

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Uroš BIŽAL

**HIGROSKOPNOST IN DIMENZIJSKA STABILNOST LESA
MODIFICIRANEGA Z DERIVATOM IMIDAZOLA**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**HYGROSCOPICITY AND DIMENSIONAL STABILITY OF WOOD
MODIFIED WITH IMIDAZOL DERIVATIVE**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2008

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa, Oddelka za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani, kjer je bil izveden celoten eksperiment.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval prof. dr. Franca Pohlevna ter za recenzenta dr. Željka Goriška.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Uroš Bižal

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*841.1
KG	modifikacija lesa/DMES/WPG/dimenzijska stabilnost/ASE
AV	BIŽAL, Uroš
SA	POHLEVEN, Franc (mentor)/GORIŠEK, Željko (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2008
IN	HIGROSKOPNOST IN DIMENZIJSKA STABILNOST LESA MODIFICIRANEGA Z DERIVATOM IMIDAZOLA
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	IX, 48 str., 12 pregl., 21 sl., 0 pril., 26 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Preučili smo možnost kemične modifikacije bukovine (<i>Fagus sylvatica L.</i>), beljave smrekovine (<i>Picea abies Karst.</i>) ter beljave borovine (<i>Pinus sylvestris L.</i>) s sredstvom, katerega glavna komponenta je derivat imidazola – dihidroksidimetiloletilen sečnina (DMES). Modifikacijo smo izvedli z dvema različnima koncentracijama sredstva (5 in 20 %) pri dveh temperaturah modifikacije (150 in 170 °C). Potek reakcije in stopnjo modifikacije smo ovrednotili z odstotnim povečanjem mase (WPG). Določili smo razliko v ravnovesni vlažnosti modificiranih in kontrolnih vzorcev ter vpliv modifikacije na dimenzijsko stabilnost vzorcev (ASE). Preučili smo tudi vpliv parametrov procesa modifikacije na izpiranje sredstva iz modificiranih vzorcev (SIST EN 84). Optimalen postopek modifikacije je postopek z 20 % raztopino sredstva (čeprav ni velikih odstopanj v primerjavi s 5 % raztopino) pri temperaturi 170 °C. Z navedenim postopkom dosežemo najmanjše izpiranje sredstva, kar kaže na to, da je premreženje pri temperaturi 170 °C boljše kot pri temperaturi 150 °C. S to metodo modifikacije smo dosegli boljšo dimenzijsko stabilnost in nižjo ravnovesno vlažnost modificiranih vzorcev v primerjavi s kontrolnimi vzorci.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
DC UDC 630*841.1
CX wood modification/DMDHEU/WPG/dimensional stability/ASE
AU BIŽAL, Uroš
AA POHLEVEN, Franc (supervisor)/GORIŠEK, Željko (co-advisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science
and Tehnology
PY 2008
TI HYGROSCOPICITY AND DIMENSIONAL STABILITY OF WOOD
MODIFIED WITH IMIDAZOL DERIVATIVE
DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO IX, 48 p., 12 tab., 21 fig., 0 ann., 26 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Thesis investigates possibility for chemical modification of beech, spruce sapwood and pine with an agent, the main component of which is imidazol derivative – dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU). Two different concentrations of agent (5 and 20 %) at two reaction temperatures (150 and 170 °C) were used for modification. Reaction process and degree of modification were evaluated by weight percent gain (WPG). Differences in equilibrium moisture contents between modified and control samples and antishrinking efficiency (ASE) were determined. Influence of modification process on leachability (SIST EN 84) of the modified samples was also investigated. Optimal results were achieved with 20 % solution and 170 °C. By the stated parameters the highest rate of agent crosslinking was observed. By this modification method we achieved better dimension stability and lower equilibrium moisture contents of modified samples compared to control samples.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE.....	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK.....	VIII
1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA	1
2 PREGLED OBJAV	4
2.1 NEKEMIČNA MODIFIKACIJA LESA	4
2.2 ENCIMSKA MODIFIKACIJA LESA	4
2.3 KEMIČNA MODIFIKACIJA LESA.....	4
2.3.1 Model kemično modificiranega lesa	5
2.3.2 Tipi kemičnih modifikacij	5
2.4 MODIFIKACIJA LESA Z DMDHEU	7
3 MATERIALI IN METODE DELA	10
3.1 MATERIALI.....	10
3.2 METODE DELA	11
3.2.1 Priprava vzorcev	11
3.2.2 Priprava želene raztopine sredstva Meldur.....	12
3.2.3 Modifikacija vzorcev lesa	13
3.2.4 Povečanje mase zaradi vnosa reagenta	15
3.2.5 Spiranje vzorcev po SIST EN 84.....	16
3.2.6 Ravnovesna lesna vlažnost	17
3.2.7 Protikrčitvena učinkovitost modifikacije.....	18
4 REZULTATI	20
4.1 POVEČANJE MASE ZARADI VNOSA REAGENTA (WPG).....	20
4.1.1 WPG po modifikaciji vzorcev	20
4.1.2 WPG po izpiranju modificiranih vzorcev.....	22
4.1.3 WPG po določitvi ASE koeficiente.....	24

4.1.4	Vpliv postopkov modifikacije na WPG modificiranih vzorcev	26
4.2	RAVNOVESNA LESNA VLAŽNOST	30
4.3	PROTIKRČITVENA UČINKOVITOST (ASE)	32
4.3.1	ASE po modifikaciji vzorcev bukovine s 5 in 20 % raztopino Meldurja.....	32
4.3.2	ASE po modifikaciji vzorcev beljave smrekovine s 5 in 20 % raztopino Meldurja.....	33
4.3.3	ASE po modifikaciji vzorcev beljave borovine s 5 in 20 % raztopino Meldurja	34
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	36
5.1	RAZPRAVA	36
5.2	SKLEPI	40
6	POVZETEK.....	42
7	VIRI IN LITERATURA.....	44

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Fizikalne in kemične lastnosti sredstva Meldur (Melamin, 2003)	10
Preglednica 2: WPG po različnih programih modifikacije vzorcev vseh treh drevesnih vrst .	20
Preglednica 3: WPG po izpiranju vzorcev, vseh treh drevesnih vrst, modificiranih z različnima koncentracijama sredstva in pri različnih programih modifikacije	22
Preglednica 4: WPG po določitvi ASE koeficiente (končni WPG) vzorcev, vseh treh drevesnih vrst, modificiranih z različnimi programi modifikacije.....	24
Preglednica 5: Zmanjšanje WPG modificiranih vzorcev beljave borovine, zaradi izpiranja in določanja ASE koeficiente (v %)	27
Preglednica 6: Zmanjšanje WPG modificiranih vzorcev beljave smrekovine, zaradi izpiranja in določanja ASE koeficiente (v %)	28
Preglednica 7: Zmanjšanje WPG modificiranih vzorcev borovine, zaradi izpiranja in določanja ASE koeficiente (v %)	29
Preglednica 8: Ravnovesne vlažnosti kontrolnih in modificiranih vzorcev bukovine, uravnovešenih pri konstantni klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo.....	30
Preglednica 9: Ravnovesne vlažnosti kontrolnih in modificiranih vzorcev beljave smrekovine, uravnovešenih pri konstantni klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo.....	31
Preglednica 10:ASE vzorcev bukovine, modificiranih s 5 in 20 % raztopino Meldurja, po tretjem ciklu izpiranja (končni ASE koeficient).....	32
Preglednica 11:ASE vzorcev beljave smrekovine, modificiranih s 5 in 20 % raztopino Meldurja, po tretjem ciklu izpiranja (končni ASE koeficient)	34
Preglednica 12:ASE vzorcev beljave borovine, modificiranih s 5 in 20 % raztopino Meldurja, po tretjem ciklu izpiranja (končni ASE koeficient)	35

KAZALO SLIK

str.	
Slika 1: Kemična struktura dihidroksidimetiloletilen sečnine (DMDHEU) (Vončina s sod., 2002).....	2
Slika 2: Ravnotežne reakcije DMDHEU s hidroksilnimi skupinami celuloze in med seboj, izločanje formaldehyda in reakcija z NH skupinami (Petersen, 1985; Vončina s sod., 2002;)	3
Slika 3: Celični model kemične modifikacije lesa (Norimoto, 2001)	5
Slika 4: Razrez vzorcev: levo vzorec večjih dimenzij – letnice pod kotom 45 ° glede na osnovno ploskev; desno vzorec manjših dimenzij – letnice pravokotno glede na osnovno ploskev	11
Slika 5: Analitska tehnica povezana z osebnim računalnikom	12
Slika 6: Različni raztopini sredstva Meldur (levo 20 % raztopina, desno 5 % raztopina)	13
Slika 7: Način namestitve vzorcev v čašah za modifikacijo ali za spiranje ali za določitev ASE koeficienta.....	14
Slika 8: Vakuumsko-tlačna komora	15
Slika 9: Primerjava WPG po različnih programih modifikacije vzorcev vseh treh drevesnih vrst	21
Slika 10: Prikaz razlike med povečanjem mase po modifikaciji vzorcev in povečanjem mase po izpiranju vzorcev	23
Slika 11: Primerjava WPG po določitvi ASE koeficienta vzorcev, vseh treh drevesnih vrst, modificiranih z različnimi programi modifikacije in vpliv postopka za določanje ASE koeficienta na zmanjševanje WPG	26
Slika 12: Prikaz odstotnega zmanjšanja WPG modificiranih vzorcev beljave borovine, zaradi izpiranja in določanja ASE koeficienta	27
Slika 13: Prikaz odstotnega zmanjšanja WPG modificiranih vzorcev beljave smrekovine, zaradi izpiranja in določanja ASE koeficienta	28
Slika 14: Prikaz odstotnega zmanjšanja WPG modificiranih vzorcev bukovine, zaradi izpiranja in določanja ASE koeficienta	29
Slika 15: Primerjava ravnošte vlažnosti kontrolnih in modificiranih vzorcev bukovine, uravnovešenih pri konstantni klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo.....	30
Slika 16: Primerjava rav. vlažnosti kontrolnih in modificiranih vzorcev beljave smrekovine, uravnovešenih pri konstantni klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo.....	31

Slika 17: Primerjava končnega ASE koeficienta modificiranih vzorcev bukovine, v tangencialni smeri, pri različnih programih modifikacije	33
Slika 18: Primerjava končnega ASE koeficienta modificiranih vzorcev beljave smrekovine, v tangencialni smeri, pri različnih programih modifikacije	34
Slika 19: Primerjava končnega ASE koeficienta modificiranih vzorcev beljave borovine, v tangencialni smeri, pri različnih programih modifikacije	35
Slika 20: Prikaz obarvanja modificiranih vzorcev zaradi vpliva različne temperature in koncentracije raztopine	36
Slika 21: Izločanje smole pri vzorcih beljave smrekovine modificirane pri 170 °C z 20 % raztopino Meldurja	37

1 UVOD IN POSTAVITEV PROBLEMA

Les je kot naravni material že od nekdaj ena najpomembnejših in vsestransko uporabnih surovin v gradbeništvu, proizvodnji notranjega pohištva in stavbenega pohištva. Zaradi prednosti, kot so obnovljivost, razširjenost, variabilnost, dobre mehanske lastnosti in enostavnost obdelave, povpraševanje po lesu iz dneva v dan stalno narašča.

Gozdovi predstavljajo najpomembnejši vir proizvodnje lesa, poleg tega pa ima rast dreves številne druge funkcije, kot npr. uravnavanje klime, vodna oskrba, ..., pa tudi absorpcijo CO₂ oziroma zmanjšanje globalnega segrevanja ozračja. Prirastni potencial lesa je omejen, površine gozdov se v nekaterih delih sveta stalno zmanjšujejo, zato moramo skrbno ravnati z vgrajenim lesom in prav tako tudi z odpadnim lesnim materialom.

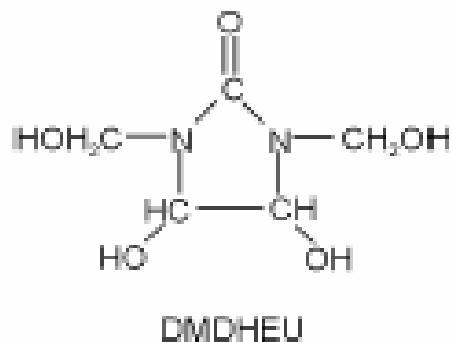
Naravna odpornost lesa, ki jo ima les v zdravem stanju, ni zadostna, da bi pod vplivom biotičnih dejavnikov (glive, insekti) in abiotičnih dejavnikov (vlaga, temperatura, UV sevanje) les zavarovala pred propadanjem. Zato je potrebno les dodatno zaščititi in povečati njegovo trajnost, kvaliteto in uporabnost.

Zaradi vse večjega onesnaževanja narave, je zadnja leta v ospredju varstvo okolja ter skrb za boljši jutri človeštva. Postopki zaščite lesa se vse bolj izpopolnjujejo in spreminja glede na tradicionalne postopke, ki temeljijo na »zastrupljanju lesa« za škodljivce. Uveljavljajo se postopki, ki povzročajo manjše tveganje za okolje in ljudi: izbira ustrezne drevesne vrste glede na odpornost; uporaba biološko razgradljivih sredstev; ustreznejše konstrukcijske rešitve; smotorno ravnanje z odpadnim zaščitnim lesom. Okolju in človeku prijazni postopki so tudi potrebni pri ohranjanju konkurenčnosti lesa v primerjavi z drugimi materiali.

Želja po izboljšanju naravne odpornosti drevesnih vrst in uporabnih lastnosti lesa na okolju in človeku prijazen način je pripeljala do raziskav modifikacije lesa. Postopek modifikacije je zasnovan tako, da se spremeni struktura osnovnih gradnikov celične stene (celuloza, hemiceluloza, lignin), ki so glavni razlog za specifične fizikalne in

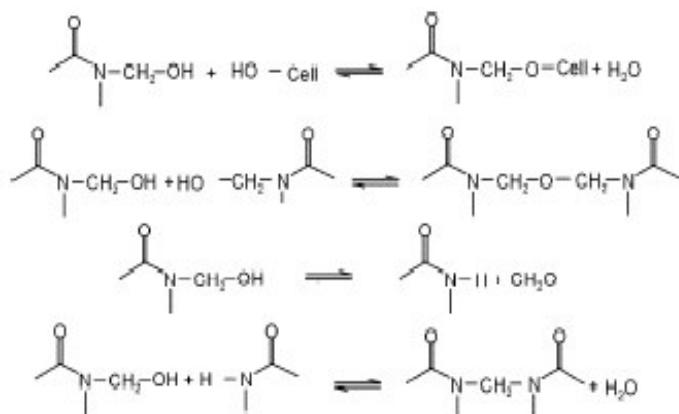
kemične lastnosti lesa. Z modifikacijo lesa v nekaterih primerih dosežemo blokado hidroksilnih skupin in s tem manjšo higroskopnost (preprečimo vezavo vode v celično steno lesa). Z modifikacijo (kemično in nekemično) lesa dosežemo večjo odpornost proti abiotičnim in biotičnim dejavnikom razkroja. Prednost modificiranega lesa se pokaže tudi na koncu življenske dobe, saj je mogoče izdelek iz takšnega lesa enostavno predelati s postopki, ki so cenejši in imajo manjši vpliv na onesnaževanje okolja.

V diplomski nalogi smo preučili kemično modifikacijo lesa s sredstvom na osnovi N-metilol spojin. To sredstvo je bil Meldur EXP DMES (v nadaljevanju Meldur), ki ga proizvaja MELAMIN, Kemična tovarna d.d., Kočevje. Glavna komponenta sredstva Meldur je derivat imidazola – dihidroksidimetiloletilen sečnina (DMES, DMDHEU – kratica angleškega imena) (slika 1).



Slika 1: Kemična struktura dihidroksidimetiloletilen sečnine (DMDHEU) (Vončina s sod., 2002)

Predvidevali smo, da se bo aktivna učinkovina sredstva Meldur in njeni derivati vezala na hidroksilne skupine, ki se nahajajo v polimerih celične stene in tako preprečila vezavo vode z vodikovimi vezmi (slika 2).



Slika 2: Ravnotežne reakcije DMDHEU s hidroksilnimi skupinami celuloze in med seboj, izločanje formaldehyda in reakcija z NH skupinami (Petersen, 1985; Vončina s sod., 2002)

Predpostavljamo, da bo rezultat vezave DMDHEU na hidroksilne skupine zamreženje komponent celične stene in s tem zasedenost OH skupin, kar bo povzročilo manjšo absorpcijo molekul vode (zmanjšanje higroskopnosti) in povečanje dimenzijske stabilnosti ter odpornosti lesa proti biotičnim dejavnikom razkroja.

2 PREGLED OBJAV

2.1 NEKEMIČNA MODIFIKACIJA LESA

Termična modifikacija lesa

Osnovni namen termične modifikacije lesa je spremjanje strukture celičnih sten z dovajanjem toplote. S segrevanjem lesa brez prisotnosti kisika spremimo osnovno strukturo lesa. Pri tem pride do delne depolimerizacije polimerov v celični steni in do preoblikovanja polimerov. Produkt je odpornejši in dimenzijsko stabilnejši les, vendar mehansko oslabljen. Poseben način termične modifikacije lesa je **mikrovalovna modifikacija**, pri kateri dovajamo toploto z mikrovalovi (The University of Melbourne, 2000).

2.2 ENCIMSKA MODIFIKACIJA LESA

Način spremembe osnovne molekularne strukture lesa olesenele celične stene lahko poteka s pomočjo encimov. To je eden novejših postopkov modifikacije. Encim lakaza na primer spremeni strukturo lignina in s povečevanjem števila reaktivnih mest ugodno vpliva na lastnosti pri vročem stiskanju lesnih vlaken in tako nastane nova molekulska struktura celične stene.

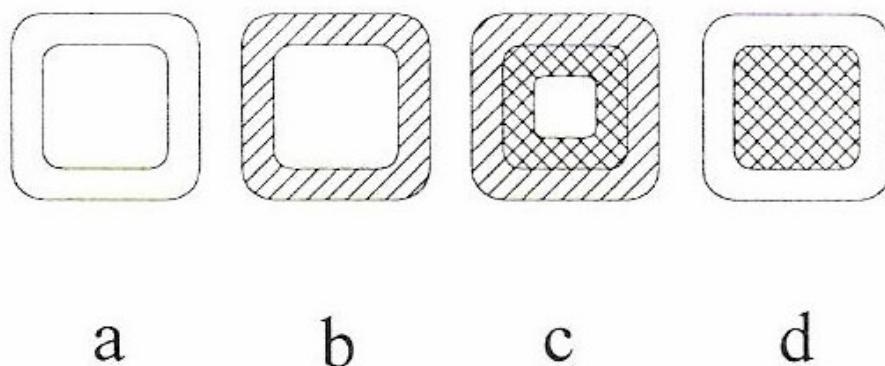
2.3 KEMIČNA MODIFIKACIJA LESA

Postopek kjer poteče reakcija med kemičnim reagentom in komponentami lesnih polimerov imenujemo modifikacija lesa. Pri tem se spremeni zgradba lesnih polimerov. Večina reagentov reagira s hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov, kjer pride do zamreženja komponent celične stene. Lastnosti kemično modificiranega lesa so odvisne od reagenta in od stopnje modifikacije.

2.3.1 Model kemično modificiranega lesa

Spremembe strukture kemično modificiranega lesa lahko opazimo s celičnega ali z molekularnega vidika.

Na celičnem nivoju lahko prisotnost kemičnega reagenta opazimo v celični steni in lumnu celice (a). Sredstvo je lahko vezano v celični steni (b), je vezano v celični steni in v lumnu ob notranji steni celice (c) ali pa le zapolnjuje lumen celice (d) (slika 3).



Slika 3: Celični model kemične modifikacije lesa (Norimoto, 2001)

Z molekularnega vidika pa nastanejo kovalentne vezi med lesnimi polimeri in reagenti, kar se odraža v nabreklosti celične stene, zaradi vezave molekul modifikatorja.

S pomočjo teh dveh vidikov lahko opišemo vsak tip kemične modifikacije. Vezavo kemičnih sredstev v lesu ali strukturne spremembe lesnih polimerov pa določimo s pomočjo analitskih metod (FT-IR spektroskopija, elektronska mikroskopija, CSN analiza in podobne metode).

2.3.2 Tipi kemičnih modifikacij

Glede na tvorbo vezi pri postopku kemične modifikacije lesa med hidroksilnimi skupinami polimerov in reagentom delimo kemično modifikacijo lesa na več tipov.

Najbolj poznane kemične in nekemične reakcije povzemata v članku Rep in Pohleven (2001).

Estrenje

- acetiliranje z anhidridom ocetne kisline ali s ketenom
- aciliranje z višjimi alifatskimi kislinami in njihovimi anhidridi
- aciliranje z anhidridi dikarboksilnih kislin
- toziliranje

Estrenje je reakcija, kjer se vzpostavi esterska vez med hidroksilno skupino lesnih polimerov in karboksilno skupino reagenta.

Etrenje

- benziliranje
- alkiliranje
- cianoetiliranje
- hidroksimetiliranje
- etrenje z epoksiidi

Pri etrenju se vzpostavi etrska vez med hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov in reagenti, kot so npr. alkil kloridi, epoksiidi, aldehydi itd. Pri reakciji aldehydov in ketonov se tvorijo hemiacetati, ki so nestabilni in se navzkrižno vežejo s še ostalimi OH skupinami (pride do premreženja).

Silikiranje

Na podlagi ugotovitve, da nekatere odporne drevesne vrste vsebujejo večje količine silikatov v primerjavi z drugimi, so prišli do postopka silikiranja. Pri tem so poskusili z različnimi silicijevimi spojinami, pri čemer nekatere zelo dobro reagirajo z lesom (Militz s sod., 1957).

Uretanska vez

Uretanska vez se vzpostavi med izocianati in hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov. Če uporabimo di- oziroma poliizocianate, lahko med postopkom modifikacije pride tudi do homopolimerizacije reagenta.

Večina reagentov pri omenjenih kemičnih modifikacijah lesa je agresivnih, vendar so po vezavi v les neškodljivi za okolje. Zaščita lesa z biocidi, ki niso vezani v strukturo lesa, obremenjuje okolje, kjer pride v določenih pogojih, do izpiranja sredstva in rešitev tega problema predstavlja modifikacija lesa.

2.4 MODIFIKACIJA LESA Z DMDHEU

Že desetletja se znanstveniki iz vsega sveta trudijo izboljšati postopke modifikacije lesa. Raziskanih je bilo že mnogo načinov in kemičnih sredstev za modifikacijo lesa (Rowell, 1983; Kumar, 1994; Militz s sod., 1997). Nekaj od teh kemikalij za modifikacijo lesa se je že zelo uveljavilo v tekstilni industriji in ena izmed njih je tudi dihidroksidimetiloletilen sečnina (DMDHEU), ki pa je tudi glavna komponenta našega sredstva Meldur. Tekstilni materiali so narejeni iz vlaken celuloze in zato tekstilna industrija že od 60-ih let prejšnjega stoletja uporablja DMDHEU, kot sredstvo proti mečkanju in krčenju tekstila (Peterson, 1968; Kullman, 1978).

DMDHEU se lahko uporablja tudi za modifikacijo lesa. Kot je bilo že omenjeno, je DMDHEU glavna komponenta v sredstvu Meldur, katerega smo uporabili pri naši raziskavi modifikacije lesa.

DMDHEU reagira s hidroksilnima skupinama, ki sta bližje karbonilni ($C=O$) skupini (slika 1). V glavni reakciji te hidroksilne skupine reagirajo z drugimi reaktivnimi hidroksilnimi skupinami in tvorijo etrsko vez, medtem ko se voda odcepi (Krause s sod., 2003) (slika 2). Enačba reakcije DMDHEU s celulozo je napisana na sliki 2. Temperatura med 70 in 80 °C lahko povzroči premreženje samega DMDHEU, posledica je netopnosti v vodi (Ashaari s sod., 1990). Med potekom reakcije lahko pride tudi do odcepitve formaldehyda.

Na stopnjo modifikacije in s tem sorazmerno tudi na izboljšanje lastnosti lesa (dimenzijske, mehanske ...) vplivajo pogoji modifikacije (katalizator, temperatura in čas) ter drevesna vrsta. Pri modifikaciji se večinoma uporablja hitro rastoče drevesne vrste z dobro permeabilnostjo, saj tako dosežemo večji navzem reagenta kar se odraža v večjem povečanju mase in višji stopnji modifikacije (Militz s sod., 1997).

Katalizator

Večina kemičnih modifikacij lesa poteka pod vplivom katalizatorjev, katerih naloga je, da pospešijo potek reakcije med reagentom in komponentami celične stene. Vrsta katalizatorja je odvisna od reakcije in reagenta.

Temperatura

Reakcija med DMDHEU in hidroksilnimi skupinami poteče hitreje pri višjih temperaturah. S povišano temperaturo prav tako znižamo viskoznost raztopine reagenta (kar pripomore k višjim navzemom), vendar hkrati zaradi izhlapevanja izgubimo velik delež topila. Do sedaj so izvajali modifikacijo lesa pri temperaturah med 80 in 175 °C (Militz, 1993; Van der Zee in sod., 1996), čeprav naj bi bila, glede na literaturo, optimalna temperatura med 100 in 125 °C (Yasuda in Minato, 1994; Van der Zee in sod., 1998; Krause in sod., 2003), saj lahko pri temperaturi nad 140 °C pride do termokemične segregacije lesnih polimerov. Vendar je Ashaari s sodelavci (1990) uspel s premreženjem hidroksilnih skupin v lesu z DMDHEU že pri 55 °C.

Trajanje modifikacije

Na trajanje postopka modifikacije lesa vpliva mnogo dejavnikov, kot so: kemična sestava in permeabilnost uporabljeni drevesni vrsti, viskoznost kemikalije, dimenzijske vzorcev, tlak ter temperatura, katalizator in drugi. Pri modifikaciji lesa z DMDHEU je običajen čas okoli 24 ur (Militz, 1993; Van der Zee s sod., 1998; Krause s sod., 2003), vendar je tudi tukaj izjema Ashaari s sodelavci (1990), ki je izvedel modifikacijo lesa z DMDHEU v samo štirih urah.

Drevesna vrsta

Odločilna parametra, od katerih je odvisna stopnja modifikacije lesa, sta permeabilnost in kemična sestava lesnega tkiva. Zaradi teh dveh parametrov modifikacije lesa ene drevesne vrste ne moremo posploševati na vse drevesne vrste. Do razlik prihaja že pri isti vrsti lesa glede na beljavo ali jedrovino.

Ravnovesna lesna vlažnost

Pri adsorpciji se vodne molekule vežejo na hidroksilne skupine, ligno – celulozni skelet se širi in celična stena nabreka. Od sestavin olesenele celične stene so najbolj higroskopne polioze (hemiceluloza), sledijo celuloza in lignin (Gorišek, 1994).

Ravnovesna lesna vlažnost (u_r) je vlažnost lesa v stanju higroskopskega ravnovesja. Ravnovesna lesna vlažnost je v tesni zvezi s temperaturo in relativno zračno vlažnostjo okolja, v katerem se les nahaja. Pri procesu modifikacije se molekule reagenta vežejo na hidroksilne skupine in tako preprečijo vezavo vode z vodikovimi vezmi na hidroksilne skupine polimerov celične stene. Od procesa in stopnje modifikacije je tako odvisno, kakšno ravnovesno vlažnost bo modificiran les vzpostavil v določeni klimi.

3 MATERIALI IN METODE DELA

3.1 MATERIALI

Pri raziskavah smo uporabljali dve velikosti vzorcev lesa in tri drevesne vrste. Manjši vzorci dimenzij 20×20×10 mm so bili iz bukovine (*Fagus sylvatica L.*), beljave smrekovine (*Picea abies Karst.*) ter beljave borovine (*Pinus sylvestris L.*). Vzorci večjih dimenzij, 50×25×15 mm, so bili iz bukovine in beljave smrekovine. Les za vzorce je bil zdrav in ni vseboval vidnih napak, kot so grče, smolni žepki oziroma kanali ali trohnobe. Za potrebe poizkusa smo pripravili 590 vzorcev.

Reagent za modifikacijo je bila raztopina sredstva Meldur in sicer v dveh različnih koncentracijah (20 in 5 %). Nekatere fizikalne in kemijske lastnosti Meldurja so predstavljene v preglednici 1.

Preglednica 1: Fizikalne in kemične lastnosti sredstva Meldur (Melamin, 2003)

Fizikalne in kemične lastnosti	
Videz	Prozorna rumenkasta tekočina
Vonj	Specifičen, rahlo po formaldehidu
Vrednost pH	6,0 – 8,5
Vrelišče	ca. 100 °C
Parni tlak	ca. 23 hPa (pri 20 °C)
Relativna gostota (pri 20 °C)	ca. 1.2 / glede na gostoto vode
Topnost v vodi	Popolna
Vsebnost suhe snovi	35 % ± 1
Prosti formaldehid	Pod 1 %
Obstojnost (pri 20 – 25 °C)	60 dni

3.2 METODE DELA

3.2.1 Priprava vzorcev

S krožno žago smo vzorce razrezali tako, da so bili tisti manjših dimenzij orientirani, vzorci večjih dimenzij pa so imeli letnice pod kotom 45° glede na osnovno ploskev (slika 4). Vzorce smo nato nekoliko zbrusili in s tem odstranili nacefrane dele lesa. S tem smo dosegli približno enako kvaliteto površin pri vseh vzorcih ter se znebili napak, ki bi se pojavile pri določanju mase zaradi odpadanja odlomljenih delcev. Vse vzorce smo oštevilčili z grafitnim pisalom in jih postavili v laboratorijski sušilnik, da so se posušili do absolutno suhega stanja. Sušenje je trajalo 24 ur pri temperaturi $103 \pm 2^\circ\text{C}$. Po sušenju smo vzorce ohladili v eksikatorju in jih nato stehtali na analitski tehnični povezani z osebnim računalnikom (slika 5). Rezultate tehtanja smo podajali v gramih na štiri decimalna mesta natančno.



Slika 4: Razrez vzorcev: levo vzorec večjih dimenzij – letnice pod kotom 45° glede na osnovno ploskev; desno vzorec manjših dimenzij – letnice pravokotno glede na osnovno ploskev



Slika 5: Analitska tehnica povezana z osebnim računalnikom

3.2.2 Priprava želene raztopine sredstva Meldur

Kot osnovno raztopino smo uporabili 35 % Meldur. Z redčenjem smo pripravili dve raztopini v katerih smo kasneje modificirali vzorce (slika 6). Za pripravo 20 % raztopine smo uporabili 1300 g osnovne raztopine, v katero smo primešali 975 g destilirane vode. Za pripravo 5 % raztopine smo uporabili 300 g osnovne raztopine, v katero smo primešali 1780 g destilirane vode.



Slika 6: Različni raztopini sredstva Meldur (levo 20 % raztopina, desno 5 % raztopina)

3.2.3 Modifikacija vzorcev lesa

Skupno število vzorcev, ki smo jih modificirali, je bilo 520. Za eksperiment smo potrebovali steklene čaše. Na dno čaše smo položili polietilensko mrežo. Nanjo smo naložili suhe vzorce, jih prekrili z mrežo in nanjo ponovno naložili vzorce. To smo ponovili tolikokrat, da smo dobili približno 6 do 7 plasti vzorcev na čašo. Čez vzorce smo ponovno položili mrežo in nato obtežili z utežmi (stekleni zamaški raznih velikosti), katerih naloga je bila, da vzorci ne splavajo na površino (slika 7). Na vzorce smo nalili prej pripravljeni raztopini sredstva Meldur. V čaši so bili vzorci ves čas potopljeni v sredstvu (upoštevati moramo tudi vpijanje v les). Tako pripravljene čaše smo nato postavili v vakuumsko-tlačno komoro (slika 8), s katero smo izboljšali vpijanje sredstva v les. V komori smo ustvarili podtlak in sicer 93 % vakuum. Podtlak je omogočil, da je sredstvo lažje zapolnilo celične lumne v lesu. Vakuumiranje je trajalo 60 minut (toliko časa, da so nehali izhajati mehurčki zraka iz lesa). Nato smo čaše vzeli iz komore in jih dve uri pustili na normalnem zračnem tlaku, nakar smo jih vzeli iz čaš in narahlo obrisali. Vzorce smo stehtali ter jim

zmerili radialno in tangencialno dimenzijo (spremembe aksialnih dimenzij so zanemarljive). Potem smo vzorce zložili na kovinsko mrežo tako, da se med seboj niso dotikali in jih pustili, da so se na sobni temperaturi sušili 24 ur.

Po preteku 24-ih ur smo kovinsko mrežo z vzorci postavili v vakuumsko-tlačno komoro, jih segreli na želeno temperaturo, ki smo jo vzdrževali tri ure. V komori je bil ves čas segrevanja 93 % vakuum (s tem preprečimo oksidativno termično razgradnjo lesnih polimerov). Nato smo vzorce vzeli iz komore, jih ohladili v eksikatorju, stehtali in izmerili dimenzije. Rezultate tehtanja smo izrazili v gramih na štiri decimalna mesta natančno, dimenzije pa v milimetrih na dve decimalni mest.

Opisani postopek modifikacije smo uporabili za modifikacijo vzorcev vseh treh drevesnih vrst in obeh dimenzij pri dveh različnih raztopinah sredstva Meldur (20 in 5 %) in pri dveh različnih temperaturah (150 in 170 °C). Tako smo vzorce bukovine, beljave smrekovine in beljave borovine modificirali z 20 % raztopino sredstva Meldur pri temperaturi 150 in 170 °C ter s 5 % raztopino sredstva Meldur prav tako pri temperaturi 150 in 170 °C.



Slika 7: Način namestitve vzorcev v čašah za modifikacijo ali za spiranje ali za določitev ASE koeficienta



Slika 8: Vakuumsko-tlačna komora

3.2.4 Povečanje mase zaradi vnosa reagenta

Povečanje mase zaradi vnosa reagenta (Weight Percent Gain, WPG) se pojavi, ker se reagent veže na celične stene in zapolni lumne celic. WPG predstavlja odstotno povečanje mase modificiranih vzorcev glede na njihovo začetno maso. Večji kot je WPG, več reagenta je ostalo v lesu ob modifikaciji in večja je stopnja modifikacije.

Za izračun WPG smo uporabljali vse vzorce manjših dimenzij, vseh treh drevesnih vrst. WPG smo računali trikrat – prvič takoj po modifikaciji, drugič po izpiranju (SIST EN 84) in tretjič po končanih poizkusih za določanje protikrčitvene učinkovitosti modifikacije. Postopka izpiranja (SIST EN 84) in določevanja protikrčitvene učinkovitosti modifikacije sta opisana v nadaljevanju. Rezultate smo podajali v odstotkih na dve decimalni mestni natančno.

Povečanje mase zaradi vnosa reagenta - WPG:

$$WPG = [(m_{končna} - m_{začetna}) / m_{začetna}] \times 100 (\%)$$

$m_{začetna}$ masa absolutno suhega nemodificiranega vzorca

$m_{končna}$ masa absolutno suhega modificiranega vzorca po modifikaciji/po izpiranju
(SIST EN 84)/po določanju protikrčitvene učinkovitosti modifikacije

3.2.5 Spiranje vzorcev po SIST EN 84

Spiranje smo izvedli po standardu SIST EN 84 (1997). Spirali smo vzorce dimenzij $20 \times 20 \times 10$ mm. Za vsako drevesno vrsto posebej smo uporabili naslednje število vzorcev:

- 20 vzorcev modificiranih z 20 % raztopino pri temperaturi 150°C ,
- 20 vzorcev modificiranih z 20 % raztopino pri temperaturi 170°C ,
- 20 vzorcev modificiranih s 5 % raztopino pri temperaturi 150°C in
- 20 vzorcev modificiranih s 5 % raztopino pri temperaturi 170°C .

Vzorce smo zložili v čaše po prej opisanem postopku (glej 3.2.3) in jih obtežili z utežmi. Vzorce smo prelili z destilirano vodo tako, da so bili vzorci pod vodo tudi po vakuumiranju. Čaše z vzorci smo postavili v vakuumsko-tlačno komoro na 93 % vakuum. Pri temperaturi 22°C smo čaše po 20 minutah vzeli iz komore ter jih pustili še 120 minut pri normalnem zračnem tlaku. Potem smo vodo odlili ter čaše ponovno napolnili z destilirano vodo, vendar tokrat je bila količina vode odvisna od števila vzorcev v čaši (petkratni volumen vseh vzorcev v čaši). Vzorci so bili potopljeni v vodi 14 dni. Vodo smo zamenjali devetkrat in sicer prvič po koncu prvega dne ter drugič po koncu drugega dne. Preostalih sedem menjav vode smo opravili v 12-ih dneh in sicer v intervalih, ki niso bili manjši od enega dne in ne večji od treh dni. Vzorce smo po končanem izpiranju posušili do absolutno suhega stanja, zložili v eksikator ter jih stehtali. Rezultate tehtanja smo izrazili v gramih na štiri decimalna mesta natančno.

3.2.6 Ravnovesna lesna vlažnost

Ravnovesno lesno vlažnost smo določili na modificiranih in kontrolnih vzorcih bukovine ter beljave smrekovine. Zaradi pomanjkanja vzorcev beljave borovine, ravnovesne lesne vlažnosti na omenjenih vzorcih nismo določali. Uporabili smo vzorce dimenzij 50×25×15 mm in sicer za vsako drevesno vrsto posebej naslednje število vzorcev:

- 10 vzorcev modificiranih z 20 % raztopine pri 150 °C,
- 10 vzorcev modificiranih z 20 % raztopine pri 170 °C,
- 10 vzorcev modificiranih s 5 % raztopine pri 150 °C,
- 10 vzorcev modificiranih s 5 % raztopine pri 170 °C in
- 10 kontrolnih vzorcev.

Vzorce smo prenesli v laboratorijski sušilnik, posušili do absolutno suhega stanja, ohladili v eksikatorju in stehtali. Nato smo vzorce štiri tedne pustili v konstantni klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo, da so se uravnovesili. Vse vzorce smo še enkrat stehtali in iz dobljenih rezultatov izračunali ravnovesno lesno vlažnost posameznih vzorcev. Rezultate tehtanja smo izrazili v gramih na štiri decimalna mesta natančno.

Formula za izračun ravnovesne lesne vlažnosti:

$$u_r = [(m_{vl} - m_0) / m_0] \times 100 (\%)$$

u_r relativna ravnovesna lesna vlažnost (%)

m_0 masa absolutno suhega vzorca (g)

m_{vl} masa kondicioniranega vzorca v konstantni klimi (g)

3.2.7 Protikrčitvena učinkovitost modifikacije

Protikrčitvena učinkovitost (antishrinking efficiency, ASE) je eden izmed kazalnikov učinkovitosti dimenzijske stabilizacije lesa in se ocenjuje med dvema ravnovesnima stanjema, pogosto med absolutno suhim in prepojenim stanjem. ASE v radialni smeri (ASE_R) in tangencialni smeri (ASE_T) pove, za koliko je krčenje tretiranega materiala manjše od krčenja netretiranega oziroma kontrolnega materiala. Mejni teoretični vrednosti ASE sta 0 in 100 %. Vrednost 100 % pomeni material, ki se med dvema ravnovesnima stanjema ne skrči. ASE je kazalnik dimenzijske stabilnosti in ne podaja informacije o mehanskih lastnostih materiala.

Relativni skrčki so izraženi glede na dimenzije pred krčenjem.

Protikrčitveni učinek smo določili z merjenjem radialnih in tangencialnih dimenzij vzorcev po namakanju v vodi in po sušenju do absolutno suhega stanja.

Za merjenje protikrčitvene učinkovitosti smo uporabili vzorce manjših dimenzij in sicer za vsako drevesno vrsto posebej naslednje število vzorcev:

- 20 vzorcev modificiranih z 20 % raztopino pri 150 °C,
- 20 vzorcev modificiranih z 20 % raztopino pri 150 °C z izpiranjem,
- 20 vzorcev modificiranih z 20 % raztopino pri 170 °C,
- 20 vzorcev modificiranih z 20 % raztopino pri 170 °C z izpiranjem,
- 20 vzorcev modificiranih s 5 % raztopino pri 150 °C,
- 20 vzorcev modificiranih s 5 % raztopino pri 150 °C z izpiranjem,
- 20 vzorcev modificiranih s 5 % raztopino pri 170 °C,
- 20 vzorcev modificiranih s 5 % raztopino pri 170 °C z izpiranjem in
- 20 netretiranih oziroma kontrolnih vzorcev.

Vzorce smo zložili v čašo, jih obtežili (glej 3.2.3) in prelili z destilirano vodo, da so bili ves čas pod gladino vode. Ločili smo modificirane in kontrolne vzorce. Potem smo čaše z vzorci postavili v vakuumsko-tlačno komoro in ustvarili 93 % vakuum.

Čaše smo v komori pustili 20 minut pri temperaturi 22 °C, nakar smo jih vzeli iz komore ter pustili v vodi nadaljnjih 24 ur. Po 24-ih urah smo vzorce vzeli iz vode in jim zmerili radialno in tangencialno dimenzijo. Vzorce smo nato 24 ur sušili na zraku ter jih šele nato prenesli v laboratorijski sušilnik in postopoma sušili (6 ur pri 40 °C, 4 ure pri 60 °C in 24 ur pri 103 °C) do absolutno suhega stanja. S tem smo se izognili morebitnim razpokam na vzorcih, ki bi nastale zaradi prehitrega sušenja. Vzorce smo ohladili v eksikatorju in jim še enkrat zmerili radialno ter tangencialno dimenzijo. Rezultate merjenja dimenzijsko smo izrazili v milimetrih na dve decimalni mestni natančno. Cikel smo ponovili trikrat.

Zaradi velikega števila vzorcev in s tem velikega števila meritev, smo zaradi večje preglednosti v rezultatih prikazali samo končni ASE koeficient (po tretjem ciklu izpiranja) v tangencialni (T) smeri.

Formule za izračun protikrčitvene učinkovitosti:

$$\beta_{C,r,t} = [(l_{vl} - l_0) / l_{vl}]$$

$$\beta_{T,r,t} = [(l_{vl} - l_0) / l_{vl}]$$

$$ASE_R = (\beta_{C,r} - \beta_{T,r}) / \beta_{C,r}$$

$$ASE_T = (\beta_{C,t} - \beta_{T,t}) / \beta_{C,t}$$

l_{vl} radialna oz. tangencialna dimenzija v napojenem stanju (mm)

l_0 radialna oz. tangencialna dimenzija v absolutno suhem stanju (mm)

$\beta_{C,r,t}$ relativni skrček kontrolnega vzorca v radialni oz. tangencialni smeri

$\beta_{T,r,t}$ relativni skrček tretiranega vzorca v radialni oz. tangencialni smeri

ASE_R protikrčitvena učinkovitost v radialni smeri

ASE_T protikrčitvena učinkovitost v tangencialni smeri

Da smo rezultate podali v odstotkih, smo jih pomnožili s 100.

4 REZULTATI

4.1 POVEČANJE MASE ZARADI VNOSA REAGENTA (WPG)

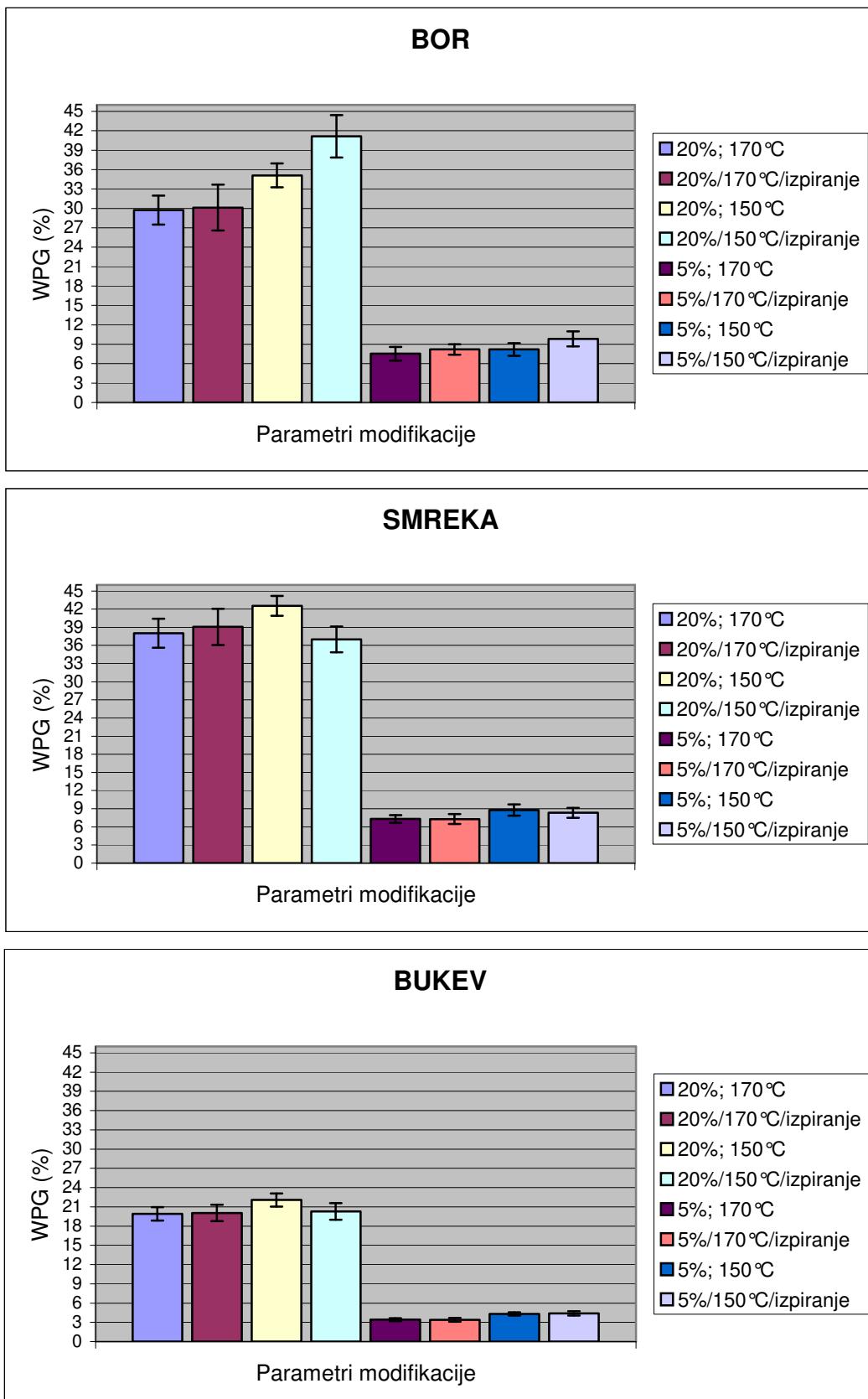
Kot je opisano že v poglavju 3. 2. 4, smo povečanje mase, zaradi vnosa reagenta, merili trikrat. Prvič takoj po modifikaciji, drugič po izpiranju (SIST EN 84) in tretjič po končanih poizkusih za določanje ASE koeficienta.

4.1.1 WPG po modifikaciji vzorcev

Po končani modifikaciji vseh vzorcev smo izračunali WPG za vse tri drevesne vrste. Pri vseh treh drevesnih vrstah smo najvišji odstotek povečanja mase smo ugotovili po modifikaciji vzorcev pri temperaturi 150 °C, in to pri 20 % raztopini sredstva. Vidimo tudi, da dobimo pri borovini in smrekovini znatno višji odstotek povečanja mase kot pri bukovini, ne glede na uporabljen program modifikacije. Pri programu modifikacije z 20 % raztopino je opaziti razlike med uporabljeno temperaturo (manjši WPG pri 170°C). Razlike WPG med temperaturama so tudi pri 5 % raztopini, vendar manjše. (preglednica 2, slika 9).

Preglednica 2: WPG po različnih programih modifikacije vzorcev vseh treh drevesnih vrst

Parametri modifikacije	WPG (%)		
	BOR	SMREKA	BUKEV
20%/170°C	29,73	38,02	19,90
20%/170°C-za izpiranje	30,13	39,07	20,05
20%/150°C	35,11	42,54	22,07
20%/150°C-za izpiranje	41,14	37,00	20,27
5%/170°C	7,53	7,31	3,41
5%/170°C-za izpiranje	8,21	7,29	3,40
5%/150°C	8,20	8,79	4,32
5%/150°C-za izpiranje	9,84	8,33	4,40



Slika 9: Primerjava WPG po različnih programih modifikacije vzorcev vseh treh drevesnih vrst

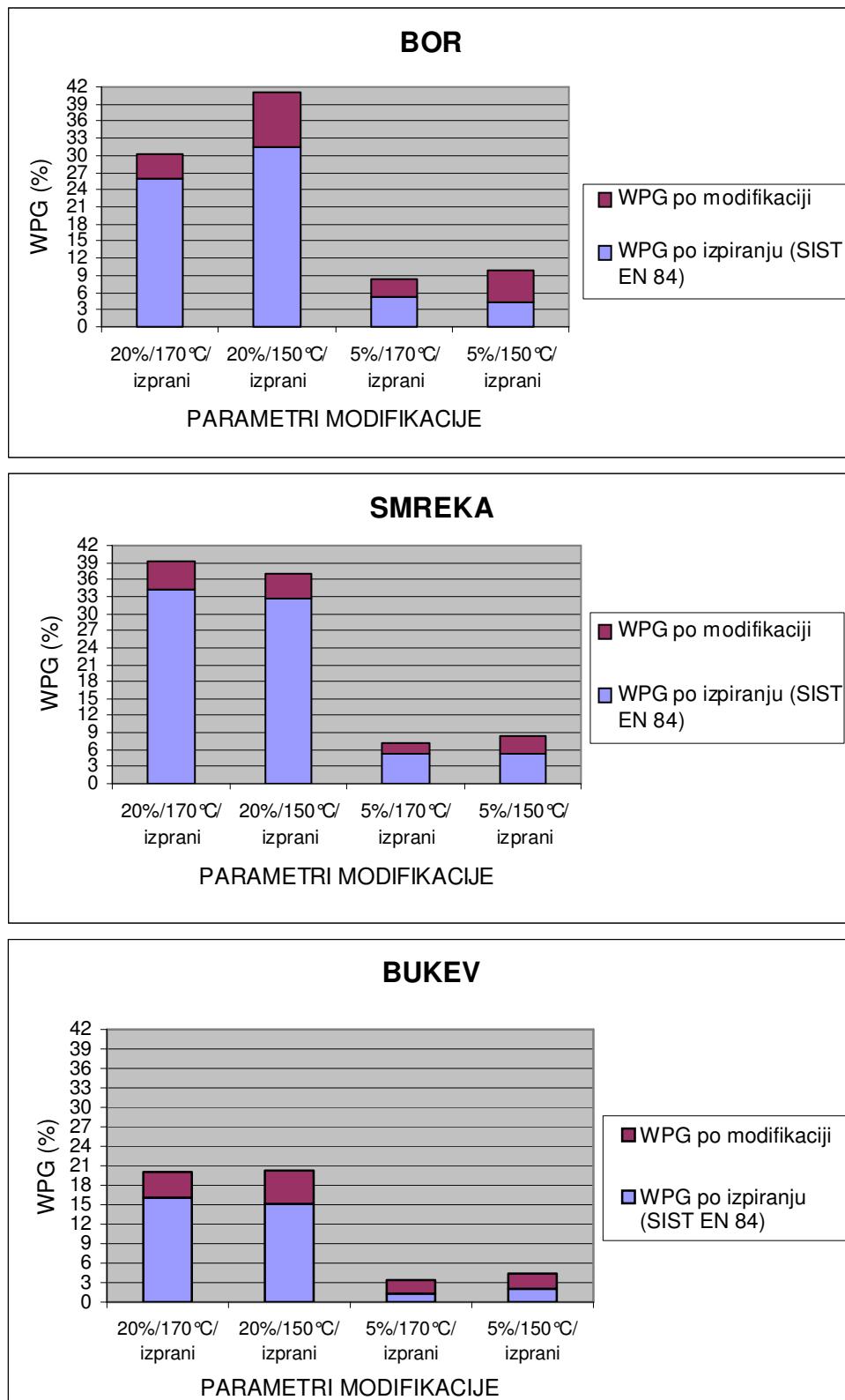
4.1.2 WPG po izpiranju modificiranih vzorcev

Po končanem izpiranju modificiranih vzorcev (SIST EN 84), smo ponovno izračunali WPG vsem vzorcem. Po primerjavi rezultatov vidimo, da se iz lesa izpere sorazmerno malo sredstva. Več sredstva se vsekakor izpere iz vzorcev modificiranih pri temperaturi 150 °C, kar kaže na to, da je premreženje pri temperaturi 170 °C izrazitejše. Pri programu modifikacije z 20 % raztopino dosežemo okoli šestkrat višji WPG kot pri programu modifikacije s 5 % raztopino (preglednica 3; slika 10).

Na sliki 10 je prikazana tudi razlika med povečanjem mase po modifikaciji vzorcev (*WPG po modifikaciji*) in povečanjem mase po izpiranju vzorcev (*WPG po izpiranju (SIST EN 84)*). Dobro je viden vpliv predhodnega izpiranja na zmanjševanje WPG.

Preglednica 3: WPG po izpiranju vzorcev, vseh treh drevesnih vrst, modificiranih z različnima koncentracijama sredstva in pri različnih programih modifikacije

Parametri modifikacije	WPG (%)		
	BOR	SMREKA	BUKEV
20%/170°C/izprani	26,04	34,11	16,10
20%/150°C/izprani	31,44	32,78	15,12
5%/170°C/izprani	5,38	5,35	1,31
5%/150°C/izprani	4,31	5,19	2,03



Slika 10: Prikaz razlike med povečanjem mase po modifikaciji vzorcev in povečanjem mase po izpiranju vzorcev

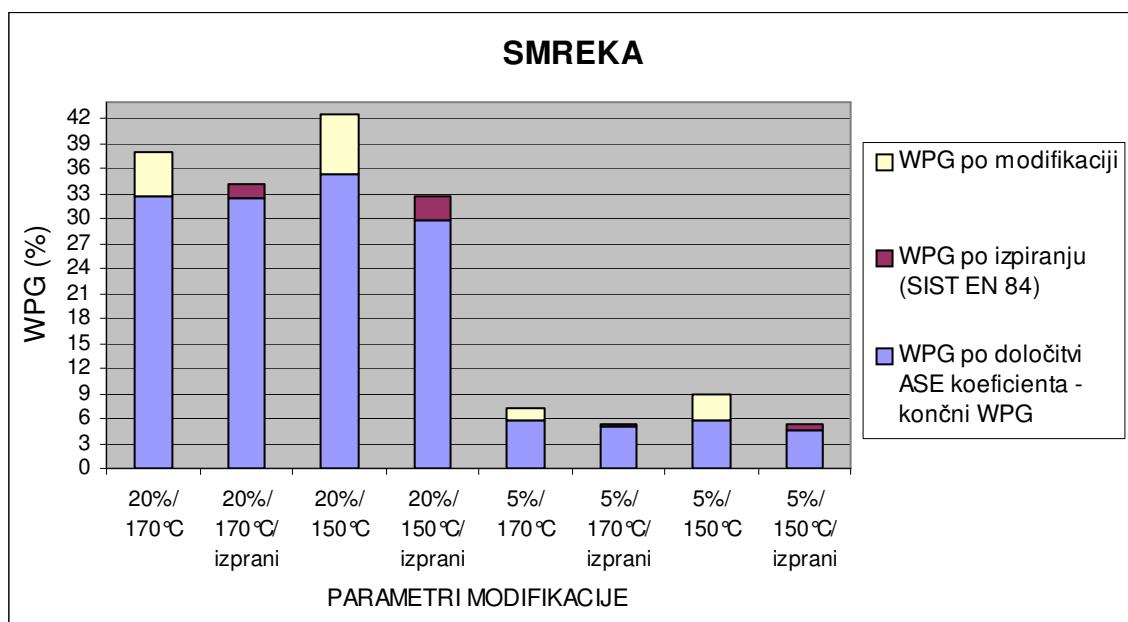
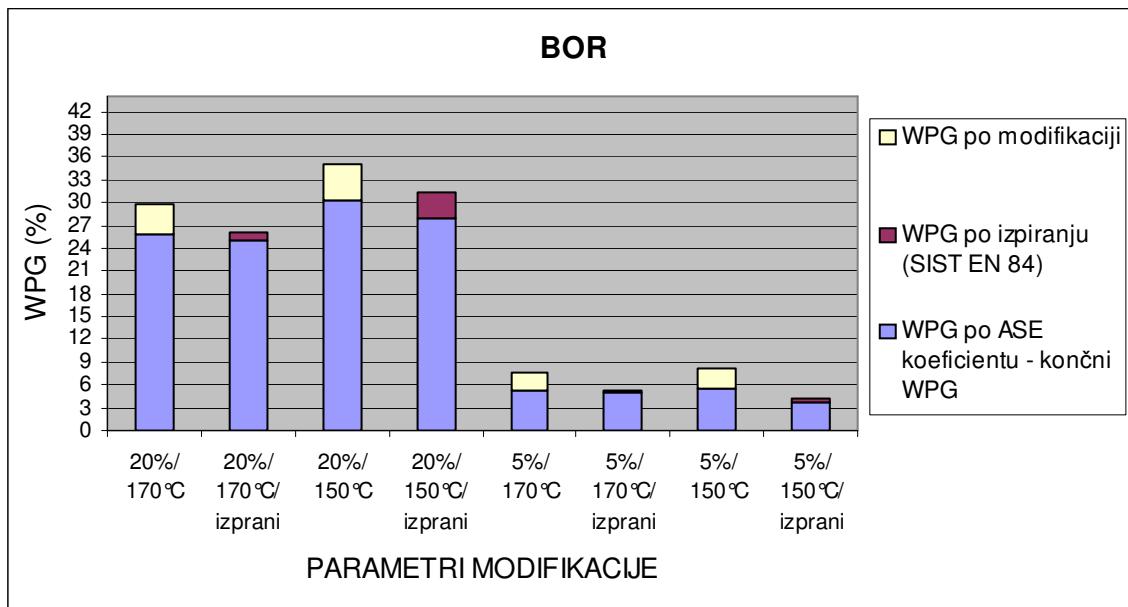
4.1.3 WPG po določitvi ASE koeficienta

Po določitvi ASE koeficienta smo izračunali še končni WPG. V preglednici 4 vidimo, da višji WPG dosežemo pri temperaturi 150 °C, ne glede na raztopino sredstva (20 ali 5 %) in ne glede na drevesno vrsto (slika 11). Tudi spiranje je bilo večje pri vzorcih modificiranih pri temperaturi 150 °C, kar ponovno kaže na boljše premreženje pri temperaturi 170 °C. Pri smrekovini smo dosegli najvišji WPG, ki je za skoraj dvakrat višji kot pri bukovini. Velika razlika WPG je tudi pri uporabljenih raztopinah sredstva – pri 20 % koncentraciji smo dosegli okoli šestkrat višji WPG kot pri 5 % koncentraciji sredstva.

Na sliki 11 je prikazan končni WPG vzorcev, katere smo po modifikaciji izpirali ter potem na vseh vzorcih izvedli poizkus določanja ASE koeficienta, kar pomeni, da smo vse vzorce še enkrat izpirali (*WPG po določitvi ASE koeficienta – končni WPG*). Dobro je viden vpliv postopka za določanje ASE koeficienta na zmanjševanje WPG vzorcem po modifikaciji (*WPG po modifikaciji*) in vzorcem kateri so bili predhodno izprani (*WPG po izpiranju (SIST EN 84)*).

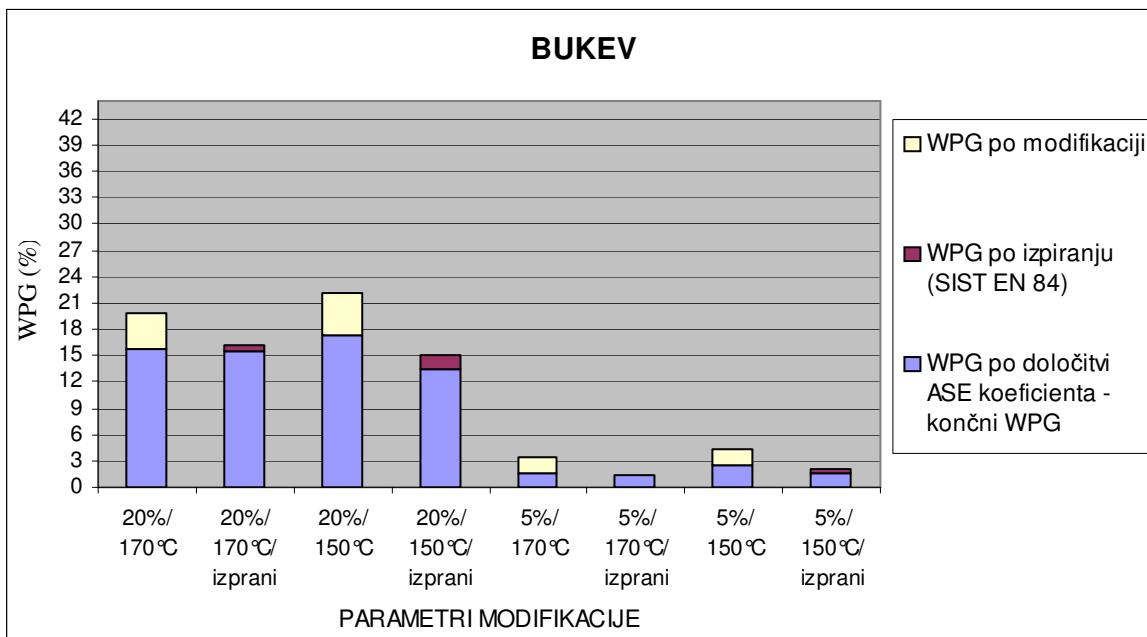
Preglednica 4: WPG po določitvi ASE koeficienta (končni WPG) vzorcev, vseh treh drevesnih vrst, modificiranih z različnimi programi modifikacije

Parametri modifikacije	Postopek ASE	WPG (%)		
		BOR	SMREKA	BUKEV
20%/170°C	3 × izprani	25,81	32,74	15,82
20%/170°C/izprani	3 × izprani	24,93	32,53	15,45
20%/150°C	3 × izprani	30,25	35,24	17,28
20%/150°C/izprani	3 × izprani	28,05	29,79	13,37
5%/170°C	3 × izprani	5,26	5,72	1,59
5%/170°C/izprani	3 × izprani	5,04	5,06	1,30
5%/150°C	3 × izprani	5,56	5,89	2,54
5%/150°C/izprani	3 × izprani	3,64	4,51	1,58



SE NADALJUJE

NADALJEVANJE



Slika 11: Primerjava WPG po določitvi ASE koeficiente vzorcev, vseh treh drevesnih vrst, modificiranih z različnimi programi modifikacije in vpliv postopka za določanje ASE koeficiente na zmanjševanje WPG

4.1.4 Vpliv postopkov modifikacije na WPG modificiranih vzorcev

Zaradi velikega števila uporabljenih vzorcev, modificiranih pri dveh različnih temperaturah (170 in $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) in z različnima koncentracijama raztopine (20 in 5 %), smo zaradi boljše preglednosti v sledečih tabelah in slikah, prikazali zmanjševanje WPG (v odstotkih). Do zmanjševanja WPG pride, zaradi izpiranja nevezanega sredstva iz vzorcev in določanja ASE koeficiente.

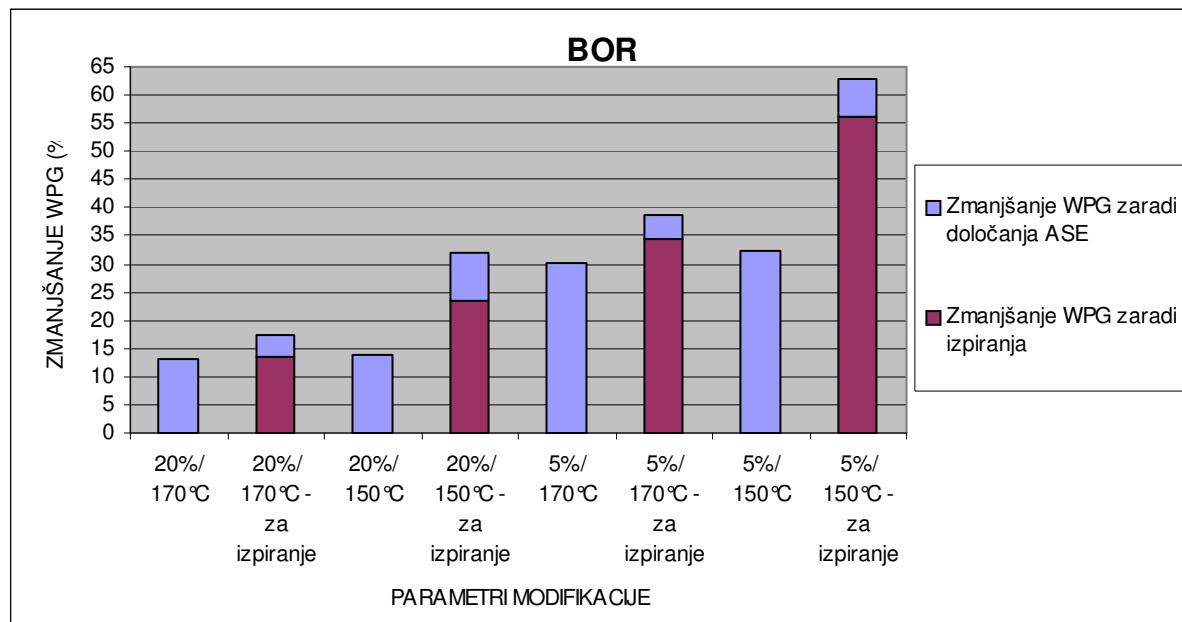
Najmanjše izpiranje sredstva iz vzorcev, ki so bili modificirani, dosežemo pri temperaturi $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. To velja za obe uporabljeni koncentraciji reagenta (20 in 5 %) in vse tri preskušane vrste lesa (borovino, smrekovino in bukovino). Pri temperaturi $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ pride do najmanjšega odstotka izpranega sredstva iz tretiranih vzorcev, kar kaže na to, da je premreženje najboljše pri tej temperaturi.

Borovina

Najmanj reagenta se je izpralo pri modifikaciji z temperaturo 170 °C in 20 % raztopino. Viden je vpliv postopka določanja ASE na izpiranje reagenta vendar ni velikega odstopanja v primerjavi z izpiranjem po SIST EN 84. Očitna je razlika med temperaturama in koncentracijama raztopine, ki smo ju uporabili za modifikacijo – 170 boljše od 150 °C ter 20 boljše od 5 % (preglednica 5, slika 12).

Preglednica 5: Zmanjšanje WPG modificiranih vzorcev beljave borovine, zaradi izpiranja in določanja ASE koeficiente (v %)

BOR	Odstotno zmanjšanje WPG vzorcev (%)		
	Zaradi izpiranja	Zaradi določanja ASE	Končno zmanjšanje WPG
20%/170°C		13,17	13,17
20%/170°C-za izpiranje	13,56	3,69	17,25
20%/150°C		13,83	13,83
20%/150°C-za izpiranje	23,57	8,25	31,82
5%/170°C		30,16	30,16
5%/170°C-za izpiranje	34,49	4,10	38,59
5%/150°C		32,17	32,17
5%/150°C-za izpiranje	56,19	6,84	63,03



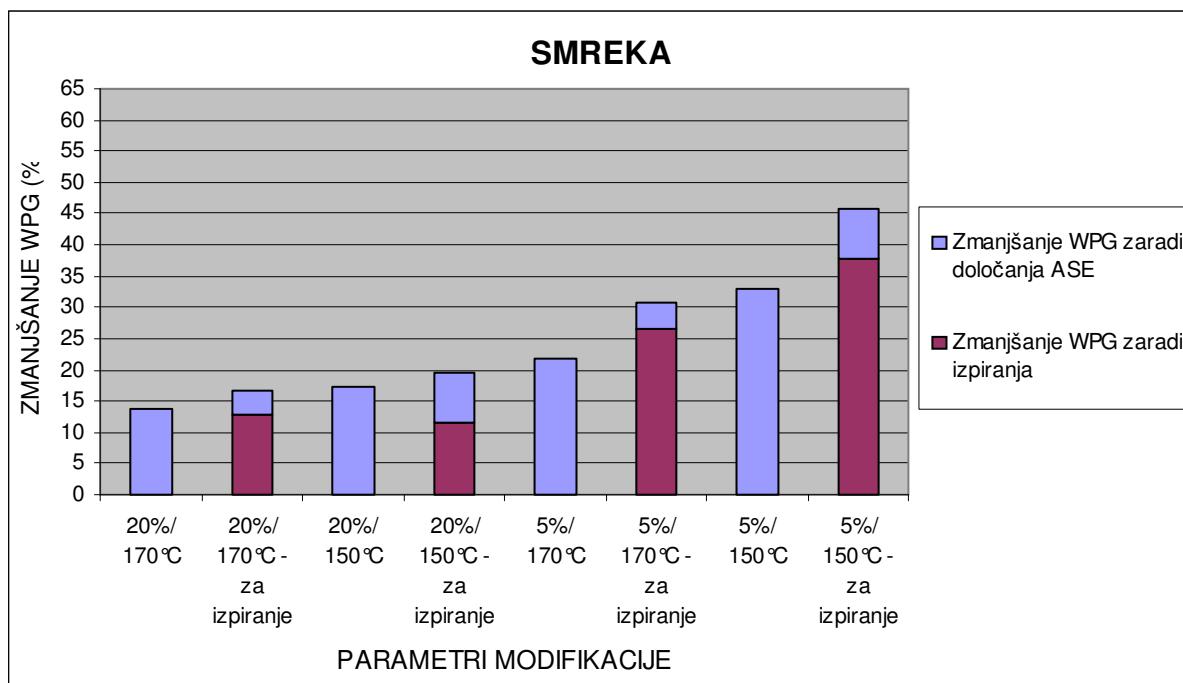
Slika 12: Prikaz odstotnega zmanjšanja WPG modificiranih vzorcev beljave borovine, zaradi izpiranja in določanja ASE koeficiente

Smrekovina

Pri vzorcih beljave smrekovine so za doseg najnižjega izpiranja reagenta iz lesa optimalni parametri modifikacije s temperaturo 170 °C, 20 % raztopino brez izpiranja – dosežemo okoli 14 % izpiranje zaradi postopka določanja ASE. Zopet prihaja, do največjega izpiranja reagenta, pri modifikaciji z temperaturo 150 °C in 5 % raztopino (preglednica 6, slika 13).

Preglednica 6: Zmanjšanje WPG modificiranih vzorcev beljave smrekovine, zaradi izpiranja in določanja ASE koeficiente (v %)

SMREKA	Odstotno zmanjšanje WPG vzorcev (%)		
	Zaradi izpiranja	Zaradi določanja ASE	Končno zmanjšanje WPG
20%/170°C		13,89	13,89
20%/170°C-za izpiranje	12,69	4,04	16,73
20%/150°C		17,16	17,16
20%/150°C-za izpiranje	11,47	8,02	19,49
5%/170°C		21,74	21,74
5%/170°C-za izpiranje	26,62	3,97	30,58
5%/150°C		33,01	33,01
5%/150°C-za izpiranje	37,68	8,23	45,91



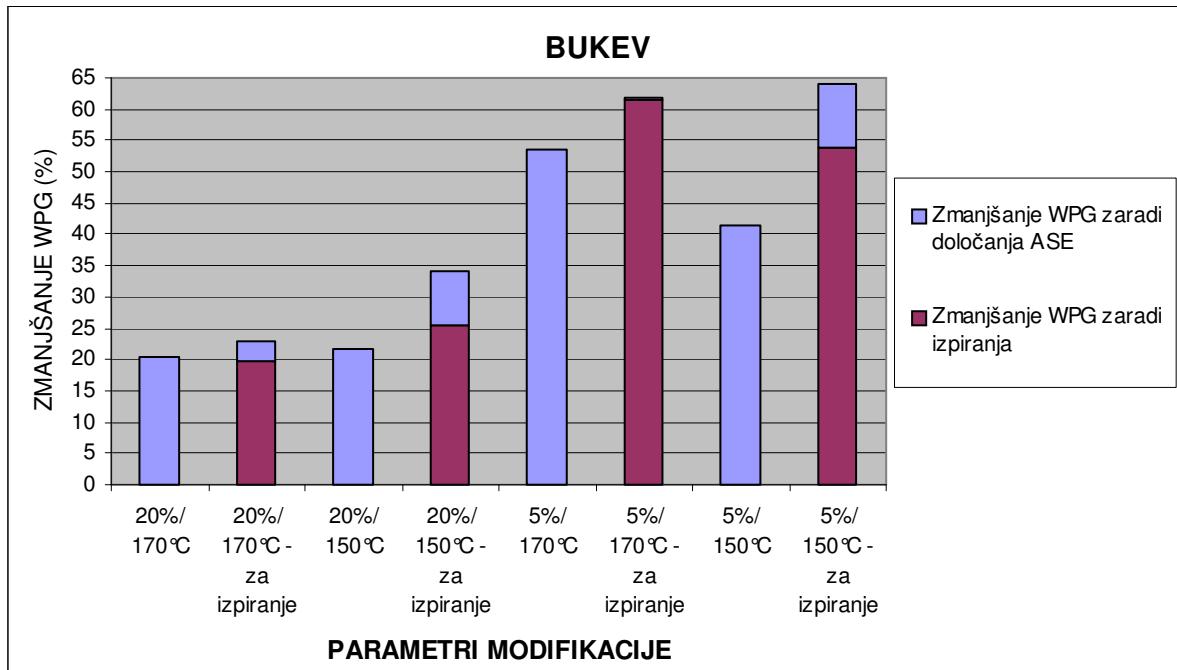
Slika 13: Prikaz odstotnega zmanjšanja WPG modificiranih vzorcev beljave smrekovine, zaradi izpiranja in določanja ASE koeficiente

Bukovina

Tudi pri bukovini so optimalni parametri modifikacije za doseganje najnižjega odstotka izpranega reagenta temperatura 170°C , 20 % raztopina brez izpiranja. Dosežemo okoli 20 % zmanjšanje WPG zaradi postopka določanja ASE. Najvišji odstotek zmanjšanja WPG dosežemo pri modifikaciji s temperaturo 150°C in 5 % raztopino z izpiranjem (preglednica 7, slika 14).

Preglednica 7: Zmanjšanje WPG modificiranih vzorcev borovine, zaradi izpiranja in določanja ASE koeficenta (v %)

BUKEV	Odstotno zmanjšanje WPG vzorcev (%)		
	Zaradi izpiranja	Zaradi določanja ASE	Končno zmanjšanje WPG
20%/170°C		20,49	20,49
20%/170°C-za izpiranje	19,69	3,24	22,93
20%/150°C		21,68	21,68
20%/150°C-za izpiranje	25,40	8,65	34,05
5%/170°C		53,46	53,46
5%/170°C-za izpiranje	61,38	0,39	61,76
5%/150°C		41,28	41,28
5%/150°C-za izpiranje	53,75	10,28	64,03



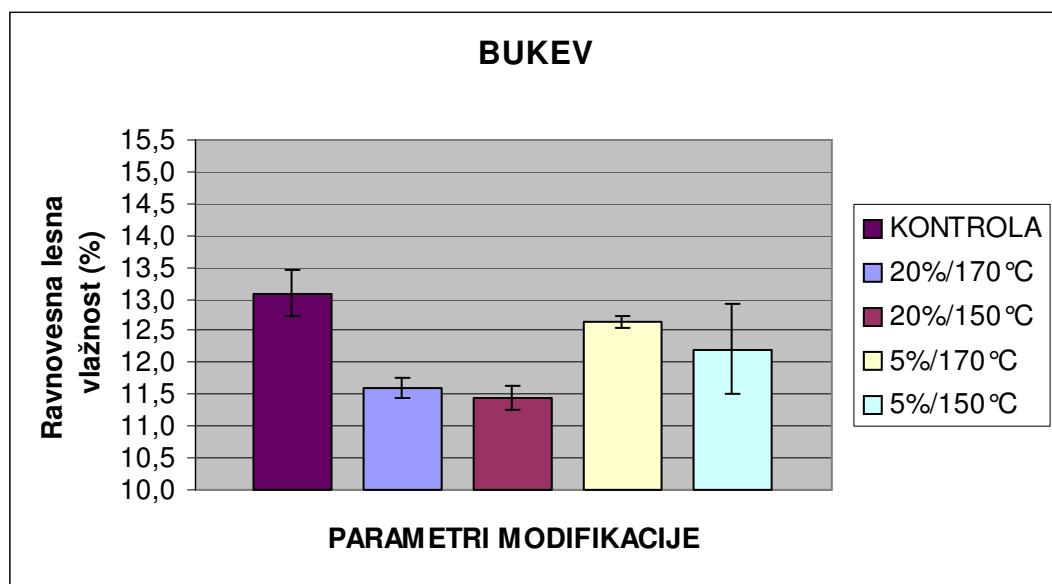
Slika 14: Prikaz odstotnega zmanjšanja WPG modificiranih vzorcev bukovine, zaradi izpiranja in določanja ASE koeficenta

4.2 RAVNOVESNA LESNA VLAŽNOST

Iz rezultatov določanja ravnovesne lesne vlažnosti pri relativni zračni vlažnosti 88 % se je pokazalo, da pri modificiranih vzorcih bukovine, glede na kontrolne vzorce, dosežemo nižjo ravnovesno lesno vlažnost z modifikacijo pri temperaturi 150 °C in pri 20 % koncentraciji reagenta. V primerjavi s kontrolnimi vzorci je ravnovesna vlažnost nižja skoraj za 2 % (preglednica 8; slika 15).

Preglednica 8: Ravnovesne vlažnosti kontrolnih in modificiranih vzorcev bukovine, uravnovešenih pri konstantni klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo

BUKEV					
Parametri modifikacije	20%/170°C	20%/150°C	5%/170°C	5%/150°C	KONTROLA
Ravnovesna lesna vlažnost (%)	11,60	11,43	12,63	12,21	13,08
Standardni odklon	0,15	0,19	0,09	0,72	0,36

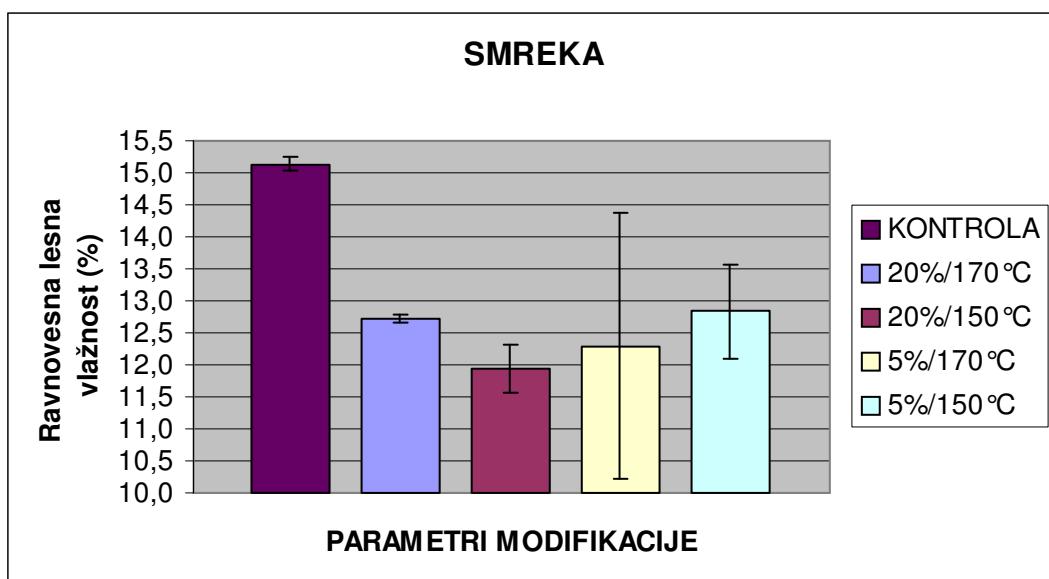


Slika 15: Primerjava ravnovesne vlažnosti kontrolnih in modificiranih vzorcev bukovine, uravnovešenih pri konstantni klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo

Pri modificiranih vzorcih beljave smrekovine vidimo, da je za doseganje najnižje ravnovesne vlažnosti modificiranih vzorcev glede na kontrolne vzorce prav tako optimalna temperatura modifikacije 150 °C pri 20 % koncentraciji reagenta. V primerjavi s kontrolnimi vzorci je ravnovesna vlažnost nižja skoraj za 3 % (preglednica 9; slika 16).

Preglednica 9: Ravnovesne vlažnosti kontrolnih in modificiranih vzorcev beljave smrekovine, uravnovešenih pri konstantni klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo

SMREKA					
Parametri modifikacije	20%/170°C	20%/150°C	5%/170°C	5%/150°C	KONTROLA
Ravnovesna lesna vlažnost (%)	12,72	11,94	12,29	12,83	15,13
Standardni odklon	0,07	0,37	2,07	0,73	0,10



Slika 16: Primerjava ravnovesne vlažnosti kontrolnih in modificiranih vzorcev beljave smrekovine, uravnovešenih pri konstantni klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo

4.3 PROTIKRČITVENA UČINKOVITOST (ASE)

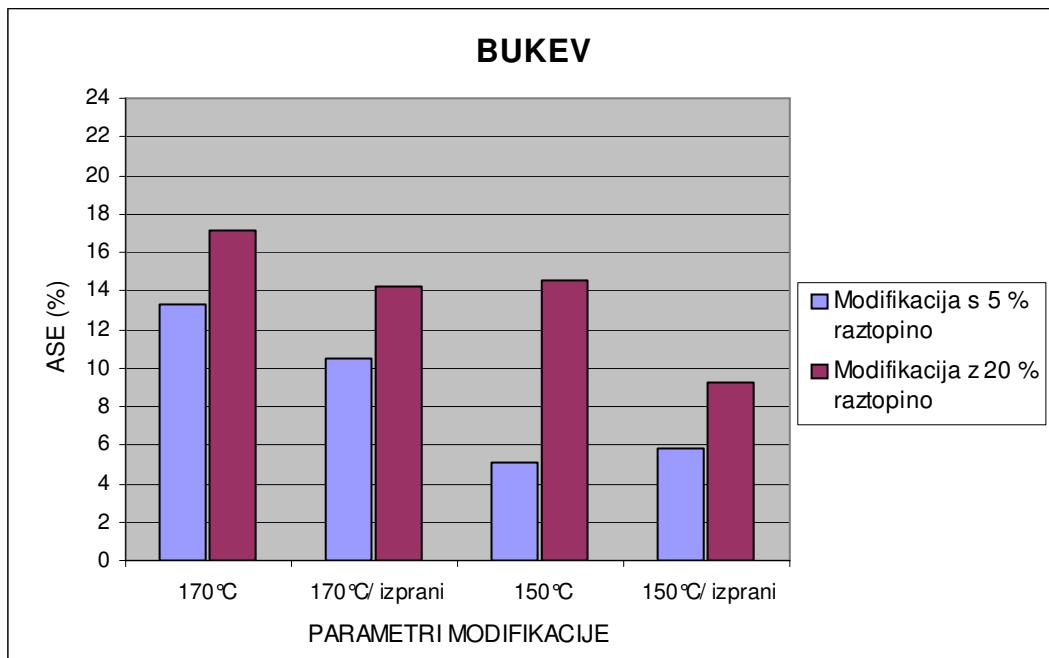
Koefficient ASE smo določili tako, da smo med seboj primerjali dobljene rezultate v tangencialni (T) smeri vlaken, po tretjem ciklu vode (končni ASE koefficient), glede na program modifikacije in drevesno vrsto. Vzorci, kateri imajo oznako »izpirani«, so bili pred določanjem ASE koefficiente, izpirani po postopku SIST EN 84.

4.3.1 ASE po modifikaciji vzorcev bukovine s 5 in 20 % raztopino Meldurja

Pri bukovini, modificirani z 20 % raztopino sredstva, smo dobili najboljši ASE koefficient pri vzorcih, ki so bili modificirani pri temperaturi 170 °C in niso bili izpirani. Tudi pri modifikaciji vzorcev bukovine s 5 % raztopino sredstva, smo dobili boljši ASE koefficient pri vzorcih, modificiranih pri 170 °C; brez izpiranja, vendar je bil dobljeni ASE koefficient za približno 4 % nižji kot pri metodi modifikacije z 20 % raztopino pri 170 °C (preglednica 10, slika 17).

Preglednica 10: ASE vzorcev bukovine, modificiranih s 5 in 20 % raztopino Meldurja, po tretjem ciklu izpiranja (končni ASE koefficient)

BUKEV		ASE (%) / 3. CIKEL IZPIRANJA	
Parametri modifikacije	Smer vlaken	5 % raztopina	20 % raztopina
170°C	tangencialno (T)	13,32	17,19
170°C/izprani	tangencialno (T)	10,51	14,20
150°C	tangencialno (T)	5,13	14,57
150°C/izprani	tangencialno (T)	5,86	9,26



Slika 17: Primerjava končnega ASE koeficiente modificiranih vzorcev bukovine, v tangencialni smeri, pri različnih programih modifikacije

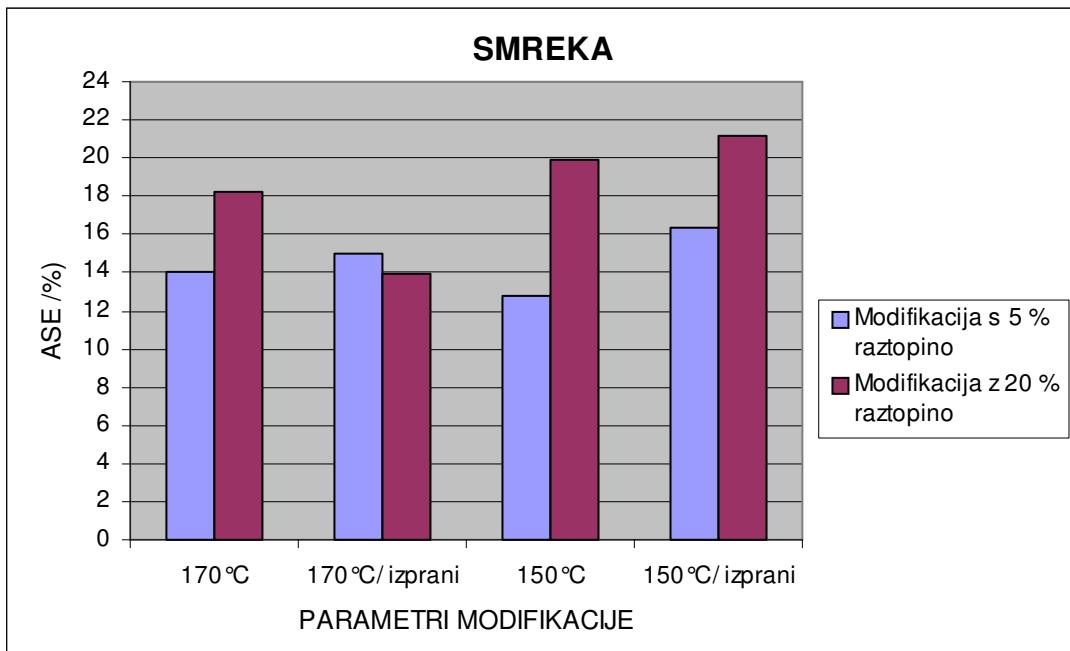
4.3.2 ASE po modifikaciji vzorcev beljave smrekovine s 5 in 20 % raztopino Meldurja

Pri modifikaciji beljave smrekovine s 5 % raztopino sredstva smo v tangencialni smeri (T) dobili boljši ASE koeficient pri vzorcih, ki so bili modificirani pri temperaturi 170 °C z izpiranjem. Ugotovili smo tudi, da smo dosegli dober ASE koeficient, v tangencialni smeri (T) pri vzorcih, modificiranih pri 150 °C z izpiranjem.

Pri modifikaciji vzorcev beljave smrekovine z 20 % raztopino sredstva smo, v tangencialni smeri (T), dosegli optimalen ASE koeficient pri vzorcih, modificiranih pri 170 °C brez izpiranja. Dosegli smo tudi obetaven ASE koeficient v tangencialni smeri (T), pri vzorcih modificiranih pri 150 °C z izpiranjem (preglednica 11, slika 18).

Preglednica 11: ASE vzorcev beljave smrekovine, modificiranih s 5 in 20 % raztopino Meldurja, po tretjem ciklu izpiranja (končni ASE koeficient)

SMREKA		ASE (%) / 3. CIKEL IZPIRANJA	
Parametri modifikacije	Smer vlaken	5 % raztopina	20 % raztopina
170°C	tangencialno (T)	14,06	18,19
170°C/izprani	tangencialno (T)	14,98	13,96
150°C	tangencialno (T)	12,79	19,88
150°C/izprani	tangencialno (T)	16,34	21,12



Slika 18: Primerjava končnega ASE koeficiente modificiranih vzorcev beljave smrekovine, v tangencialni smeri, pri različnih programih modifikacije

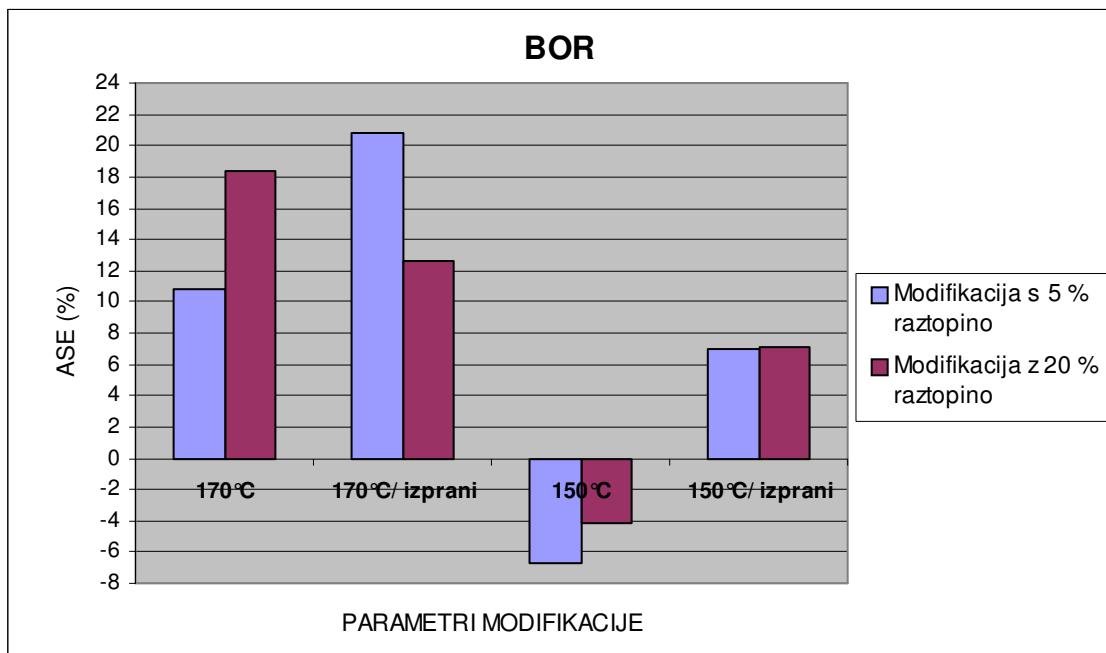
4.3.3 ASE po modifikaciji vzorcev beljave borovine s 5 in 20 % raztopino Meldurja

Vzorci beljave borovine modificirani s 5 % raztopino sredstva so v tangencialni smeri (T) imeli boljši ASE koeficient kot vzorci, ki so bili modificirani pri

temperaturi 170 °C in so bili izpirani. Pri modifikaciji vzorcev z 20 % raztopino sredstva pri 170 °C brez izpiranja, smo prav tako dosegli dober ASE koeficient, vendar za 2 % nižjega kot pri modifikaciji s 5 % raztopino in 170 °C brez izpiranja. Negativni rezultati so posledica raznolikosti vzorcev, saj smo zaradi pomanjkanja lesa vzeli vzorce iz drugega horda, ki je imel drugačno zgradbo, kot kontrolni vzorci. (preglednica 12, slika 19).

Preglednica 12: ASE vzorcev beljave borovine, modificiranih s 5 in 20 % raztopino Meldurja, po tretjem ciklu izpiranja (končni ASE koeficient)

BOR		ASE (%) / 3. CIKEL IZPIRANJA	
Parametri modifikacije	Smer vlaken	5 % raztopina	20 % raztopina
170°C	tangencialno (T)	10,76	18,42
170°C/izprani	tangencialno (T)	20,82	12,64
150°C	tangencialno (T)	-6,75	-4,15
150°C/izprani	tangencialno (T)	6,93	7,05



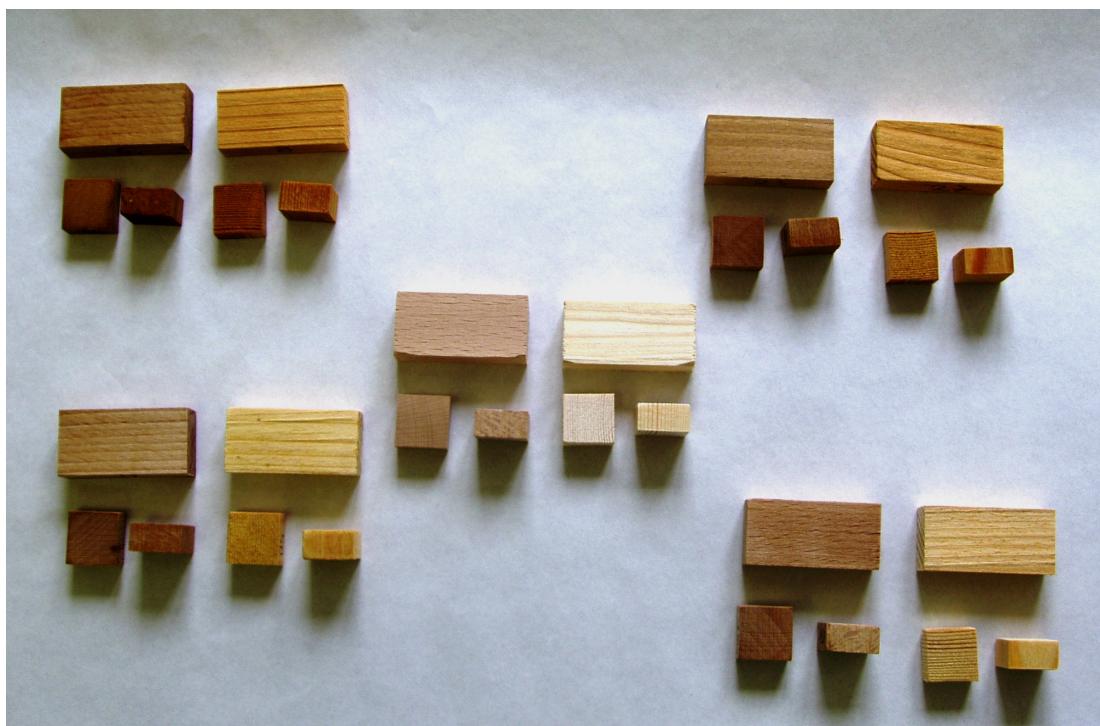
Slika 19: Primerjava končnega ASE koeficenta modificiranih vzorcev beljave borovine, v tangencialni smeri, pri različnih programih modifikacije

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Rezultati raziskave kažejo, da sredstvo Meldur relativno učinkovito izboljša dimenzijsko stabilnost lesa saj zmanjša njegovo higroskopnost.

Les, zaradi uporabljenih visokih temperatur modifikacije, spremeni barvo – obarva se rjava (slika 20). Na sliki 20 je, poleg vpliva temperature, viden tudi učinek koncentracije raztopine (5 in 20 %) na stopnjo obarvanja. Na sliki 20 levo zgoraj so vzorci modificirani z 20 % raztopino in 170 °C, spodaj pri 150 °C. Desno so vzorci modificirani s 5 % raztopino (zgoraj pri 170 °C; spodaj pri 150 °C). Pri modifikaciji vzorcev beljave smrekovine, dimenzijske 50 × 25 × 15 mm, z 20 % raztopino pri 170 °C, je pri nekaterih vzorcih prišlo do izločanja smole na površino vzorca (slika 21).



Slika 20: Prikaz obarvanja modificiranih vzorcev zaradi vpliva različne temperature in koncentracije raztopine



Slika 21: Izločanje smole pri vzorcih beljave smrekovine modificirane pri 170 °C z 20 % raztopino Meldurja

Povečanje mase zaradi vnosa reagenta (WPG)

Povečanje mase vzorcev, zaradi vnosa reagenta (WPG), smo ugotavljali trikrat. Po prvem merjenju, takoj po modifikaciji, vidimo, da pri beljavi smrekovine, modificirane z 20 % raztopino sredstva, pri obeh temperaturah (170 in 150 °C) pride do približno 40 % povečanja mase. Do podobnega povečanja mase pride tudi pri beljavi borovine, modificirane z enako raztopino sredstva, pri temperaturi 150 °C, pri modifikaciji z višjo temperaturo pa pride do približno 30 % povečanja mase. Pri modifikaciji bukovine z 20 % raztopino sredstva, pri obeh temperaturah, smo dosegli najmanjše povečanje mase in sicer le okoli 20 %. Tudi pri modifikaciji s 5 % raztopino sredstva, pri obeh temperaturah, smo pri bukovini dosegli najnižji procent povečanja mase – le okoli 4 %. Pri vzorcih iz beljave borovine in beljave smrekovine se je odstotek povečanja mase pri modifikaciji s temperaturo 150 °C in s 5 % raztopino sredstva, gibal okoli 9 %, pri modifikaciji s temperaturo 170 °C pa okoli 7,5 %. Nižji WPG pri temperaturi 170 °C je lahko posledica večjega izhlapevanja akcesornih snovi in delni termični degregaciji polioz (Van der Zee in sod., 1998).

Zanimiva je primerjava med povečanjem mase zaradi vnosa reagenta po modifikaciji vzorcev in po izpiranju vzorcev. Vidimo, da pride do najmanjšega izpiranja sredstva

pri vzorcih modificiranih pri 170 °C z 20 % raztopino sredstva. Pri navedenih pogojih dobimo najmanjše izpiranje pri vzorcih beljave smrekovine. Povečanje mase je za 12 % manjše pri modificiranih vzorcih, ki so bili izpirani. Prav tako se je najmanj reagenta izpralo iz vzorcev beljave borovine (13,5 % manj) in bukovine (19,6 % manj). Najvišji odstotek reagenta se je izpral pri modifikaciji s 5 % raztopino sredstva (okoli 37 % pri vzorcih smrekovine in 56 % pri vzorcih borovine) ne glede na temperaturo. Posebej pa je treba omeniti odstotek izpranega reagenta iz vzorcev bukovine modificiranih s 5 % raztopino sredstva in izpostavljenih temperaturi 170 °C, ki se je povzpel kar do 60 %.

Končni WPG smo izračunali po določitvi ASE koeficiente. Tudi pri tem smo opazili, da je prišlo do dodatnega izpiranja sredstva iz vzorcev pri vseh treh drevesnih vrstah, vendar to izpiranje ni bilo tako intenzivno. Največ reagenta se je izpralo iz vzorcev, ki predhodno niso bili izpirani in sicer med 13 ter 33 %. Izjema so bili vzorci bukovine modificirani s 5 % raztopino sredstva, kjer je bilo dodatno izpiranje med 41 in 52 % ne glede na temperaturo. Pri vzorcih, modificiranih pri temperaturi 170 °C, ki so bili predhodno izpirani, je bil odstotek dodatnega izpranja med 3 in 4 %. Zopet so izstopali vzorci modificirani s 5 % raztopino sredstva, kjer je bilo dodatno izpiranje med 8 in 10 %.

Zaključimo lahko, da je za najvišje povečanje mase najbolj optimalna metoda modifikacije z 20 % raztopino sredstva, pri temperaturi 170 °C. Iz tako modificiranih vzorcev se izpere najmanjši odstotek sredstva, kar kaže na to, da je premreženje pri temperaturi 170 °C boljše kot pri temperaturi 150 °C.

Ravnovesna lesna vlažnost

Zmanjšanje higroskopnosti modificiranega lesa se kaže v razliki med ravnovesno lesno vlažnostjo modificiranih vzorcev in ravnovesno lesno vlažnostjo kontrolnih vzorcev. Rezultati kažejo, da smo dosegli najnižjo ravnovesno lesno vlažnost z 20 % raztopino sredstva pri temperaturi modifikacije 150 °C. Vendar so razlike v primerjavi z ostalimi uporabljenimi kombinacijami modifikacije majhne. Na primer, pri vzorcih bukovine smo dobili nižjo ravnovesno lesno vlažnost modificiranih

vzorcev glede na kontrolne vzorce v razponu med 1,65 % (modifikacija z 20 % raztopino pri 150 °C) in 0,45 % (modifikacija s 5 % raztopino pri 170 °C). Večji razpon ravnovesne lesne vlažnosti med modificiranimi in kontrolnimi vzorci smo dobili pri beljavi smrekovine. Dosegli smo med 3,29 % (metoda modifikacije z 20 % raztopino pri 150 °C) in 2,30 % (modifikacija s 5 % raztopino pri 150 °C) nižjo ravnovesno lesno vlažnost modificiranih vzorcev glede na kontrolne vzorce.

Protikrčitvena učinkovitost (ASE koeficient)

Dimenzijsko stabilnost lesa smo ugotavljali s protikrčitvenim učinkom. ASE koeficient smo izračunali za vsako drevesno vrsto posebej in za program modifikacije. Kot smo tudi predvidevali, sredstvo Meldur relativno učinkovito izboljša dimenzijsko stabilnost lesa.

Zaradi velikega števila vzorcev in s tem posledično obsežnih rezultatov smo prikazali ASE vseh treh drevesnih vrst, modificiranih z dvema koncentracijama Meldurja, po tretjem ciklu izpiranja z vodo (končni ASE), le v tangencialni smeri, ker je tudi krčenje in nabrekanje lesa v tej smeri najintenzivnejše. Pri modifikaciji vzorcev bukovine je bil dosežen najvišji ASE koeficient, pri temperaturi 170 °C z 20 % raztopino brez izpiranja. Dosegli smo 17,19 % ASE koeficient, kar je v primerjav s 5 % raztopino, za skoraj 4 % višja vrednost ASE. Očitna je tudi razlika ASE koeficiente pri vzorcih, ki so bili izpirani glede na neizprane (pri izpiranih vzorcih med do 20 % nižji ASE). Razlike ASE koeficiente so tudi med različnima temperaturama modifikacije in sicer smo dosegli višji ASE pri temperaturi 170 °C.

Pri vzorcih beljave smrekovine smo dobili optimalen ASE koeficient pri temperaturi 150 °C in z izpiranjem vzorcev. Še vedno pa je opazna razlika med koncentracijama raztopine – pri 20 % raztopini smo dosegli 21,12 % ASE koeficient; pri 5 % raztopini pa skoraj za 5 % nižjega. Pri beljavi smrekovine, smo imeli pri merjenju ASE koeficiente težave z razpokanostjo vzorcev, kar je povzročalo veliko težav pri ovrednotenju rezultatov.

Optimalen ASE koeficient pri vzorcih beljave borovine dosežemo z modifikacijo pri temperaturi 150 °C, z izpiranjem in 5 % raztopino sredstva. V tangencialni smeri smo dosegli 20,82 % ASE koeficient, kar je za 2 % višje, kot pri modifikaciji z 20 % raztopino pri 170 °C brez izpiranja. Tudi pri beljavi borovine je prišlo do manjših razpok v vzorcih vendar v manjšem obsegu, kot pri vzorcih beljave smrekovine. Smo pa dobili negativne rezultate pri modifikaciji s 5 in 20 % raztopino pri temperaturi 150 °C brez izpiranja. Ti negativni rezultati niso posledica razpok v vzorcih, ampak različnih vzorcev beljave borovine. Zaradi pomanjkanja lesa smo namreč vzeli vzorce borovine iz drugega hloda, ki je imel drugačno zgradbo, kot kontrolni vzorci.

Za prikaz dejanske sposobnosti zmanjševanja higroskopnosti in izboljšanju dimenzijske stabilizacije lesa bi bilo potrebno kemično modifikacijo ponoviti še z nižjimi koncentracijami sredstva Meldur.

Pri kemični modifikaciji lesa s sredstvom Meldur nismo uporabili katalizatorja. Odločitev, da ne uporabimo katalizatorja ima prednosti in slabosti. Katalizator lahko povzroči težave, kot npr. njegovo izločanje na površino vzorcev. Vendar brez katalizatorja dosežemo manjše povečanje mase zaradi vnosa reagenta (Van der Zee in sod., 1998) oziroma moramo za enako povečanje mase uporabiti višje temperature. Za modifikacijo lesa z DMDHEU sta najbolj primerna katalizatorja magnezijev klorid ($MgCl_2$) in aluminijev triklorid ($AlCl_3$).

5.2 SKLEPI

Glede na dobljene rezultate lahko sklepamo, da med 5 in 20 % koncentracijo sredstva Meldur ni bistvenih razlik pri zmanjševanju higroskopnosti in izboljšanju dimenzijske stabilnosti modificiranega lesa.

Večina rezultatov kaže, da je premreženje boljše pri temperaturi 170 °C.

Če se želimo izogniti težavam z razpokami, moramo uporabiti daljše čase sušenja vzorcev po impregnaciji (pred termično obdelavo), po spiranju in po določanju ASE koeficiente. Da bi se izognili razpokam, smo pri določanju ASE koeficiente vzorce

sušili v treh stopnjah, vendar bo v prihodnje treba vzorce sušiti vsaj tri do pet dni na sobni temperaturi in šele potem v laboratorijskemu sušilniku.

Ker je sredstvo Meldur reagiralo z lesnimi polimeri in zmanjšalo ravnovesno lesno vlažnost, lahko pričakujemo, da sredstvo izboljša tudi odpornost proti glivam ter insektom.

6 POVZETEK

Zaradi vse večjega onesnaževanja okolja, tradicionalne postopke zaščite lesa nadomeščajo novi, okolju prijazni, ki les ščitijo pred biotičnimi in abiotičnimi dejavniki razkroja lesa. Takšen, okolju prijazen postopek, je tudi modifikacija lesa. Zasnovan je tako, da spremenimo kemijsko strukturo osnovnih gradnikov celične stene (celuloze, hemiceluloze, lignina), ki določajo specifične fizikalne in kemične lastnosti lesa. Običajno pri teh procesih dosežemo blokado hidroksilnih skupin in s tem ugodno vplivamo na lastnosti lesa.

V diplomski nalogi smo preučili možnost kemične modifikacije lesa s sredstvom na osnovi N – metilol spojine, ki naj bi se vezala na hidroksilne skupine in tako preprečila vezavo vode na polimere v celični steni. Komercialno ime reagenta je Meldur, katerega glavna komponenta je dihidroksidimetiloletilen sečnina ali DMDHEU. To komponento že dolga leta uporabljajo v tekstilni industriji kot sredstvo proti krčenju blaga.

Na vzorcih beljave smrekovine, beljave borovine in vzorcih bukovine smo preverjali, kako Meldur vpliva na higroskopnost in dimenzijsko stabilnost lesa. Uporabili smo dve različnih koncentracij sredstva (5 in 20 %). Vse vzorce, razen kontrolnih, smo modificirali v vakuumu pri dveh različnih temperaturah (150 in 170 °C).

Merili smo tudi povečanje mase zaradi vezave reagenta (WPG), ki nam pove, koliko reagenta smo vnesli v les. Ker smo merili WPG po izpiranju vzorcev in tudi po določanju protikrčitvene učinkovitosti (ASE koeficiente), smo lahko ugotovili koliko reagenta se je dejansko vezalo v celično steno. Optimalno povečanje mase, zaradi vezave reagenta, smo dobili pri modifikaciji z 20 % raztopino in pri 150 °C brez izpiranja (pri vseh treh drevesnih vrstah). WPG je znašal med 30 in 35 % pri vzorcih beljave smrekovine in beljave borovine ter okoli 17 % pri vzorcih bukovine. Večje izpiranje smo ugotovili pri modifikaciji vzorcev s temperaturo 150 °C in 5 % raztopino, kar kaže na to, da je premreženje slabše pri temperaturi 150 °C in 5 % raztopini. Med začetnim WPG (po modifikaciji vzorcev) in končnim WPG (določanje ASE koeficiente), se je pri vzorcih modificiranih z 20 % raztopino izpralo povprečno

med 13 in 30 % sredstva (največ pri vzorcih bukovine od 20 do 34 %). Pri modifikaciji s 5 % raztopino je bil odstotek izpranega sredstva med 30 in 64 %.

Na vzorcih večjih dimenzij smo beljavi smrekovine in bukovini določili ravnovesno lesno vlažnost pri 88 % zračni vlažnosti. Pri beljavi smrekovine smo z modifikacijo z 20 % raztopino in 150 °C dosegli za 3,19 % nižjo ravnovesno lesno vlažnost glede na kontrolne vzorce. Pri vzorcih bukovine pa 1,65 % nižjo ravnovesno lesno vlažnost glede na kontrolne vzorce.

Dimenzijsko stabilnost smo določili z ASE koeficientom in sicer v tangencialni smeri. Za modifikacijo vzorcev bukovine je optimalna modifikacija z 20 % raztopino sredstva in 170 °C brez izpiranja. V tangencialni smeri je bil ASE koeficient 17,19 %. Pri vzorcih beljave smrekovine smo dosegli optimalen ASE koeficient pri 20 % raztopini in temperaturi 150 °C (okoli 20 % ASE koeficient). Pri vzorcih beljave borovine dosežemo optimalni ASE koeficient pri modifikaciji s 5 % raztopino in 170 °C z izpiranjem in sicer v tangencialni smeri za okoli 20 % ASE koeficient.

V prihodnosti bi bilo dobro preizkusiti postopke modifikacije z raztopinami sredstva Meldur nižjih koncentracij in uporabiti katalizator ter podaljšati čas sušenja vzorcev.

7 VIRI IN LITERATURA

- Ashaari Z., Barnes H.M., Vasishth R.C., Nicholas D.D., Lyon D.E. 1990. Effect of Aqueous Polymer Treatments on Wood Properties. Part I: Treatability and Dimensional Stability. The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 80-3610
- Gorišek Ž. 1994. Sušenje lesa. Zveza društev inženirjev in tehnikov lesarstva Slovenije: 235 str.
- Homan W., Jorissen A. 2004. Wood modification developments. HERON, Vol. 49, No. 4: 361 – 386
- Institut fur Holzbiologie und Holztechnologie 2005. Network woodmodification. The Second European Conference on Wood Modification. <http://www.ecwm.uni-goettingen.de/network/#1> (23.jan.2006)
- Krause A., Jones D., Van der Zee M., Militz H. 2003. Interlace treatment – Wood modification with N-Methylol Compounds. V: The First European Conference on Wood Modification. Van Acker J.; Hill C. (ur.). Ghent: 317 – 327
- Kullman M.H. 1978. Aluminium Salt Catalyst in Durable-Press Finishing Treatments. Textile Research Journal, 48: 320 – 324
- Kumar S. 1994. Chemical modification of wood. Wood and Fiber Science, 26(2): 270 - 280
- Melamin D.D. 2003. Varnostni list – MELDUR EXP DMES: 4 str.
- Militz H. 1993. Treatment of timber with water soluble dimethylol resins to improve their dimensional stability and durability. Wood Science and Technology, 27: 347 - 355
- Militz H., Beckers E.P.J., Homan W.J. 1997. Modification of solid wood: research and practical potential. The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 97-40098
- Nicholas D. D., Williams A. D. 1987. Dimensional stabilization of wood with dimethylol compounds. International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 3412
- Norimoto M. 2001. Chemical modification of wood. V: Wood and cellulosic chemistry. 2nd edn. Shiraishi N. (ur.). New York: 573–598
- Petersen H. 1968. Beziehungen zwischen chemischer Konstitution, Hydrolysenbeständig-keit und Gleichgewichtslagen von N-Methylolverbindungen, 3. Mitteilung. Textilveredlung, 3, 4: 160 – 179

- Petersen H. 1985. Identification of Free Formaldehyde in finishes and finishing liquors and on sensitized or finished fabrics. Melliand Textilberichte Sept.: 756 - 768
- Rep G., Pohleven F. 2001. Wood modification – a promising method for wood preservation. Drvna industrija, 52, 2: 71 – 76
- Rowell R.M. 1983. Chemical modification of wood. Fores Products Abstracts, 6, 12: 363 - 382
- SHR Timber Research. Wood modification. http://www.shr.nl/research/research_fs.html (27.jan.2006)
- SIST EN 84 1997. Wood preservatives – Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing – Leaching procedure: 7 str.
- The University of Melburne 2000. Microwave Modification of Wood. Centre for Microwave Modification of Wood. http://www.mwwood.unimelb.edu.au/research_frameset.html (26.jan.2006)
- Tomažič M., Kričej B., Pavlič M., Petrič M. 2004. Modification of wood with dimethyloldihydroxyethylenurea. Drvna industrija, 54, 4: 199 – 205
- Van der Zee M., P. J. Beckers E., Militz H. 1998. Influence of concentration, catalyst, and temperature on dimensional stability of DMDHEU modified scots pine. The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 98-4011
- Videlov C.L. 1989. Biological Degradation Resistance of Pine Wood Treated with Dimethylol Compounds. The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 89 - 3528
- Vončina B., Bezek D., Majcen le Marechal A. 2002. Eco-friendly durable press finishing of textile interlinings. Fibres Text. East. Eur., Jul.-Sep. 10, 3: 68 - 71
- Yasuda R., Minato K. 1994. Chemical modification of wood by non-formaldehyde cross-linking reagents - Part 1. Improvement of dimensional stability and acoustic properties. Wood Science and Technology, 28, 2: 101 – 110

ZAHVALA

Za usmerjanje in pomoč pri izdelavi diplomskega dela se iskreno zahvaljujem mentorju prof. dr. Francu Pohlevnu ter recenzentu prof. dr.Željku Gorišku. Rad bi se zahvalil tudi Gregorju Repu za pomoč pri raziskovanju, ter vsem, ki so mi kakorkoli pomagali v času študija.

Uroš Bižal