenutno ravno IPBC, njegovo širšo uporabo pa preprečuje dejstvo, da ga v vlažnem okolju bakterije hitro razgradijo (Humar, 2008).

Izotiazoloni (kathone)

Kathone (izotiazoloni) so na začetku uporabljali kot konzervanse v kozmetični industriji (kreme, šminke ...). Zaradi dobrih fungicidnih in baktericidnih lastnosti so jih kasneje začeli uporabljati tudi za zaščito lesa. Iz okoljskega vidika je dobro, da so bio-razgradljivi. Za zaščito lesa v stiku z zemljo se je še posebej izkazal 4,5-dikloro-2-n-oktil-4-izothiazolin-3-one (DCOIT), vendar te učinkovine povzročajo alergijo in dražijo kožo (Humar, 2008).

Alkilamonijeve spojine

Fungicidno delovanje alkilamonijevih spojin (AAC) je poznano že od leta 1965, vendar se zaradi cenejših in učinkovitejših anorganskih zaščitnih sredstev, uporaba AAC spojin ni uveljavila. AAC niso pretirano strupene spojine, niso rakotvorne, nekatere so dražeče. AAC spojine dodajamo novi generaciji baker-etanolaminskim pripravkom. AAC spojine se dandanes veliko uporabljajo za zaščito lesa saj preprečujejo razvoj gliv razkrojevalk kot tudi modrivk. Nekatere AAC spojine imajo celo termiticidne in algicidne lastnosti. Ker jih nekatere bakterije lahko razgradijo jih v stiku z zemljo ne uporabljamo samostojno (Unger in sod., 2001; Humar, 2008).

Naravne snovi z biocidnimi lastnostmi

V Zadnjem času strokovnjaki iščejo nove rešitve za zaščito lesa. Ena izmed njih je tudi zaščita z okolju prijaznimi naravnimi snovmi z biocidnimi lastnostmi kot so:

- tanini in drugi ekstraktivi (so ključna sestavina drevesnih vrst z visoko naravno odpornostjo lesa). Izkazalo se je, da impregnacija lesa s tanini ni učinkovita, saj se tanini iz impregniranega lesa izpirajo.
- antioksidanti (preprečujejo oksidacijske procese razgradnje lesa in razgrajevanje organskih biocidov zaradi delovanja UV žarkov, vendar pripravki niso dovolj učinkoviti za komercialno uporabo v zaščiti lesa)
- vodoodbojna sredstva (preprečujejo navzem tekoče vode)
- esencialna olja (delujejo kot repelenti na insekte in imajo hkrati tudi fungicidne lastnosti). Veliko teh olj je dražjih.
- hormoni (poznamo levitvene hormone, ki preprečujejo tvorjenje hitina in juvenilne hormone, ki motijo razvoj jajčec v larve, larv v bube ter bube v odrasle insekte)

- kelatorji (v lesu vežejo nase esencialne elemente (Ca, N, P, Cu...) in jih tako naredijo glivam nedostopne). Veliko kelatorjev je strupenih tudi za sesalce in posledično tudi za ljudi.

2.3.3 Borove učinkovine

Borova kislina in boraks sta najpogostejši obliki bora, ki je zelo razširjen kemijski element. Bor v naravi najdemo v spojinah s kisikom ter drugimi elementi in ne v čisti elementarni obliki. Boraks komercialno pridobivajo v kamnolomih v Turčiji, ZDA, Čilu in Tibetu. Še posebej znano je podjetje 20 mule team v ZDA. Bor je prisoten v prehrani ljudi, rastlinah in kot dodatek različnejšim izdelkom. Borove spojine se uporabljajo v izdelkih kot so: hladilne kreme, pralni prašek, mila, kreme po britju in še mnogih drugih. Kot dodatek pa se bor uporablja pri gorivih, motornemu olju in hladilni tekočini. Že dolga leta pa se uporablja za zaščito lesa in lesnih tvoriv v lesarstvu in gradbeni industriji (Lesar in Humar, 2007a).

2.3.3.1 Borovi pripravki v zaščiti lesa

Borove pripravke lahko uporabljamo samostojno ali v kombinaciji z drugimi biocidi. Relativno slabo topnost v vodi lahko izboljšamo z dodatki kot so hidroksidi, amini, glikoli, ... Belbor (Belinka) in Silvanol GB (Silvaprodukt) so samostojni borovi pripravki, ki so na trgu v Sloveniji. Zaradi zaostrene GHS zakonodaje so veliko proizvodov umaknili iz tržišča. Borove spojine v določenih pripravkih nastopajo le kot sekundarni fungicidi ali insekticidi. Nekateri proizvajalci borove spojine kombinirajo s fungicidi (azoli, kvartarne amonijeve spojine...), in tako izboljšajo učinkovitost proti modrenju. CCB je najbolj poznan klasičen pripravek. Borovo kislino pa najdemo tudi v novi generaciji pripravkov na osnovi bakra in etanolamina, kjer ima borova kislina predvsem vlogo insekticida in sekundarnega fungicida. V Sloveniji lahko kupimo dva takšna pripravka in sicer Kuproflorin (Regeneracija) in Silvanolin (Silvaprodukt). Ta pripravek lahko uporabljamo tudi za zaščito lesa v četrtem razredu izpostavitve. Poleg klasičnih pripravkov je na trgu na voljo tudi trimetilborat, ki ga v les vnesemo s posebnim, plinskim postopkom zaščite. Trimetilborat je v vakuumu hlapen in v les prodira kot plin, zato lahko dobro prodre tudi v slabo permeabilne lesne vrste (Lesar in Humar, 2007a). Prednost te rešitve je, da jo lahko uporabljamo tudi v prilagojenih vakuumskih sušilnicah.

2.3.3.2 Difuzivnost in izpiranje bora iz lesa

Zaradi slabe fiksacije bora v lesu in naravne topnosti v vodi je uporaba borovih spojin kot sredstev za zaščito lesa omejena. Borove spojine se uporabljajo samostojno le kjer ni nevarnosti močenja in izpiranja saj se močno izpirajo iz lesa., (1 in 2 razred uporabe). V impregniranem lesu bor ni fiksiran ampak zaradi vlage difundira iz mesta z višjo koncentracijo na mesto z nižjo (Lesar in Humar, 2007b).

Na difuzijo vplivajo dejavniki katere lahko kontroliramo, kot tisti nad katerimi vpliva in kontrole nimamo. Kontroliramo lahko temperaturo, vlažnost lesa, koncentracijo raztopine in čas trajanja difuzije. Nekontrolirani dejavniki pa so v tesni povezavi z fizikalnimi, anatomskimi in kemičnimi karakteristikami lesa. Dobra penetracija bora v les je povezana z dobro difuzijo, kar pomeni dobro globinsko zaščito. Dobra difuzija pa je tudi slabost, saj vpliva na izpiranje bora (Lesar in Humar, 2007b).

Izpiranje bora je v povezavi z vlažnostjo lesa. Ko je vlažnost lesa dovolj visoka se izpiranje bora iz lesa začne in z višanjem vlažnosti narašča. Izpiranje bora lahko zmanjšamo z uporabo hidrofobnih sredstev in površinskih premazov, ki pa ga samo upočasnijo in v celoti ne ustavijo izpiranja iz lesa (Lesar in Humar, 2007b). V tem primeru lahko borove pripravke uporabljamo tudi v tretjem razredu uporabe.

2.3.4 Nebiocična zaščita lesa

Zadnje čase vedno bolj pridobiva na pomenu nebiocična in konstrukcijska zaščita lesa. Na različne načine želimo les napraviti manj higroskopen, bolj vodo-odbojen oziroma tako spremeniti njegovo kemijsko strukturo, da ga glive in insekti ne bodo prepoznali kot vir hrane. To je cilj modifikacije lesa. Vodo-odbojnost najlažje dosežemo z impregnacijo z olji (tungovo, laneno ...) ali vodnimi emulzijami voskov (čebelji, montanski, karnauba ...). Zadnje čase se je tudi uveljavila modifikacija lesa. Z modifikacijo hemiceluloze, lignina ali celuloze želimo izboljšati ključne lastnosti lesa. Razlika med neobdelanim in modificiranim lesom je, da modificiran les praviloma izrazito manj poka, nabreka in se krči, kar pa vpliva

na obstojnost površinskega premaza. Z manjšanjem razpok se les posledično manj navlažuje in je s tem bolj odporen na okužbe z lesnimi glivami (Humar, 2008).

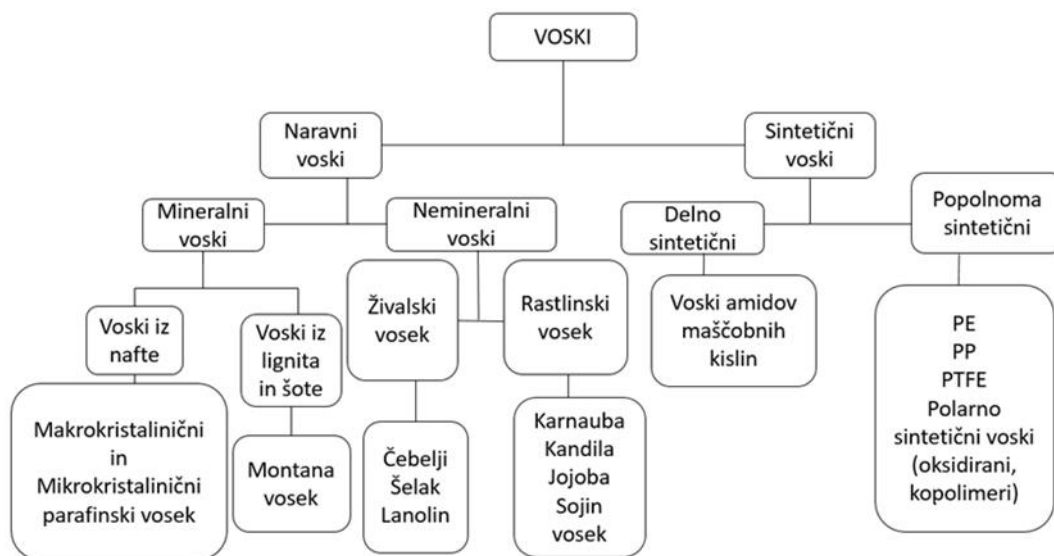
2.4 VOSKI

Voski so netoksične spojine, ki so relativno stabilne. Ljudje jih že od nekdaj uporabljamo za različne namene. Zaradi njihovih ugodnih okoljskih in toksikoloških lastnosti pa bo uporaba voskov najverjetneje v prihodnje še naraščala (Lesar in sod., 2009a).

Voski so vodo odbojni materiali sestavljeni iz ogljikovodikov (nerazvejani ali razvejani alkani in alkeni), diketonov, primarnih in sekundarnih alkoholov, ketonov, aldehydov, sterolov, estrov, alkanoidskih kislin in terpenov. Obstajajo različne definicije kaj so voski, začetna definicija za voske pa je temeljila na sestavi čebeljega voska. . Po fizikalnih lastnostih so voski definirani, kot snovi, ki (Wolfmeier, 2003):

- imajo gostoto in topnost močno odvisno od temperature,
- se lahko polirajo pod majhnim tlakom,
- so pri 20 °C grobo do fino kristalne, gnetljive ali nedrobljive, transparentne do motne, toda neprozorne ali močno viskozne,
- imajo viskoznost nad točko tališča v negativni odvisnosti od temperature,
- se nad 40 °C talijo, ne da bi se pri tem razgradile,
- imajo v večini primerov točko tališča med 50 °C in 90 °C (v izjemnih primerih nad 200 °C),
- so slab prevodnik toplote in elektrike,
- lahko tvorijo paste ali gele,
- v splošnem gorijo s sajastim plamenom.

Voske lahko delimo glede na fizikalne, kemične ali tehnične lastnosti. Delitev glede na njihov izvor in sintezo prikazuje slika 1. V osnovi se voski lahko delijo na sintetične in naravne. V lesarstvu prevladujejo naravni voski (čebelji, montana ...), vendar zaradi ugodnejših cen in prilagojenih lastnosti za specifično uporabo na trg prodirajo tudi sintetični voski (Lesar in sod., 2009a).



Slika 1: Razvrstitev voskov (Wolfmeier, 2003; SpecialChem, 2008)

2.5 SORPCIJSKE LASTNOSTI IMPREGNIRANEGA LESA Z VOSKI

Med različnimi postopki obdelave tudi biocidna zaščita vpliva na sorpcijske lastnosti lesa. Les je zaradi svoje specifične kemične zgradbe in velike notranje površine sten higroskopen, zato v nihajočih klimatskih razmerah niha tudi lesna vlažnost. Higroskopsko ravnovesje les doseže v stabilnih razmerah. Vsebnost vezane vode v lesu je odvisna od števila sorpcijskih mest in mikrokapilarne strukture celične stene. Na posamezno sorpcijsko mesto se veže po ena molekula vode. Če relativna zračna vlažnost narašča pride do navlaževanja (adsorpcija). Pri padajoči relativni zračni vlažnosti do sušenja (desorpcija). Voski v lesu ne tvorijo vezi, ampak na površju ali v njem tvorijo tanke sloje. Vosek pri impregnaciji prodre v les in zapolni lumne celic, s čimer se zmanjša prodiranje vode v les. Koncentracija voska v vodni emulziji le v manjši meri vpliva na količino zadržanega voska v lesu po impregnaciji. Vendar delež voska v lesu vpliva na sorpcijske lastnosti lesa. Les, ki vsebuje vosek, bo sprejel

manjšo količino vode, kot nezaščiten les in dosege nižjo vlažnost lesa pri enakih klimatskih pogojih (Lesar in sod., 2009b).

3 MATERIAL IN METODE

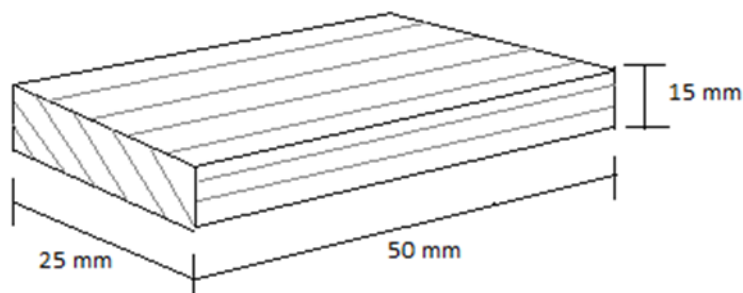
3.1 MATERIALI

Oprema, ki smo jo uporabljali med izvajanjem raziskav:

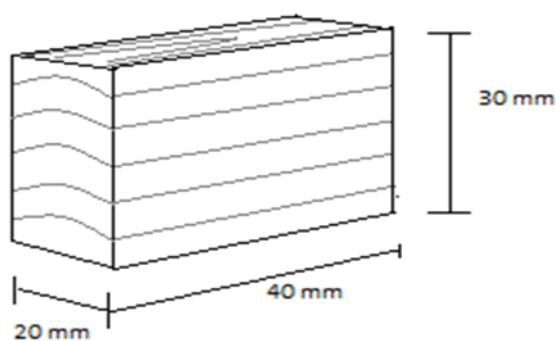
- magnetno mešalo
- laboratorijska steklovina (merilni valji, čaše ...)
- plastične posode
- mrežice
- čopič
- sušilnik
- eksikator
- vakuumsko tlačna komora
- elektronska tehnica
- klima komora
- tenziometer

3.1.1 Vrste lesa in dimenzije vzorcev

Vzorci smo izdelali iz lesa smreke (*Picea abies*), bukve (*Fagus sylvatica*) in beljave rdečega bora (*Pinus sylvestris*). Upoštevali smo, da niso vsebovali grč, smole (iglavci), okužbe gliv in rdečega srca pri bukvi. Za izpostavitve v tekoči vodi in vodni pari smo nažagali vzorce velikosti $1,5 \times 2,5 \times 5,0$ cm (Slika 2). Za preizkusu na tenziometru smo pripravili vzorce velikosti $2,0 \times 3,0 \times 4,0$ cm, ki smo jih nažagali iz devetih orientiranih palic (Slika 3).



Slika 2: Velikost in orientiranost vzorcev za izpostavitve vodni pari in tekoči vodi



Slika 3: Velikost vzorcev za preizkus na tenziometru

3.1.2 Relevantne lastnosti voskov

Uporabili smo tri vodne emulzije voskov. Emulziji WE1 in WE6 sta pripravljene iz sintetičnih voskov, med tem ko je emulzija LGE pripravljena iz montanskega voska. Relevantne lastnosti emulzij so razvidne v preglednici 1. Različnim koncentracijam izhodiščne emulzije smo dodali tudi borovo kislino, kar je razvidno iz preglednice 2.

Preglednica 1: Relevantne lastnosti uporabljenih emulzij voskov

Emulzija voska - okrajšava	LGE	WE1	WE6
Tip voska	montanski vosek	polietilenski vosek	oksidiran polietilenski vosek
Suha snov [%]	11–12	34 – 36	33 – 36
Vrednost pH, 23°C	4 – 6	9 – 10	7,5 – 9,5
Viskoznost (ISO 2431 4 mm) [s]	približno 25	20 – 36	20 – 60
Postopek emulgiranja	neionski	neionski	neionski
Barva	mlečna	rumenkasta	rumenkasta
Povprečna velikost delcev [nm]		100	100
Gostota [g/cm ³]	~1,0	~1,0	~1,0

Preglednica 2: Koncentracije izhodiščne emulzije in dodajanje borove kisline

Emulzija	Koncentracija izhodiščne emulzije (%)	Dodana borova kislina 0,5%	Okrajšava
LGE	100	Ne	LGE100
	50	Ne	LGE50
	100	Da	LGE100+bk
WE1	25	Ne	WE125
	50	Ne	WE150
	50	Da	WE150+bk
WE6	25	Ne	WE625
	50	Ne	WE650
	50	Da	WE650+bk

3.2 METODE

3.2.1 Priprava in označevanje vzorcev

Zračno suhe vzorce smo rahlo obrusili in jih očistili trsk. Vse vzorce, ki smo jih med raziskavo izpostavljali tekoči vodi in vodni pari smo zaščitili čela z epoksidnim premazom, kot je razvidno na sliki 4. Zaradi velikega števila vzorcev in preglednosti smo jih tudi oštevilčili, kot prikazujejo preglednice 3, 4 in 5. Vzorce smo pred impregnacijo posušili na absolutno suho stanje in jih tehtali na 0,0001g natančno.



Slika 4: Zaščita vzorcev z čelnim premazom

Preglednica 3: Številčenje vzorcev za izpostavitve vodi in vodni pari

	Rdeči bor	Bukev	Smreka
Emulzija voska	Št. vzorca	Št. Vzorca	Št. Vzorca
LGE100	1 – 10	101 – 110	201 – 210
LGE50	11 – 20	111 – 120	211 – 220
WE125	21 – 30	121 – 130	221 – 230
WE150	31 – 40	131 – 140	231 – 240
WE625	41 – 50	141 – 150	241 – 250
WE650	51 – 60	151 – 160	251 – 260
LGE100+bk	61 – 70	161 – 170	261 – 270
WE150+bk	71 – 80	171 – 180	271 – 280
WE650+bk	81 – 90	181 – 190	281 – 290
Kontrola	91 - 100	191 – 200	291 – 300

Preglednica 4: Številčenje vzorcev za preizkus na tenziometru

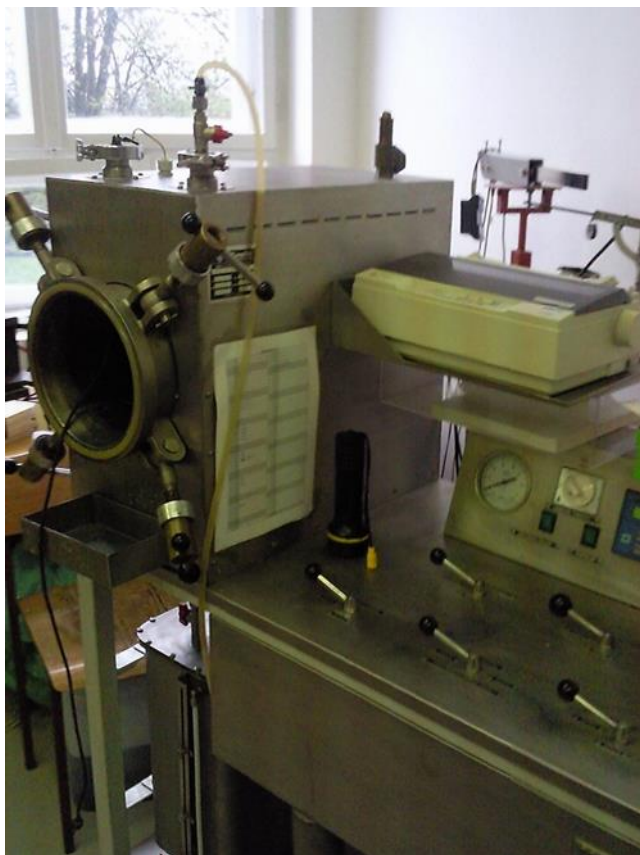
Emulzija voska	Smreka št. vzorca	Rdeči bor št. vzorca	Bukev št. vzorca
LGE100	1, 2, 18, 19, 48	60, 61, 79, 80, 102	130, 131, 149, 150, 169
LGE50	3, 4, 20, 21, 49	62, 63, 81, 82, 103	132, 133, 151, 152, 170
WE125	5, 6, 22, 23, 50	64, 65, 83, 84, 104	134, 135, 153, 154, 171
WE150	7, 8, 24, 25, 51	66, 67, 85, 86, 105	136, 137, 155, 156, 172
WE625	9, 10, 26, 27, 52	68, 69, 87, 88, 106	138, 139, 157, 158, 173
WE650	11, 12, 28, 29, 53	70, 71, 89, 90, 107	140, 141, 159, 160, 174
LGE100+bk	13, 14, 30, 31, 54	72, 73, 91, 92, 108	142, 143, 161, 162, 175
WE150+bk	15, 16, 32, 33, 55	74, 75, 93, 94, 109	144, 145, 163, 164, 176
WE650+bk	34, 35, 38, 39, 56	76, 77, 95, 96, 110	146, 147, 165, 166, 177
Kontrola	17, 36, 57	78, 97, 111	148, 167, 178
Brez zaščite	37, 40 - 47	98 – 101, 112 - 116	168 – 186

Preglednica 5: Številčenje vzorcev, ki smo jih izdelali iz orientirane palice

Št. Palice	Št. vzorcev	Lesna vrsta
1	1 – 17	Smreka
2	18 – 37	Smreka
3	38 – 57	Smreka
4	60 – 78	Rdeči bor
5	79 – 101	Rdeči bor
6	102 – 116	Rdeči bor
7	130 – 148	Bukev
8	149 – 168	Bukev
9	169 – 186	Bukev

3.2.2 Impregnacija vzorcev

Impregnacijo vzorcev smo izvedli v vakuumsko tlačni komori (Kambič, Slovenija) (Slika 5). Vzorce smo položili v plastične posode in jih obtežili. Med vsako plastjo smo položili tudi mrežico, da se vzorci niso dotikali med seboj, ter jih prelili z vodno emulzijo voskov (Slika 6). Impregnacija lesa je potekala v treh stopnjah: vakuumiranje lesa (15 min, 0,05 bar), izpostavitve lesa nadtlaku (180 min, 10,0 bar), in ponovnega vakuumiranja (15 min, 0,05 bar). Po končani impregnaciji smo vzorce očistili in jih ponovno stehali, ter gravimetrično določil mokri navzem.



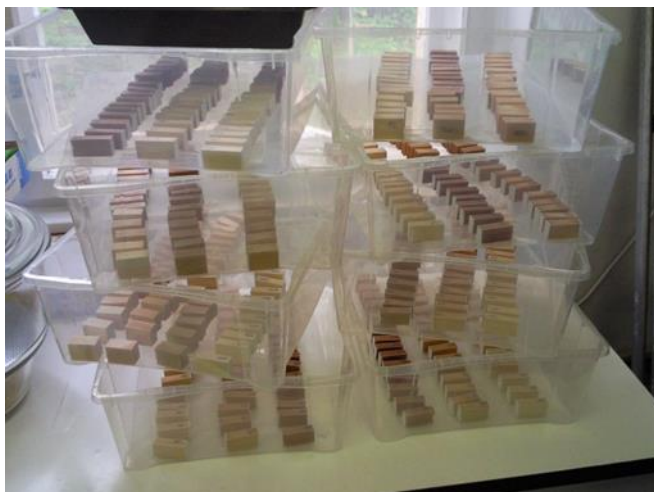
Slika 5: Vakuumsko tlačna komora



Slika 6: Plastična posoda z vzorci in vodno emulzijo voskov pred impregnacijo

Impregniran les smo razporedili po posodah (slika 7) in ga sušili dva tedna. Sušenje je potekalo na zraku, da smo preprečili prehitro izhlapevanje vode iz lesa. Pred izpostavitvijo

vzorcev v vodi in vodni pari smo les 24 h sušili na 103 °C in ga stehtali, ter mu določili maso v absolutno suhem stanju. Vzorci, ki smo jih uporabili za testiranje na tenziometru smo po impregnaciji samo dva tedna uravnovešali na zraku pri sobnih pogojih.



Slika 7: Sušenje impregniranih vzorcev lesa na zraku

3.2.3 Izpostavitve vzorcev vodni pari in tekoči vodi

Polovico vzorcev smreke, rdečega bora in bukve smo preložili v klima komoro, v kateri je bila relativna zračna vlažnost 80 %. Drugo polovico vzorcev smo razporedili v stekleno posodo, jih obtežili, in prelili z vodo. Da pa je voda oblila vse površine smo med sloji položili mrežico. Vzorce smo opazovali in izvajali tehtanje ob točno določenem času, kot prikazuje preglednica 6.

Preglednica 6: Časovna razporeditev tehtanja, glede na izpostavitvi vzorcev

Izpostavitve vzorcev	vodna para	Voda
čas	1. dan, 2. dan, 3. dan, 4. dan, 7. dan, 8. dan, 9. dan, 10. dan, 11. dan, 14. dan, 16. dan, 18. dan, 21. dan, 23. dan, 28. dan	1 min, 15 min, 45 min, 1.15 h, 2 h, 4 h, 1. dan, 2. dan, 3. dan, 4. dan, 7. dan, 8. dan, 9. dan, 10. dan, 11. dan, 14. dan, 16. dan, 18. dan, 21. dan, 23. dan, 25. dan, 28. dan, 30. dan 32. dan, 35. dan

3.2.4 Tenziometer

Vse meritve kratkotrajnega navzema voskov in vode smo opravljali na tenziometru K 100, proizvajalca Krüss GmbH iz Nemčije (slika 8). Z instrumentom lahko zelo natančno izmerimo različne sile. Posamezne vzorce, ki niso imeli zaščitnih čel, smo vstavljali v tenziometer. Preizkušali smo navzem vode in navzem vodnih emulzij voskov. Pri preizkusu navzema vode so bili vzorci impregnirani z izbranimi vodnimi emulzijami voskov. Za navzem vodnih emulzij voskov so bili vzorci lesa nezaščiteni. Vsak preizkus na tenziometru je potekal 200 s.



Slika 8: Tenziometer K 100, proizvajalca Krüss GmbH iz Nemčije (foto: Borut Kričej)

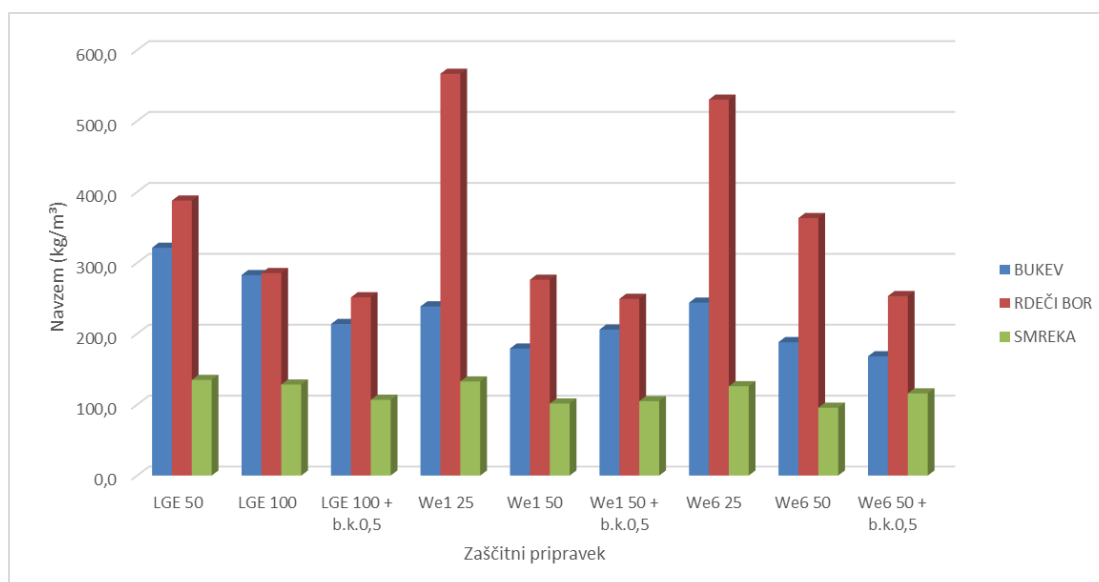
4 REZULTATI IN RAZPRAVA

V današnjem času se voski uporabljajo v različne namene. V tem primeru smo se v nalogi posvetili primerjavi sorpcijskih lastnosti glede na lesno vrsto in vodno emulzijo voskov. V diplomski nalogi smo predstavil naslednja področja:

- mokri navzem
- prodiranje vodne pare v les
- prodiranje tekoče vode v les
- navzem na tenziometru.

4.1 MOKRI NAVZEM

Mokri navzem smo določili gravimetrično po končani impregnaciji. S tem smo dobili podatek, koliko zaščitnega sredstva je prodrlo v vzorce v postopku impregnacije.



Slika 9: Mokri navzem vodnih emulzij voskov v vzorce bukve, beljave rdečega bora in smreke

Kot je razvidno iz slike 9 je borovina vpila največje količine vodne emulzije voskov. Tudi bukovina je vpila večje količine kot smrekovina. Razlog je boljša impregnabilnost borovega in bukovega lesa. Pri impregnirani bukovini smo najvišji navzem zabeležili s pripravkom LGE50 (321,2 kg/m³).

Najmanjše razlike navzema glede na različnost vodnih emulzij voskov je bilo opaziti pri smrekovini. Iz slike 9 je razvidno tudi, da na navzem vodnih emulzij voskov vpliva tudi koncentracija izhodiščne emulzije (delež suhe snovi). Če je koncentracija nižja, je v les prodrlo več zaščitnega sredstva. Na primer v smrekovino impregnirano s pripravkom WE125 je prodrlo 132,7 kg/m³ pripravka, v vzporedne vzorce impregnirane s emulzije višje koncentracije WE150 pa 101,5 kg/m³.

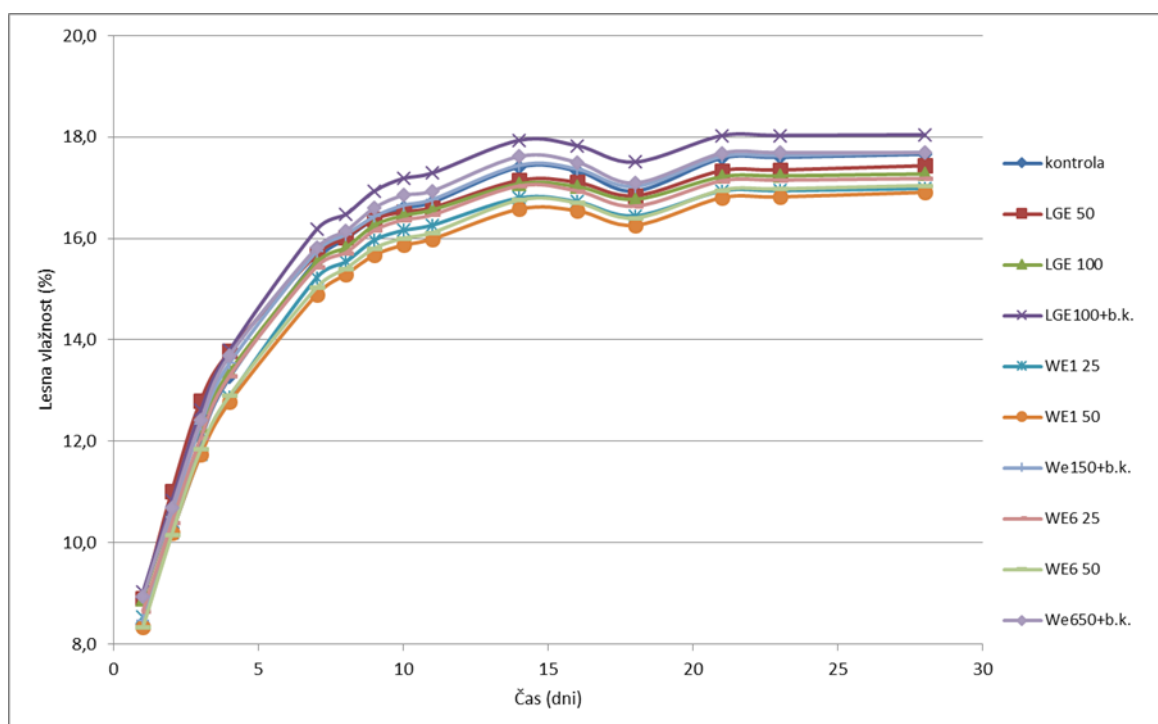
Pri borovini smo najvišji navzem dobili z emulzijo WE125 (566,6 kg/m³) in WE625 (530,1 kg/m³). Oba pripravka imata nižjo koncentracijo izhodiščne emulzije. LGE50 in LGE100 pa sta pripravka, ki sta dosegla najboljši navzem pri bukvi.

Vodne emulzije voskov, ki so vsebovale borovo kislino so slabše prodirale v les, kot tiste, ki tega dodatka niso vsebovale. Razloga za to ne poznamo. Omeniti velja, da smo pri vseh emulzijah opazili kromatografski učinek. To pomeni, da je les deloval kot cedilo. Večina emulzij je ostala na površini vzorcev, v sredico pa je prodrla predvsem voda. Do podobnih rezultatov so prišli tudi že v preteklih raziskavah. Iz čela je montanski vosek prodril v prve poškodovane celice (do 10 mm globine), medem ko je iz prečne smeri vosek prodril le 0,5 mm, preko pikenj v prečni smeri vosek ni prodril (Lesar in sod. 2008b)

4.2 PRODIRANJE VODNE PARE V LES

Vzorci lesa smo spremljali in tehtali skozi celoten proces navlaževanja v klima komori, kjer so bili izpostavljeni visoki relativni zračni vlažnosti.

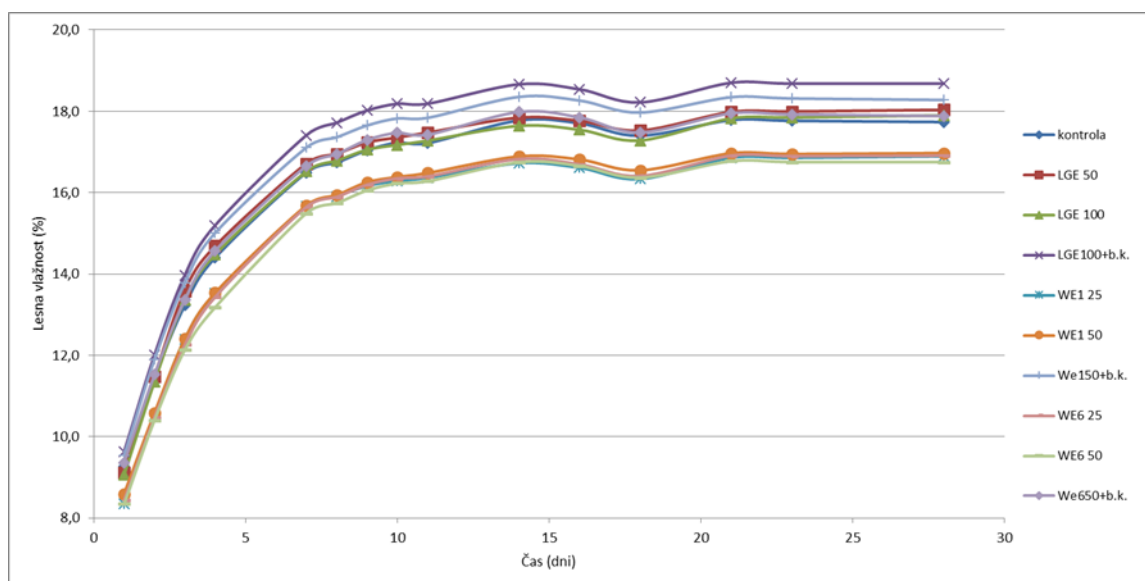
4.2.1 Izpostavitve bukovine vodni pari



Slika 10: Vlažnost bukovine impregnirane z izbranimi emulzijami voskov pri izpostavitvi v komori z visoko relativno zračno vlažnostjo

Cilj obdelave z voski je bil preprečiti ali vsaj upočasniti prodiranje vodne pare v les. Najboljše rezultate smo dobili pri lesu impregniranim z vodno emulzijo WE150, saj je v les prodrlo najmanj vodne pare. Po drugi strani pa je iz slike 10 razvidno, da je v les prodrlo največ vodne pare pri vodni emulziji LGE100+bk. Rezultati so tudi pokazali, da je bukovina zaščitena z vodnimi emulzijami voskov brez dodane borove kisline sprejela manj vodne pare, kot nezaščiten les. Pri vzorcih zaščiteneh z vodnimi emulzijami voskov z dodano borovo kislino je les dosegel višjo vlažnost kot pri nezaščitenih vzorcih. Razlog za višjo vlažnost vzorcev, ki so bili impregnirani s pripravkom na osnovi borove kisline je v tem, da je borova kislina izrazito higroskopna in zato nase veže veliko vode, kar se odraža tudi v višji vlažnosti lesa (Lesar in sod. 2009b).

4.2.2 Izpostavitev borovine vodni pari

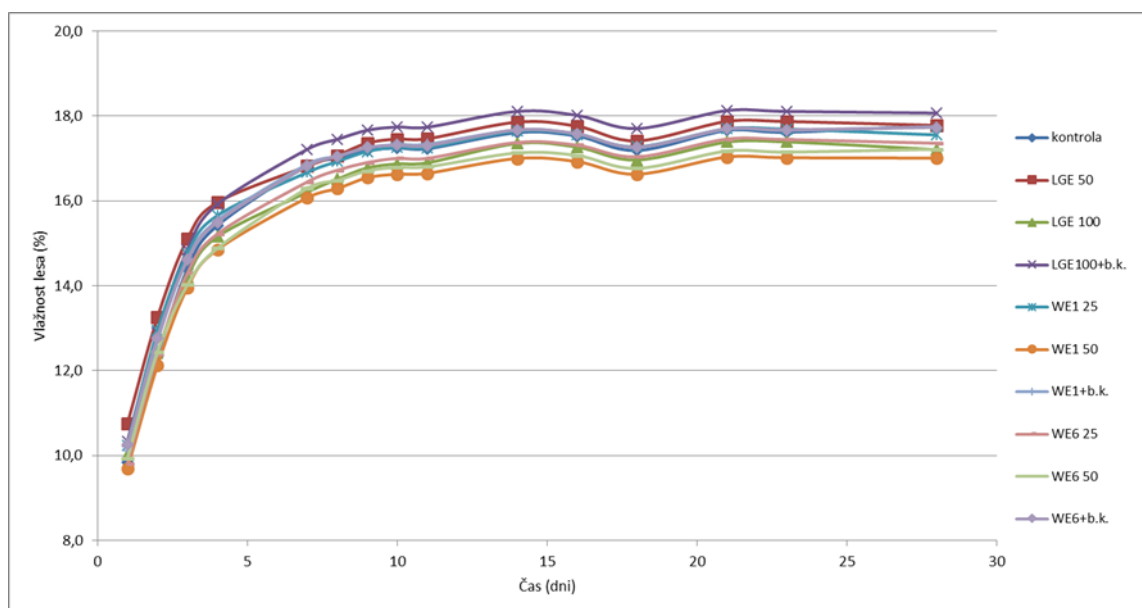


Slika 11: Vlažnost borovine impregnirane z izbranimi emulzijami voskov pri izpostavitvi v komori z visoko relativno zračno vlažnostjo

Vlažnost borovih vzorcev je bila v povprečju višja od vlažnosti bukovih vzorcev. Najvišja vlažnost vzorca impregniranega z LGE100+bk je bila 18,7 %, pri bukovini pa je najvišja vlažnost znašala 18 % (pripravek LGE100+bk). Pri vzorcih rdečega bora je največ vodne pare prodrlo v les zaščitene z vodno emulzijo LGE100, ki smo ji dodali borovo kislino (slika 11). Po 28 dneh uravnovešanja je vlažnost teh dveh vzorcev znašala 18,7 %. Po drugi strani je bila vlažnost kontrolnih borovih vzorcev le 17,7 %. Tudi ostali dve vodni emulziji z borovo kislino nista pripomogli k zmanjšanju navzema vodne pare, saj so se vzorci zaščiteni z njima navlažili bolj kot kontrolni vzorci. Razlog za to je že opisan vpliv borove kisline. Bolj kot kontrolni vzorci pa so se navlažili tudi vzorci zaščiteni z vodno emulzijo montanskih voskov LGE50 in LGE100.

Najboljše rezultate smo dobili pri vzorcih zaščiteneh z vodno emulzijo WE650. Le malo višjo lesno vlažnost pa so dosegli vzorci impregnirani z vodnimi emulzijami WE625, WE125 in WE150. Vsi naštetih vzorcev so imeli nižjo lesno vlažnost kot kontrolni vzorci. Najnižjo ravnovesno vlažnost smo tako zabeležili pri vzorcih impregniranih s pripravkom WE650 (16,7 %).

4.2.3 Izpostavitve smrekovine vodni pari



Slika 12: Vlažnost smrekovine impregnirane z izbranimi emulzijami voskov pri izpostavitvi v komori z visoko relativno zračno vlažnostjo

Povprečna vlažnost smrekovih vzorcev je bila nekoliko nižja od borovih. Pri vzorcih iz smrekovega lesa so najvišjo vlažnost dosegli vzorci impregnirani z vodno emulzijo LGE100+bk (18,1 %) (slika 12). Ostala dva pripravka z borovo kislino sta dosegla nekoliko boljši učinek, saj je bila vlažnost vzorcev nekoliko nižja od kontrolnih vzorcev. Vpliv borove kisline pri smrekovini je nekoliko manj izrazit, saj so uporabljeni pripravki slabše prodrli v les smreke, kot les bora in bukve, zato je tudi vpliv borove kisline na sorpcijske lastnosti manj izrazit.

Najboljši vpliv na sorpcijske lastnosti smrekovega lesa je imelo zaščitno sredstvo WE150, saj so vzorci sprejeli najmanjšo količino vodne pare. Po 28 dneh je vlažnost teh vzorcev znašala 17 %. Sposobnost sprejemanja vodne pare pa se je tudi zmanjšala vzorcem impregniranim z pripravkoma WE650 in LGE100.

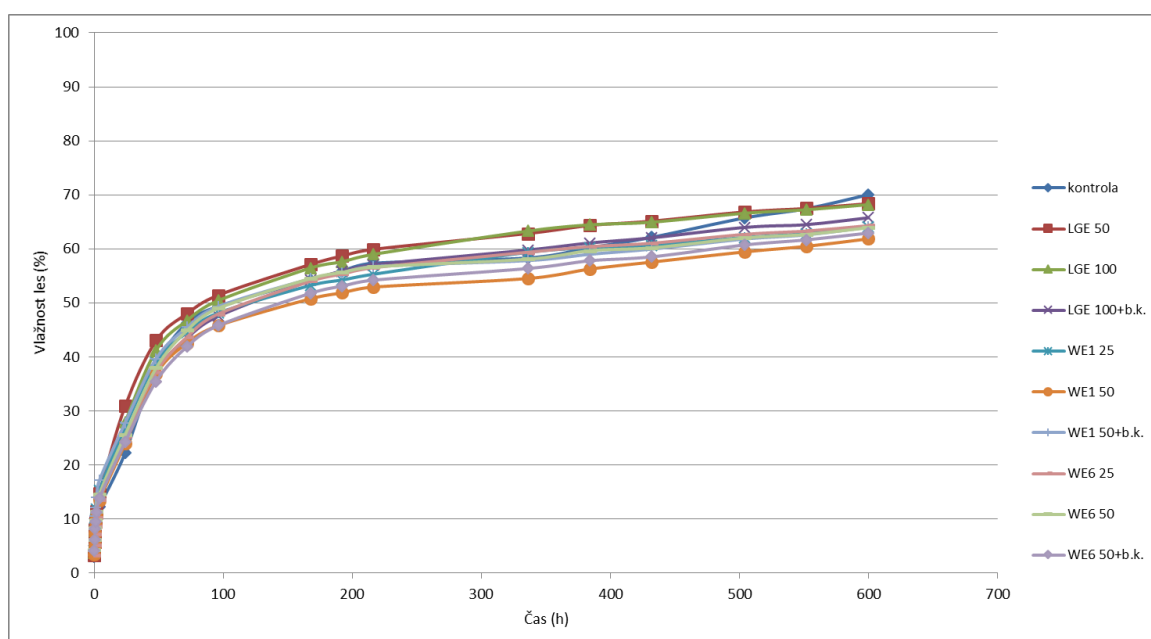
V kolikor pogledamo podate o ravnovesnih vlažnostih lesa vidimo, da so nekatere emulzije voskov rahlo znižale ravnovesno vlažnost lesa. Ta vpliv ni bil pretirano izrazit. Vlažnost lesa

obdelanega z voski je bila le za nekaj odstotnih točk nižja od kontrolnih vzorcev. V primeru, da smo emulziji dodali še borovo kislino, je bil vpliv voskov izničen. Borova kislina je vplivala na zvišanje ravnovesne vlažnosti lesa.

4.3 PRODİRANJE TEKOČE VODE V LES

Vzorci potopljene v vodi in impregnirane z izbranimi vodnimi emulzijami voskov smo spremljali in tehtali skozi celoten proces namakanja. Vzorce smo vzeli iz vode le v času izvajanja tehtanja.

4.3.1 Izpostavitve bukvine tekoči vodi



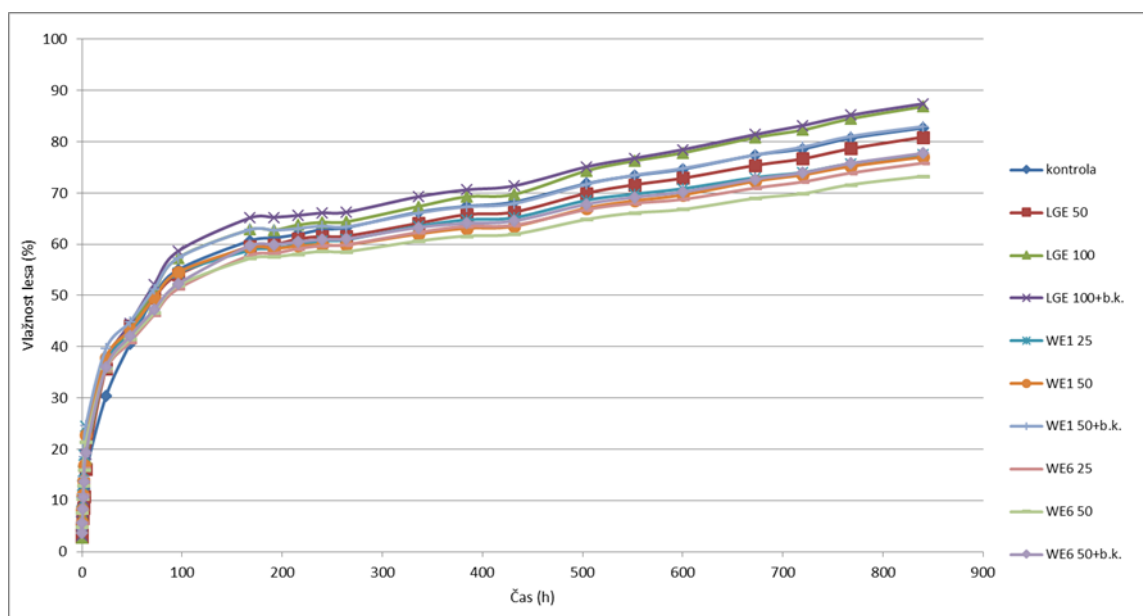
Slika 13: Spreminjanje lesne vlažnosti vzorcev bukve, potopljenih v tekočo vodo

Kot prikazuje slika 13, so skozi ves čas najmanj tekoče vode sprejeli vzorci impregnirani z vodno emulzijo WE150. Ta emulzija se je dobro obnesla tudi pri uravnovešanju. Po 28 dneh namakanja je bila vlažnost teh vzorcev 63,5 %. Vlažnost kontrolnih vzorcev se je šele v zadnjih dneh dvignila nad vlažnostjo vzorcev impregniranih z vodno emulzijo LGE100 in LGE50. Vlažnost kontrolnih vzorcev po 28 dneh namakanja je bila tako 73,1 %, vlažnost

bukovine impregnirane z LGE100 pa 69,3 %. Kot je razvidno iz slike 13, je obdelava z emulzijo LGE100 in LGE50 najmanj vplivali na navzem kapljične vode v bukov les.

Samo dodajanje borove kisline pripravkom za zaščito ni bistveno vplivalo na sorpcijske lastnosti lesa impregniranega z vodnimi emulzijami voskov. Ker so bili vzorci izpostavljeni vodi v tekočem stanju, je bil vpliv borove kisline manj izrazit kot pri uravnovešanju v komori z visoko relativno zračno vlažnostjo.

4.3.2 Izpostavitve borovine tekoči vodi



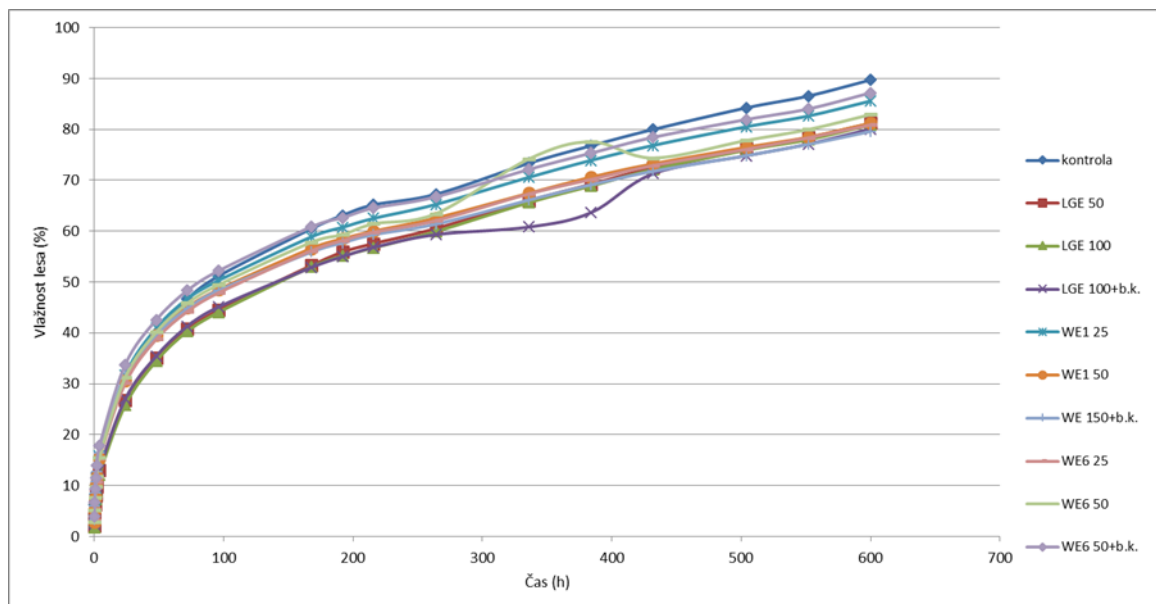
Slika 14: Spreminjanje lesne vlažnosti vzorcev rdečega bora, potopljenih v tekočo vodo

V kolikor primerjamo navzem vode v borove in bukov vzorce (Sliki 13 in 14), vidimo da je povprečna vlažnost borovine bistveno višja od vlažnosti bukovega lesa. Dejstvo je, da je beljava borovine zelo permeabilna, kar se odraža v dobrem prodiranju vode v les. Na sliki 14 je razvidno, da je največ tekoče vode prodrlo v vzorce impregnirane z vodno emulzijo LGE100+bk (87,4 %) in LGE100 (86,9 %), kar je več od vlažnosti, ki smo jo zabeležili pri kontrolnih vzorcih (82,7 %). Večjo vlažnost od kontrolnih vzorcev so dosegli tudi vzorci zaščiteni s pripravkom WE150+bk (83 %). Prisotnost borove kisline je povečala vsebnost vode v vseh vzorcih, ki so jo vsebovali. To lahko pripišemo higroskopnosti borove kisline.

Tu se postavlja vprašanje zakaj vodne emulzije voskov niso delovale hidrofoбно. V kasnejših raziskavah se je izkazalo, da vodne emulzije pri dolgotrajnem namakanju ne delujejo hidrofoбно, ampak so učinkovite pri kartkotrajnem namakanju lahko tudi ponavljajočem namakanju. Predvidevamo, da vzrok za neučinkovitost pri dolgotrajnem namaknju nabrekanje celičnih sten. Z naberkanjem celičnih sten fizikalne vezi med filmom voska in celično steno popustijo, film razpoka zato je lahko navzem vode podoben kot pri kontrolnih vzorcih.

Zmanjšanje sposobnosti sprejemanja vode pa je prišlo najbolj do izraza pri vodni emulziji WE650. Podobne rezultate smo dobili tudi pri pripravkih WE625 in WE150. Nižja vlažnost od kontrolnih vzorcev je bila opažena tudi pri vzorcih impregniranih z vodno emulzijo WE125, WE650+bk in LGE50. Vlažnost lesa impregniranega z emulzijo WE650 je znašala 73,3 %. Očitno je, da je ta kombinacija voska delovala bolj hidrofoбно. Poleg tega pa smo v les vnesli relativno veliko voska, ki je zamašil traheide, kar je upočasnilo prodiranje vode v les.

4.3.3 Izpostavitve smrekovine tekoči vodi



Slika 15: Spreminjanje lesne vlažnosti vzorcev smreke, potopljenih v tekočo vodo

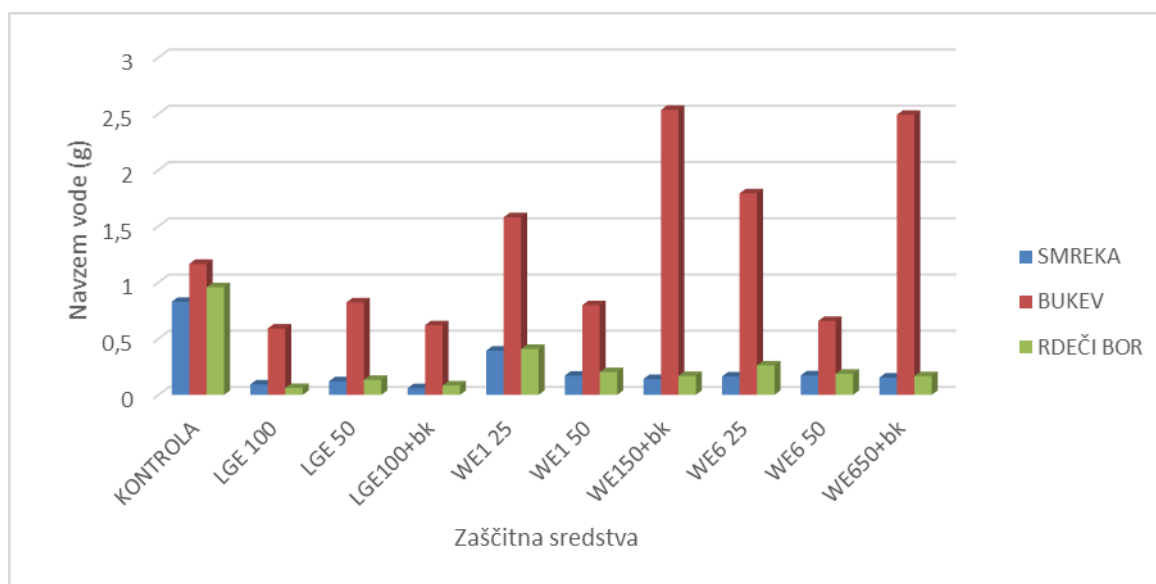
Pri vzorcih smrekovega lesa so vsi pripravki zmanjšali prodiranje vode. Od vseh zaščitnih vzorcev je v les prodrlo največ vode pri vzorcih zaščitnih s pripravkom WE650+bk (87,2 %). Tako je bila vlažnost kontrolnih vzorcev po 25 dneh namakanja 89,7 % (Slika 15). Najnižjo vlažnost so dosegli vzorci zaščiteni z vodno emulzijo WE150+bk. Podobne rezultate kot pri impregnaciji z WE150+bk smo dobili še pri pripravkih LGE100+bk, LGE100, WE150, WE625 in LGE50.

Smrekovina sodi med manj permeabilne lesne vrste. Voski niso prodrli globoko v les. Večina jih je ostala na površini, kjer so zapolnili lumne celice in s tem preprečili učinkovito prodiranje vode v les. Ta pojav je bil kot kaže primerjava bolj izrazit pri smreki, kot pri bukvi in boru. Ti dve vrsti sta bolj permeabilni, zato so verjetno emulzije prodrle globlje v les in zato so bili zunanji lumni manj zapolnjeni z voski, kar je še vedno omogočalo prodiranje vode v les.

4.4 NAVZEM NA TENZIOMETRU

Rezultate preizkusa na tenziometru nam povedo, koliko sredstva so navzeli vzorci v 200 sekundah. Rezultati so razdeljeni na navzem vode in navzem vodnih emulzij voskov.

4.4.1 Navzem vode



Slika 16: Navzem vode na tenziometru v 200 sekundah

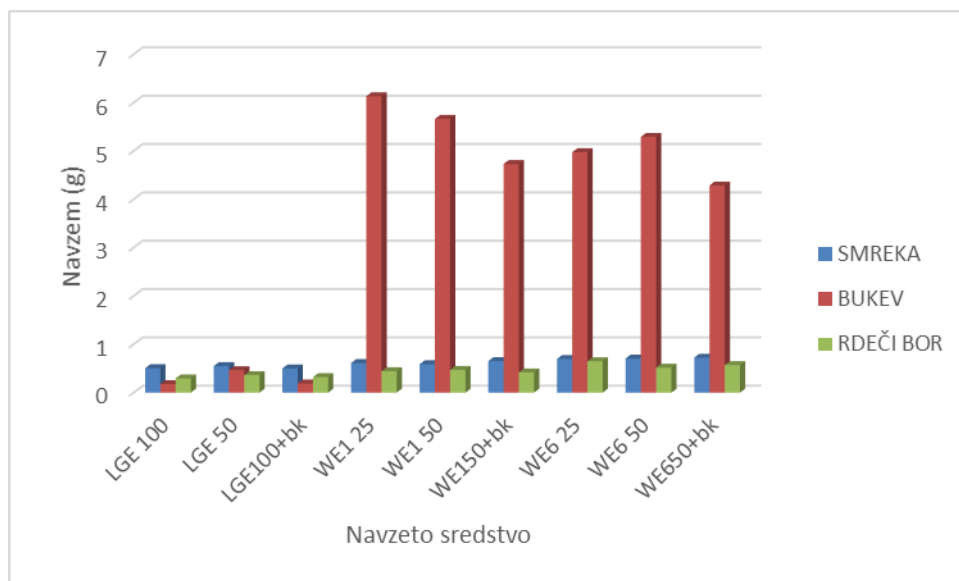
Iz slike 16 je razvidno, da so pri vzorcih lesa smreke in rdečega bora zaščitna sredstva na osnovi voskov dobro preprečila navzem vode v primerjavi s kontrolnimi vzorci. Kontrolni smrekovi vzorci so tako v povprečju vpili 0,83 g vode, borovi 0,96 g, bukov pa največ, 1,16 g. Razlog za te razlike tiči v permeabilnosti. Bukovina je bistveno bolj permeabilna, zato voda v bukovino lažje prodira, kot v les smreke, ki ima močno aspirirane piknje. Najslabšo zaščito pred navzemom vode smo pri vseh drevesnih vrstah opazili pri vzorcih, ki smo jih impregnirali s pripravkom WE125 (smreka 0,39 g, bor 0,41 g, bukev 1,58 g). Pri smreki in boru se navzemi vode pri posameznih emulzijah ne razlikujejo veliko.

Najmanjši navzem je bil izmerjen pri smrekovih vzorcih zaščitenih z LGE100+bk (0,06 g). Po drugi strani smo izmerili največji navzem pri bukovini in sicer pri zaščitnem pripravku WE150+bk (2,53 g). Pri bukovini smo večji navzem od kontrole dosegli pri vzorcih zaščitenih z WE125 (1,58 g), WE625 (1,79 g), WE650+bk (2,49 g) in WE150+bk (2,53 g).

Čela resda predstavljajo majhen delež površine lesa. Vendar so čela pogosto kritično mesto, ki se najbolj navlaži. Zato je s praktičnega stališča zelo pomembno, da preprečimo prodiranje

vode v les s čel. Na srečo so v postopku impregnacije tudi vodne emulzije najbolj intenzivno prodirala v les ravno v aksialni smeri. S tem smo zapolnili lumne celic, kar je preprečilo prodiranje vode v les v aksialni smeri, kot smo prikazali s tenziometrom.

4.4.2 Navzem vodnih emulzij voskov



Slika 17: Navzem vodnih emulzij voskov v 200 sekundah

S praktičnega stališča nas je zanimalo tudi, kako so v les prodirale vodne emulzije voskov. Zato smo s tenziometrom določili tudi prodiranje vodnih emulzij v les. Iz slike 17 je razvidno, da so v vse vrste lesa najslabše prodirali montanski voski. Pri smreki smo zabeležili navzem emulzij montanskih voskov med 0,5 g (LGE100+bk) in 0,55 g (LGE50). Primerljivo nizke navzeme smo zabeležili tudi pri drugih sistemih. Zaradi dobre impregnabilnosti bukovega lesa je zaznati velike navzeme polietilenskih voskov. Prav tako je zaznati večje navzeme polietilenskih od montanskih voskov pri smrekovini in borovini. Največji navzem pri bukovini smo izmerili z emulzijo WE125 in sicer nad 6 gramov v 200 sekundah. Malo manjši navzem pa je prav tako dosegel polietilenski vosek z 50% izhodiščno koncentracijo emulzije (5,66 g), kar potrjuje manjši navzem, zaradi večjega deleža suhe snovi.

5 SKLEPI

Sestava voska vpliva na mokri navzem pri bukovini, smrekovini in beljavi rdečega bora. Boljši mokri navzem smo dosegli pri voskih z manjšim deležem suhih snovi. Boljša impregnabilnost bukovega in borovega lesa je vplivala na večji mokri navzem vodnih emulzij voskov, kot pri lesu smreke. Najboljši navzem je bil dosežen na lesu rdečega bora impregniranem z vodno emulzijo WE125.

Dodajanje borove kisline pripravkom vpliva na sorpcijske lastnosti lesa. Les impregniran s pripravki, ki so vsebovali borovo kislino je imel višjo ravnovesno vlažnost lesa po tritedneski izpostavitvi v komori z visoko vlažnostjo. Les impregniran z vodnimi emulzijami voskov je nekoliko upočasnil navlaževanje.

Rezultati nakazujejo, da vodne emulzije voskov izboljšajo sorpcijske lastnosti vseh treh drevesnih vrst lesa. Prednost vodnih emulzij voskov je tudi v tem, da za zaščito ne potrebujemo nove tehnologije, vendar lahko uporabimo obstoječe komore za impregnacijo lesa.

6 POVZETEK

Zaradi vedno strožjih direktiv na področju varovanja okolja, je bila diplomska naloga posvečena zaščiti lesa z nebiocidnimi pripravki. Namen te naloge pa je bil raziskati sorpcijske lastnosti lesa impregniranega z vodnimi emulzijami voskov.

V raziskavi smo uporabili emulzije montanskega voska in emulzije sintetičnih polietilenskih voskov. Vzorce lesa bukve, smreke in beljave rdečega bora smo impregnirali z izbranimi emulzijami voskov. Impregnirane vzorce smo izpostavili tekoči vodi in vodni pari, ter gravimetrično določali navzeme vode in vodne pare. Določen del vzorcev pa smo potrebovali za preizkus na tenziometru.

Iz rezultatov je razvidno, da lahko vodne emulzije voskov pozitivno vplivajo na sorpcijske lastnosti vseh treh lesnih vrst in jim posledično izboljšajo tudi odpornost.

7 VIRI

- Čufar K. 2001. Opisi lesnih vrst. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 54 str.
- Čufar K. 2002. Anatomija lesa. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 120 str.
- Freeman M. H., Obanda D.N., Shupe T. F., 2007. Permethrin: A Critical Review of an Effective Wood Preservative Insecticide. International Research Group on Wood Protection. IRG 07-30413
- Humar M. 2004. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. Kemija v šoli, 16, 3: 21 - 26
- Humar M. 2008. Zaščita lesa – kam gremo?. V: Gradnja z lesom - izziv in priložnost za Slovenijo. Ur. Manja Kitek Kuzman. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 102 - 107
- Lesar B., Humar M. 2007a. Borove spojine za zaščito lesa. I del: Zgodovina in toksične lastnosti. Les, 59, 7-8: 176 - 179
- Lesar B., Humar M. 2007b. Borove spojine za zaščito lesa. II. del: Vezava v les ter fungicidne in insekticidne lastnosti. Les, 59, 9-10: 216 - 222
- Lesar B., Humar M., Oven P. 2008. Dejavniki naravne odpornosti lesa in njegova trajnost. Les, 60, 11-12: 408 - 414
- Lesar B., Zupančič M., Humar M. 2008. Mikroskopska analiza lesa impregniranega z vodno emulzijo montana voska. Les, 60, 9: 320 - 326
- Lesar B., Gorišek Ž., Humar M. 2009b Sorption properties of wood impregnated with boron compounds, sodium chloride and glucose. Drying technology, ISSN 0737-3937, vol. 27, no. 1: 94 - 102
- Lesar B., Petrič M., Kričej B., Humar M., 2009a. Voski in njihova uporaba v lesarstvu. Les, 61, 5: 188 - 194

SpecialChem (2008) Wax Emulsions Center. <http://www.specialchem4coatings.com/tc/wax/index.aspx?id=waxes> (27. 8. 2008).

Unger A., Schniewind, A. P., Unger, W. 2001. Conservation of wood Artifacts. Berlin, Springer: 578 str.

Wolfmeier U. 2003. Waxes. V: Ullman's encyclopedia of industrial chemistry, Vol. 39, 3. izdaja (Ur.), Bhonet M. Wiley-VCH, Weinheim: 136 - 141

ZAHVALA

Na tem mestu bi se rad zahvalil vsem tistim, ki so mi v obdobju študija pomagali in me motivirali, da sem tako osebno kot tudi strokovno napredoval.

Na prvem mestu so moji starši, brat ter dekle Kaja, saj so mi skozi vsa ta leta stali ob strani in me vzpodbujali. Z njihovo pomočjo so mi olajšali marsikatero nalogo. Njim gre zahvala, da sem v tem obdobju lahko uresničil svoje cilje.

Zahvala gre tudi mentorju Mihi Humarju in recenzentu Boštjanu Lesarju, ki sta mi z nasveti in znanjem pomagala pri izdelovanju diplomske naloge.

Na koncu pa bi se zahvalil tudi mojemu sinu Niku. Zaradi njega sem se odločil študij po dolgem premoru tudi dokončati.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Marko ZAKŠEK

**PRIMERJAVA SORPCIJSKIH LASTNOSTI BELJAVE
SMREKOVINE, BUKOVINE IN BOROVINE
IMPREGNIRANE Z IZBRANIMI VODNIMI
EMULZIJAMI VOSKOV**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2016