

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Tomaž GROF

**SORPCIJSKE LASTNOSTI SMREKOVINE
IMPREGNIRANE Z VODNIMI EMULZIJAMI
POLIETILENSKEGA VOSKA**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2009

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Tomaž GROF

**SORPCIJSKE LASTNOSTI SMREKOVINE IMPREGNIRANE Z
VODNIMI EMULZIJAMI POLIETILENSKEGA VOSKA**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**SORPTION PROPERTIES OF SPRUCEWOOD IMPREGNATED
WITH WATER POLYETHYLENE WAX EMULSIONS**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2009

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

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja določil doc. dr. Miha Humarja, za recenzenta prof. dr. Željka Goriška.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član:

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član:

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Tomaž Grof

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*841.1
KG	les/zaščita/voski/sorpcija/vodne emulzije/navlaževanje
AV	GROF, Tomaž
SA	HUMAR, Miha (mentor)/GORIŠEK, Željko (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2009
IN	SORPCIJSKE LASTNOSTI SMREKOVINE IMPREGNIRANE Z VODNIMI EMULZIJAMI POLIETILENSKEGA VOSKA
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	XII, 66 str., 11 pregl., 23 sl., 51 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Zadnje čase se v zaščiti lesa vedno bolj uveljavljajo nebiocidne oblike zaščite. Ena od takšnih oblik je tudi zaščita z vodnimi emulzijami voskov, s katerimi želimo ohraniti les čimbolj suh in ga tako zaščititi pred glivami razkrojevalkami. Iz smrekovine (<i>Picea abies</i>) smo izdelali vzorce za določanje sorpcijskih lastnosti (20 mm × 20 mm × 10 mm) in vzorce namenjene določanju hitrosti navlaževanja (50 mm × 25 mm × 15 mm). Vse smo impregnirali z različno koncentriranimi vodnimi emulzijami polietilenskega in oksidiranega polietilenskega voska in z različnimi kombinacijami vodnih emulzij voska in borove kisline. Sorpcijsko krivuljo smo določali z uravnovešanjem vzorcev pri naslednjih relativnih zračnih vlažnostih: 20 %, 33 %, 65 %, 88 % in 98 %. Vzporedno smo določali tudi hitrost navlaževanja v vodi in vlažnem zraku (RZV = 88 %). V času preizkusa navlaževanja smrekovih vzorcev na zraku (RZV = 80 %) so imeli najnižjo vlažnost neimpregnirani vzorci. Pri navlaževanju vzorcev potopljenih v vodi smo ugotovili, da v prvem tednu vodne emulzije ne upočasnijo prodiranja vode, pri daljšem izpostavljanju pa je učinek impregnacije uspešen.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN	Vs
DC	UDC 630*841.1
CX	wood/preservation/waxes/water emulsions/humidification/sorption
AU	GROF, Tomaž
AA	HUMAR, Miha (supervisor)/GORIŠEK, Željko (reviewer)
PP	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB	University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY	2009
TI	SORPTION PROPERTIES OF SPRUCEWOOD IMPREGNATED WITH WATER POLYETHYLENE WAX EMULSIONS
DT	Graduation Thesis (University studies)
NO	XII, 66 p., 11 tab., 23 fig., 51 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	<p>In recent years, the importance of non-biocidal solutions for wood protection is increasing. One of non-biocidal techniques is the treatment of wood with water wax emulsions. Those solutions disable moisturizing of wood and thus prevent it against fungal infestation. To elucidate this presumption, specimens for determination of sorption properties (20 mm × 20 mm × 10 mm) and specimens for determination of velocity of moisturizing (50 mm × 25 mm × 15 mm) were prepared from Norway spruce (<i>Picea abies</i>) wood, and impregnated with different polyethylene and oxidized polyethylene wax emulsions of various concentrations. To improve performance of impregnated wood, boric acid was added to the selected solutions. Sorption curve was determined through conditioning of the specimens in chambers with different relative air humidity (20 %, 33 %, 65 %, 88 % in 98 %). Velocity of moisturizing was determined through conditioning of the impregnated specimens in water and in a chamber with high relative humidity (RH = 80 %). The results of the conditioning at RH of 80 % showed that the lowest moisture content was determined at control – unimpregnated specimens. Similar observation was observed at specimens soaked in water in the first period of immersion. However, after longer period of soaking, influence of wax treatment became more evident.</p>

KAZALO VSEBINE	str.
Ključna dokumentacijska informacija	IV
Key words documentation	V
Kazalo preglednic	IX
Kazalo slik	X
Okrajšave in simboli	XII
1 UVOD	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	2
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	3
2 LITERATURNI PREGLED	4
2.1 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA	4
2.1.1 Glive razkrojevalke	5
2.2 POGOJI ZA RAZKROJ LESA	6
2.2.1 Hrana	6
2.2.2 Vlažnost lesa	7
2.2.3 Zračna vlažnost	7
2.2.4 Temperatura	7
2.2.5 Zrak	8
2.2.6 Svetloba	8
2.2.7 Vrednost pH	8
2.3 ZAŠČITA LESA	8
2.3.1 Novejši biocidi	9
2.3.2 Modifikacija lesa	11
2.3.3 Hidrofobni postopki	11
2.4 BOROVE SPOJINE	12
2.5 VOSKI	14
2.5.1 Montana vosek	15
2.5.2 Čebelji vosek	16
2.5.3 Karnauba vosek	17
2.5.4 Šelakov vosek	17

2.5.5 Parafinski vosek	18
2.5.6 Sintetični voski	18
2.6 SORPCIJA LESA.....	19
2.8.1 Higroskopnost, ravnovesna vlažnost in histereza lesnega tkiva	20
3 MATERIAL	23
3.1 PRIPRAVA VZORCEV.....	23
3.2 IMPREGNACIJSKA SREDSTVA.....	23
4 METODE	25
4.1 OPIS VZORCEV.....	25
4.2 IMPREGNACIJA LESNIH VZORCEV.....	25
4.3 URAVNOVEŠANJE VZORCEV.....	27
4.3.1 Sorpcija	27
4.3.2 Uravnovešanje lesnih vzorcev na zraku	28
4.3.3 Uravnovešanje lesnih vzorcev v vodi	30
5 REZULTATI	32
5.1 MOKRI IN SUHI NAVZEM.....	32
5.2 URAVNOVEŠANJE LESENIH VZORCEV NA ZRAKU (RZV = 80 %).....	34
5.2.1 Uravnovešanje smrekovih vzorcev impregniranih s poliuretanskim voskom We1 na zraku (RZV = 80 %)	36
5.2.2 Vzorci impregnirani s poliuretanskim voskom We1 ter z dodatkom borove kisline na zraku (RZV = 80 %)	38
5.2.3 Vzorci impregnirani z oksidiranim poliuretanskim voskom We6 na zraku (RZV = 80 %)	39
5.2.4 Vzorci impregnirani z oksidiranim poliuretanskim voskom We6 ter z dodatkom borove kisline na zraku (RZV = 80 %)	40
5.2.5 Vzorci impregnirani z montanskim voskom LGE z in brez dodatka borove kisline na zraku (RZV = 80 %)	41
5.3 NAVLAŽEVANJE IMPREGNIRANIH IN KONTROLNIH SMREKOVIH VZORCEV V VODI.....	42
5.3.1 Navlaževanje vzorcev impregniranih s poliuretanskim voskom We1 med namakanjem v vodi	44

5.3.2 Navlaževanje vzorcev impregniranih s poliuretanskim voskom We1 ter z dodatkom borove kisline med namakanjem v vodi.....	45
5.3.3 Navlaževanje vzorcev impregniranih z oksidiranim poliuretanskim voskom We6 med namakanjem v vodi	46
5.3.4 Navlaževanje vzorcev impregniranih z oksidiranim poliuretanskim voskom We6 ter z dodatkom borove kisline med namakanjem v vodi	47
5.3.5 Navlaževanje vzorcev impregniranih z montanskim voskom LGE z in brez dodatka borove kisline med namakanjem v vodi	48
5.4 SORPCIJSKE LASTNOSTI LESA IMPREGNIRANEGA Z VODNIMI EMULZIJAMI POLIETILENSKEGA VOSKA.....	49
5.4.1 Navzem	49
5.4.2 Ravnovesne vlažnosti vzorcev	51
6 SKLEP	56
8 POVZETEK.....	59
9 LITERATURA	60
ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

str.

Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe (SIST EN 335-1/2, 1992).....	9
Preglednica 2: Delovanje biocidnih premazov (Humar, 2008).....	10
Preglednica 3: Uporabljeni zaščitni pripravki ter oštevilčenje vzorcev impregniranih s posameznimi pripravki	24
Preglednica 4: Nasičene vodne raztopine različnih soli za doseganje izbrane relativne zračne vlažnosti pri 20 °C	27
Preglednica 5: Časovna obdobja ob katerih smo vzorcem med uravnovešanjem v komori z 80 % RZV določili maso	29
Preglednica 6: Časovna obdobja ob katerih smo vzorcem namočenim v vodo določili maso	31
Preglednica 7: Vpliv sestave zaščitnih pripravkov na mokri in suhi navzem (n = 20).	33
Preglednica 8: Primerjava ravnovesnih vlažnosti pri 80 % relativni zračni vlažnosti med kontrolnimi in impregniranimi vzorci, ki so dosegli najvišjo vlažnost po posameznem dnevu uravnovešanja	34
Preglednica 9: Razlike vlažnosti kontrolnih in impregniranih vzorcev	43
Preglednica 10: Razlike med navzemi in med vzorci impregniranimi z različnimi pripravki in koncentracijami	50
Preglednica 11: Povprečne ravnovesne vlažnosti (u_r) smrekovine impregnirane z We1 50, We1 25, We1+B 25, We1+B 50, We6+B 25, We6+B 50, We6 25, We6 50, LGE+B 100 in LGE 100 določene pri posameznih zračnih vlažnostih v procesu adsorpcije (A) in desorpcije (D)	51

KAZALO SLIK

str.

Slika 1: Biotični in abiotični dejavniki razkroja (Kervina-Hamović, 1990)	5
Slika 2: Relativni energijski nivoji za vodno paro, aktivirane molekule in vezano vodo (Skaar in Christen, 1988).....	19
Slika 3: Sorpcijske izoterme za primarno desorpcijo, adsorpcijo in sekundarno desorpcijo .	22
Slika 4: Elektronska tehtnica SARTORIUS	25
Slika 5: Vakuumska-tlačna komora KAMBIČ.....	26
Slika 6: Prikaz steklene komore za uravnovešanje z vzorci in ventilatorji	28
Slika 7: Steklena komora z vzorci	29
Slika 8. Vzorci v posodah preleti z destilirano vodo.....	30
Slika 9: Vpliv impregnacije na navlaževanje impregniranih in neimpregniranih smrekovih vzorcev na zraku (RZV = 80 %) (n = 10).....	34
Slika 10: Navlaževanje kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzporednih smrekovih vzorcev impregniranih s polietilenskim voskom We1 dveh različnih koncentracij v komori z RZV 80 % (n = 10).....	37
Slika 11: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih s polietilenskim voskom We1 z dodatkom 0,5 % borove kisline na zraku z RZV 80 % (n = 10).....	38
Slika 12: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih z oksidiranim polietilenskim voskom We6 RZV 80 % (n = 10).....	39
Slika 13: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih z oksidiranim polietilenskim voskom We6 z dodatkom 0,5 % borove kisline RZV 80 % (n = 10).....	40
Slika 14: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev, vzorcev impregniranih z montanskim voskom LGE brez borove kisline in z dodatkom borove kisline (RZV = 80 %) (n = 10).....	41
Slika 15: Vpliv impregnacije na navlaževanje smrekovih vzorcev namočenih v vodi.....	42
Slika 16: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih s polietilenskim voskom We1 namočenih v vodi (n = 10)	44

- Slika 17: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih s polietilenskim voskom We1 ter 0,5 % raztopino borove kisline, namočenih v vodi (n = 10) 45
- Slika 18: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih z oksidiranim polietilenskim voskom We6, namočenih v vodi (n = 10) 46
- Slika 19: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih z oksidiranim polietilenskim voskom We6 ter 0,5 % raztopino borove kisline, namočenih v vodi (n = 10)..... 47
- Slika 20: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev, vzorcev impregniranih z montanskim voskom LGE ter LGE z dodatkom 0,5 % borove kisline, namočenih v vodi (n = 10)..... 48
- Slika 21: Primerjava ravnovesnih vlažnosti doseženih pri petih relativnih zračnih vlažnostih v procesu adsorpcije (a) in v procesu desorpcije (d) na vzorcih impregniranih z We1 25 (A), We1 50 (B), We1+B 25 (D), We1+B 50 (E) ter kontrolnih vzorcih (C)..... 53
- Slika 22: Primerjava ravnovesnih vlažnosti doseženih pri petih relativnih zračnih vlažnostih v procesu adsorpcije (a) in v procesu desorpcije (d) na vzorcih impregniranih z We6 25 (F), We6 50 (G), We6+B 25 (H), We6+B 50 (I) ter kontrolnih vzorcih (C)..... 54
- Slika 23: Primerjava ravnovesnih vlažnosti doseženih pri petih relativnih zračnih vlažnostih v procesu adsorpcije (a) in v procesu desorpcije (d) na vzorcih impregniranih z LGE 100 (J), LGE+B 100 (K) ter kontrolnih vzorcih (C)..... 55

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

SINBOL	OPIS	ENOTA
r^v	mokri navzem zaščitnega sredstva	kg/m^3
m_1	masa preizkušanca pred impregnacijo	kg
m_2	masa preizkušanca po impregnaciji	kg
V_1	volumen preizkušanca	m^3
We1 25	vodna emulzija polietilenskega voska We1, 25 % koncentracije	
We1 50	vodna emulzija polietilenskega voska We1, 50 % koncentracije	
We1+B 25	vodna emulzija polietilenskega voska We1 ($c_{\text{We1}} = 25 \%$, $c_B = 0,5 \%$)	
We1+B 50	vodna emulzija polietilenskega voska We1 ($c_{\text{We1}} = 25 \%$, $c_B = 0,5 \%$)	
We6 25	vodna emulzija oksidirane polietilenskega voska We6, 25 % koncentracije	
We6 50	vodna emulzija oksidirane polietilenskega voska We6, 50 % koncentracije	
We6+B 25	vodna emulzija oksidirane polietilenskega voska We6 ($c_{\text{We1}} = 25 \%$, $c_B = 0,5 \%$)	
We6+B 50	vodna emulzija oksidirane polietilenskega voska We6 ($c_{\text{We1}} = 25 \%$, $c_B = 0,5 \%$)	
LGE 100	vodna emulzija montanskega voska LGE, 100 % koncentracije	
LGE+B 100	vodna emulzija montanskega voska LGE ($c_{\text{We1}} = 25 \%$, $c_B = 0,5 \%$)	

1 UVOD

Les je kot organski material podvržen razkroju. V naravi so ti procesi zaželeni, kadar pa les uporabljamo v gospodarske namene, želimo te procese čim bolj upočasniti. Zato mu odpornost povečamo z uporabo zaščitnih sredstev. Ščitimo ga pred biotskimi in abiotskimi dejavniki razkroja. Biotski dejavniki so žive narave, zlasti glive in insekti. Aboitski pa so dejavniki nežive narave in delujejo mehansko, fizikalno ter kemijsko. Najhujši predstavnik abiotskih dejavnikov je ogenj.

Na področju zaščite lesa se je v zadnjih 15 letih zgodilo veliko sprememb. Glavni vzroki za to so naraščajoča okoljska zavest porabnikov, povezana z njihovimi potrebami, in nova strožja zakonodaja EU. Tako strokovnjaki razvijajo nove postopke zaščite lesa in naravi manj škodljive biocide, ki delujejo čim bolj selektivno na škodljivce in so po koncu življenjske dobe razgradljivi oziroma nimajo negativnega vpliva na okolje. Med biocidne zaščitne učinkovine spadajo tudi borove učinkovine (borova kislina, boraks in trimetilborat). V pričujoči diplomski nalogi smo pri poizkusu uporabljali 0,5 % borovo kislino, ki je okolju in naravi relativno prijazna kemikalija. Borovo kislino smo kombinirali z vodnimi emulzijami voskov in nato osvetlili, kakšen vpliv imata posamezni komponenti na sorpcijske lastnosti.

Borove spojine se v zaščiti lesa uporabljajo že zelo dolgo. Njihova uporaba dandanes še narašča, saj imajo borove spojine veliko prednosti (Lloyd, 1998). Odlikuje jih nizka toksičnost na okolje, dobra učinkovitost pri nizkih koncentracijah na glive in insekte ter dobra difuzivnost v celični steni (Morrell in Freitag, 1995), ki omogoča učinkovito zaščito slabo permeabilnih lesnih vrst. Borove spojine so uporabne tudi kot zadrževalci gorenja. Vendar pa je uporaba borovih spojin kot sredstev za zaščito lesa omejena zaradi slabe fiksacije bora v lesu in naravne topnosti v vodi. Posledica tega je relativno hitro izpiranje borovih učinkovin iz lesa. Zato se borove spojine za zaščito lesa samostojno uporabljajo le tam, kjer ni nevarnosti močenja in izpiranja. Za izboljšanje vezave jih kombiniramo s hidrofobnimi učinkovinami, kot so vodne emulzije voskov. Za zaščito lesa se pogosto

hidrofobne učinkovine uporabljajo tudi samostojno. V naši nalogi smo kot hidrofobne agente uporabili polietilenske sintetične voske.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Ob implementaciji direktive o biocidnih proizvodih (Biocidal products directive) je bila iz uporabe umaknjena večina biocidnih aktivnih učinkovin. Po drugi strani se dviguje tudi okoljska zavest kupcev, ki se vedno bolj izogibajo biocidom. To sta glavna vzroka, da nebiocidne rešitve za zaščito lesa trenutno zelo pridobivajo na pomenu. V laboratoriju Delovne skupine za patologijo in zaščito lesa trenutno raziskujejo možnost uporabe vodnih emulzij voskov za zaščito lesa pred lesnimi glivami. Predhodna testiranja so pokazala, da impregnacija lesa z vodnimi emulzijami voskov, še posebej s polietilenskimi voski, močno izboljša odpornost smrekovega in bukovega lesa proti glivam razkrojevalkam. V tej nalogi pa nas zanima, ali impregnacija lesa z vodnimi emulzijami polietilenskih voskov izboljša tudi sorpcijske lastnosti lesa.

1.2 CILJI DIPLOMSKE NALOGE

Pri diplomski nalogi smo si zastavili naslednje cilje:

- določiti vpliv impregnacije z vodnimi emulzijami polietilenskih voskov na navlaževanje smrekovega lesa v vodi,
- določiti vpliv impregnacije z vodnimi emulzijami polietilenskih voskov na navlaževanje smrekovega lesa v komori z visoko relativno zračno vlažnostjo,
- določiti vpliv borove kisline na sorpcijske lastnosti lesa, impregniranega z vodnimi emulzijami voskov in borove kisline,
- določiti sorpcijske krivulje lesa impregniranega z vodnimi emulzijami polietilenskih voskov.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Pričakujemo, da bo impregnacija z vodnimi emulzijami voskov upočasnila prodiranje vode v z voski prepojen les.

Ravnovesne vlažnosti lesa, impregniranega z vodnimi emulzijami voskov, bodo nižje od ravnovesnih vlažnosti neimpregniranega lesa.

2 LITERATURNI PREGLED

2.1 DEJAVNIKI RAZKROJA LESA

Les kot organska snov razpada zaradi delovanja žive (biotične) in nežive (abiotične) narave v organsko (slika 1). Vsi ti dejavniki imajo v naravi na splošno pozitivno vlogo. Za človeka pa ta sicer koristen razkroj lesa poteka večkrat prehitro, zato ga poskuša upočasniti z različnimi ukrepi.

Les ogrožajo različni biotski dejavniki. Najpomembnejši so glive, insekti in bakterije. Ponavadi je delovanje gliv bistveno hitrejše kot delovanje insektov. Glive še posebej pogosto razkrajajo les na prostem.

Delitev dejavnikov razkroja lesa (Kervina-Hamović, 1990; Jecl, 2005):

- Abiotični so dejavniki nežive narave (visoke in nizke temperature, veter, voda, vlaga, UV-žarki, kemikalije, plini), ki relativno počasi delujejo na mehanske ter fizikalne lastnosti lesa. Med največje uničevalce lesa spada ogenj, ki pri nas in v svetu še vedno uničuje ogromne količine lesa.
- Med biotične dejavnike (dejavnike žive narave) prištevamo bakterije, glive, insekte, morske škodljivce in človeka; med najpomembnejše biotične škodljivce v našem podnebnem pasu uvrščamo glive. Razkroj lesa z lesnimi škodljivci je zapleten biološki proces in za učinkovito zaščito je nujno potrebno poznavanje posameznih lesnih škodljivcev, biokemijskih procesov razkroja in sprememb, ki pri tem nastajajo.



Slika 1: Biotični in abiotični dejavniki razkroja (Kervina-Hamović, 1990)

2.1.1 Glive razkrojevalke

Glive razkrojevalke povzročajo v lesu številne kemične fizikalne spremembe, zaradi česar les izgublja naravne lastnosti. Te spremembe se najprej kažejo v spremembi barve lesa, v končni fazi pa ta pojav vodi do degradacije, ki jo imenujemo trohnoba. Hitrost in intenzivnost razkroja sta odvisni predvsem od pogojev, vrste gliv in vrste lesa (Kervina-Hamović, 1990).

Glive so sestavljene iz prehranjevalnega in razmnoževalnega dela. Prehranjevalni del sestavljajo neorganiziran splet nitk ali hif, ki tvorijo micelij ali podgobje. Celice hif izločajo encime, s katerimi glive razkrajajo les, nato pa posrkajo vase produkte, ki jih potrebujejo za rast in razmnoževanje. Skozi podgobje glive črpajo hrano in vodo ter se širijo na še neokužen les. Na rast in razvoj gliv vplivajo vlaga, temperatura, svetloba, hrana, zrak in vrednost pH.

Glive razvrščamo v pet razredov, za lesarje pa so pomembni predvsem naslednji trije (Kervina-Hamović, 1990; Gorše, 2005):

- Ascomycotina (zaprtotrosnice),

- Basidiomycotina (prostotrosnice) in
- Deuteromycotina ali Fungi imperfecti (nepopolne glive).

Okužba lesa z glivami se najprej pokaže v spremembi naravne barve lesa. Na osnovi določenih karakterističnih poškodb lesa lahko določimo skupine gliv, ki te spremembe povzročajo. Delimo jih na:

- glive povzročiteljice rjave ali destruktivne trohnobe,
- glive povzročiteljice bele ali korozivne trohnobe in piravosti,
- glive mehke trohnobe,
- modrivke in
- glive plesni, povzročiteljice površinskih sprememb barv.

2.2 POGOJI ZA RAZKROJ LESA

Pri razkroju lesa z glivami so zelo pomembni nekateri fizikalni in kemijski dejavniki, kot so hrana, vlaga, temperatura, zrak, svetloba in pH. Če kateri izmed dejavnikov ni ustrezen, prične gliva hirati in kmalu zatem lahko tudi odmre (Pečenko, 1987).

2.2.1 Hrana

Glive so heterotrofni organizmi, ki se hranijo z organskimi snovmi (Pohleven in Petrič, 1992). Preživljajo se lahko na račun živih organizmov, kot so zajedavke (paraziti), simbionti (mikoriza), ali pa se hranijo z razkrojem mrtvih organizmov kot gniloživke (saprofiti) (Benko in sod., 1987). Same niso sposobne sintetizirati organskih snovi za samostojno prehranjevanje, zato hife v celičnih lumnih izločajo encime in nizkomolekularne spojine, ki razkrajajo celično steno, zaradi česar se začne celična stena tanjšati in s tem izgubljati svoje lastnosti (Green in Higley, 1997). Te produkte nato posrkajo vase in jih porabijo za rast ter razmnoževanje.

2.2.2 Vlažnost lesa

Lesne glive se, z izjemo sive hišne gobe in nekaterih drugih predstavnic suhe trohnobe, ne morejo razvijati v zračno suhem lesu, po drugi strani pa tudi previsoka vlažnost preprečuje ali pa popolnoma onemogoči razvoj večine lesnih gliv. Les mora vsebovati več kot 20 % vode, da ga glive lahko razkrajajo. V kolikor je vlažnost nižja od omejene vrednosti, pride do pojava plazmolize (prehajanje vode iz hif v les), kar povzroči odmiranje gliv. Razvoj gliv preprečuje tudi previsoka vlažnost, saj je z vodo prepojen les zaščiten pred lesnimi glivami (Walker in sod., 1993).

Siva hišna goba (*S. lacrymans*) si je z razkrojem lesa sama sposobna ustvariti vlago, zato se lahko razkrajata tudi v les z manj kot 20 % lesno vlažnostjo.

Glive se razvijejo, če je vlažnost lesa v območju med 20 % in 170 % glede na težo suhega lesa. Optimalna lesna vlažnost za razvoj lesnih gliv je med 30 % do 60 %.

2.2.3 Zračna vlažnost

Spodnja meja relativne zračne vlažnosti za razvoj gliv je 70 %, za nekatere glive tudi 65 %. Optimalna relativna zračna vlažnost za razvoj lesnih gliv je 90 %, za kalitev spor pa med 92 % in 95 %. Kot smo že omenili, se lesne glive prenehajo razvijati, če znižamo zračno vlažnost. Klub temu pa lahko nekatere glive ostanejo v latentnem stanju in se začno ponovno razvijati po določenem časovnem obdobju, ko so razmere za razvoj dovolj ugodne (Hughes, 1999).

2.2.4 Temperatura

Temperaturno območje, v katerem so se lesne glive sposobne razvijati, se giblje od 3 °C pa do 45 °C. Temperaturni optimum za razvoj večine lesnih gliv predstavlja interval, ki zajema vrednosti med 20 °C in 30 °C.

2.2.5 Zrak

Na splošno ne poznamo vrst, ki bi se lahko razvijale v lesu brez kisika, torej je slednji nujno potreben za razvoj gliv. Zrak in vlaga v lesu sta v tesnem sorazmerju, saj ima les, ki vsebuje veliko vlage, manj prostora za zrak oziroma kisik.

Zaradi tega je les, potopljen v vodo, varen pred glivnim razkrojem. Za uspešen razvoj lesnih gliv mora les vsebovati 15 % kisika, z ozirom na prostornino por (Tavzes, 2003).

2.2.6 Svetloba

Glive najbolj uspevajo na mestih, kjer je prisotno malo svetlobe, saj neposredna izpostavljenost sončni svetlobi, predvsem UV-žarkom, škodi njenemu razvoju in rasti (Pohleven in Tavzes, 2001).

2.2.7 Vrednost pH

Vrednost pH, ki je potrebna za razvoj lesnih gliv, se giblje med 2 in 7,5. Glivam bolj ugaja kislo okolje. Optimalna vrednost pH substrata za razvoj lesnih gliv zavzema vrednosti med 4,5 in 5,5. Glive so si sposobne ustrezno vrednost pH substrata ustvarjati tudi same.

2.3 ZAŠČITA LESA

Trajnost lesa je obdobje, v katerem les ohrani večino svojih relevantnih lastnosti. Odvisna je od naravne odpornosti lesa ter mesta in načina uporabe. Splošno znano je, da lahko ostrešje ali pohišstvo, izdelano iz neodporne smrekovine, zdrži dlje časa kot hrastovi koli v zemlji. V praksi pravimo, da so koli bolj ogroženi kot ostrešje ali pohišstvo, zato moramo za izdelavo teh izdelkov uporabiti različne materiale in postopke zaščite, da lahko dosežemo primerljivo trajnost. Da bi se lažje odločili za pravo vrsto lesa ali primeren postopek

zaščite, so evropski strokovnjaki lesne izdelke razdelili v pet različnih razredov izpostavitve glede na njihovo ogroženost oziroma mesto vgradnje (preglednica 1) (SIST EN 335-1/2, 1992).

Preglednica 1: Evropski razredi izpostavitve lesa glede na mesto uporabe (SIST EN 335-1/2, 1992)

Razred izpostavitve	Mesto uporabe	Vlažnost lesa	Primer izdelkov
I	nad tlemi, pokrito, suho	pod 20 %	pohištvo
II	pokrito, nad tlemi, nevarnost močenja	občasno nad 20 %	stavbno pohištvo
III	nad tlemi, nepokrito, pogosto močenje	pogosto nad 20 %	vrtno pohištvo
IV	v tleh ali vodi, stalno vlažno	stalno nad 20 %	koli, pragovi
V	v morski vodi	stalno nad 20 %	piloti

Na področju zaščite lesa se je v zadnjem desetletju zgodilo veliko sprememb. V bližnji prihodnosti pa bo na kemijsko industrijo zelo vplival zakonodajni paket REACH (Fajfer, 2007). Sistem REACH je eden od najobsežnejših in najkompleksnejših zakonodajnih projektov EU v zadnjih nekaj letih, na področju kemikalij in kemijske varnosti pa najpomembnejši nasploh. REACH uvaja nov pristop k sistemu nadzora nad proizvodnjo, prometom in uporabo kemikalij ter proizvodov, ki vsebujejo nevarne snovi.

2.3.1 Novejši biocidi

Klasične pripravke so nadomestili novi, ciljni biocidi, ki pa so pogosto manj učinkoviti. Trenutno zelo pridobivajo na pomenu biocidni pripravki s ciljnim delovanjem in nebiocidne rešitve za zaščito lesa. Biocidna zaščita se uporablja le še v namene, ko delovanja biotskih dejavnikov razkroja nismo uspeli preprečiti na drug, okolju prijaznejši način. Glavni razlogi za te spremembe so naraščujoča okoljska zavest uporabnikov, spremembe življenjskega sloga, vedno strožja okoljska zakonodaja in nove možnosti uporabe lesa (Humar, 2004).

Kot lahko razberemo iz preglednice 2, so posamezne kombinacije biocidov namenjene za zaščito lesa s točno določenim namenom uporabe. Nekateri redkeje uporabljeni so izpuščeni. V prvi koloni so našeta komercialna imena biocidov, v drugi pa njihovo delovanje. Kot je bilo že omenjeno, vsi biocidi niso primerni za vse namene (Humar, 2008).

Preglednica 2: Delovanje biocidnih premazov (Humar, 2008)

biocidne učinkovine	Delovanje*	razredi izpostavitve, uporaba	kombinacije v komercialnih pripravah
kvartarne amonijeve spojine	F, M, (I)	I-III (IV)**	samostojno, Cu, B
juvenilni-rastni hormoni (fenoxycarb, flufenoxuron, diflubenzuron, pyriproxyfen)	I	I-III	piretroidi
triazoli (propikonazol, tebukonazol)	F	II-III (IV)**	Cu, IPBC
izotiazoloni (kathone)	F, M	II-IV	triazoli, piretroidi
piretroidi (cipermetrin, deltametrin, permetrin)	I	I-III	triazoli, IPBC, juvenilni hormoni
karbamati (IPBC)	M, (F)	II-III	triazoli, piretroidi
sulfamidi (tolylfluamid, dichlofluamid)	M	II-III	triazoli, piretroidi
borove učinkovine (B) (borova kislina, boraks)	I, F	I-III (IV)**	samostojno, AAC, Cu
bakrove učinkovine (Cu) (bakrov oksid, bakrov hidroksid, bakrov karbonat)	F	II-V	B, triazoli, AAC

* F – fungicidno delovanje proti glivam razkrojevalkam, I – insekticid, M – fungicidno delovanje proti glivam modrivkam

** Izjemoma v kombinaciji z bakrovimi učinkovinami

2.3.2 Modifikacija lesa

Pri modifikaciji lesa se spremeni njegova kemična zgradba na molekularnem nivoju. To lahko dosežemo na več načinov. Poznamo štiri glavne načine modifikacije lesa:

- termične,
- kemične
- encimatske in
- fizikalne postopke.

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

2.3.3 Hidrofobni postopki

Z hidrofobnimi postopki želimo les narediti bolj vodo-odbojen, manj higroskopen. Vodo-odbojnost najlaže dosežemo z impregnacijo z vodnimi emulzijami voskov (montanski, karnauba, čebelji ...), olji (laneno, tungovo ...), silikoni ...

2.4 BOROVE SPOJINE

Kot je bilo že omenjeno, so borove učinkovine ena najpomembnejših rešitev za zaščito lesa v 21. stoletju. Ker smo te učinkovine uporabili tudi v našem poizkusu, je to podpoglavje namenjeno njihovi podrobnejši predstavitvi.

Do 19. stoletja so se borove učinkovine redko uporabljale, danes pa jih srečamo na vsakem koraku, le da za to največkrat sploh ne vemo. V vsakdanjem življenju se borove spojine uporabljajo v kozmetičnih in farmacevtskih izdelkih, kot so: mila, pralni praški, hladilne kreme, krema po britju, kapljice za oči in še v mnogih drugih. Borove spojine so ene izmed najstarejših aktivnih učinkovin, ki se še vedno uporabljajo za zaščito lesa. Najpogosteje so v obliki boraksa ali borove kisline. Njihova uporaba je dovoljena tudi po uvedbi direktive o biocidih (Biocidal Products Directive) (BPD 98/8EC; Humar, 2004).

Borove učinkovine uporabljamo za zaščito lesa v I in II razredu izpostavitve, v kombinaciji z bakrovimi učinkovinami in etanolaminom, pa tudi za impregnacijo lesa v III in IV razredu izpostavitve (Voh, 2001).

Glavna lastnost borovih spojin je poleg dobre difuzivnosti, ki omogoča dobro zaščito slabo permeabilnih lesnih vrst, še širok spekter delovanja proti insektom in glivam. Nenazadnje pa je ena od pomembnejših lastnosti boratov tudi nizka toksičnost za ljudi. Slaba stran dobre difuzivnosti je, da se borove spojine iz lesa izpirajo, zato je uporaba borovih spojin za zaščito lesa omejena na uporabo v suhih pogojih oziroma dovoljuje občasna zvišanja vlažnosti.

Borove spojine uvrščamo v skupino varnih kemikalij, saj je malo verjetno, da bi bili ljudje izpostavljeni tako visoki koncentraciji, ki bi bila škodljiva za zdravje. Bor postane strupen šele pri koncentracijah, ki so za več razredov višje od koncentracij, ki jim je izpostavljen povprečen uporabnik.

Borove spojine že pri nizkih koncentracijah delujejo kot učinkovit fungicid in insekticid. Poznano in dobro raziskano je delovanje bora proti glivam, insektom in tudi termitom. Po do sedaj znanih podatkih nobena gliva, ki razkraja les, ni tolerantna na bor in ne more razkrajati z borovimi pripravki zaščitenege lesa (Findlay, 1956; Jonge, 1987; Dickinson in Murphy, 1989).

Učinkovitost borovih spojin je odvisna predvsem od deleža bora v posamezni spojini. Delež bora v borovi kislini znaša 17,48 %, v boraksu (natrijev tetraborat dekahidrat) pa 11,34 %. Zato je mejna vrednost za boraks višja od mejne vrednosti borove kisline (Jonge, 1987). Poleg deleža bora pa na učinkovitost vpliva tudi vrednost pH. Najbolj učinkovite so borove spojine z visokim pH, zato je natrijev tetraborat relativno bolj učinkovit kot borova kislina (Richardson, 1978).

Uporaba borovih spojin kot sredstev za zaščito lesa je omejena zaradi slabe fiksacije bora v lesu in naravne topnosti v vodi. Posledica je intenzivno izpiranje bora iz lesa. Zato se borove spojine uporabljajo samostojno le za prvi in drugi razred izpostavitve, kjer ni nevarnosti močenja in izpiranja. Pomembno je upoštevati, da bor v že impregniranem lesu ni trdno fiksiran, ampak zaradi vlage difundira iz mesta višje koncentracije na mesta z nižjo (Lloyd, 1998).

Bor najbolj difundira v lesu z vlažnostjo med 40 % in 60 %. Pri vlažnosti, ki je nižja od točke nasičenja celičnih sten (TNCS) (26 %), ali pa višja od 61 % se difuzija bistveno zmanjša. Zaradi dobre difuzivnosti globina penetracije s časom narašča. V literaturi smo zasledili, da maksimalna globina prodora znaša okoli 4 cm in jo dosežemo po 25 dneh difuzije (Lesar in Humar, 2007). Dobra difuzija bora omogoča globoko penetracijo v les, kar pomeni učinkovito globinsko zaščito. Po drugi strani pa je dobra difuzija slabost, saj se zaradi tega bor iz lesa močno izpira.

Izpiranje bora je v dobri korelaciji z vlažnostjo lesa. Višja kot je vlažnost, več bora se izpere iz lesa. Takoj, ko je vlažnost lesa dovolj visoka, se izpiranje začne (Peylo in Willeitner, 1995). Zato je ena od možnosti, kako zmanjšati izpiranje bora, uporaba hidrofobnih sredstev ali površinskih premazov, ki so sposobni upočasniti navlaževanje

lesa. Toda tudi premaz v celoti ne zaustavi izpiranja bora (Orsler in Holland, 1993). Peylo in Willeitner (1995) sta ugotovila, da imajo hidrofobna sredstva (parafin; alkidni premaz; firnež; mešanica naravnih smol, olj in zelišč; mešanica naravnih smol in sintetičnih polimerov) zaviralni učinek na navlaževanje. Ta učinek je večji na začetku izpiranja, z daljšim časom pa se zmanjšuje, saj difuzije vode ne moremo preprečiti, ampak jo lahko samo upočasnimo.

S površinskim premazom torej ne moremo preprečiti izpiranja bora, ampak ga lahko le upočasnimo (Peylo in Willeitner, 1999).

2.5 VOSKI

Voski so relativno stabilne netoksične substance, ki jih človek uporablja za najrazličnejše namene že vse od prazgodovinskih časov dalje. V prihodnosti bo uporaba voskov najverjetneje še naraščala zaradi njihovih ugodnih toksikoloških in ekoloških lastnosti. Vsi voski so vodoodbojni materiali, sestavljeni iz različnih snovi. Voski so estri višjih karboksilnih kislin z višjimi alkoholi. Ta definicija pa je uporabna le za nekaj klasičnih voskov (npr. čebelji in karnauba vosek); drugi voski, kot je na primer parafinski vosek, ne spadajo pod to definicijo zaradi drugačne kemijske sestave. Sedaj se je bolj uveljavila definicija, ki definira voske na osnovi fizikalnih lastnosti. Voski so snovi, ki:

1. se lahko polirajo pod majhnim pritiskom in imajo močno temperaturno odvisno gostoto in topljivost,
2. so pri 20 °C gnetljive ali nedrobljive, grobo do fino kristalne, transparentne do motne, toda ne prozorne ali močno viskozne,
3. se nad 40 °C topijo brez da bi se pri tem razgradili,
4. nad točko tališča viskoznost kaže močno negativno temperaturno odvisnost,
5. imajo točko tališča med približno 50 in 90 °C (v izjemnih primerih nad 200 °C),
6. v splošnem gorijo s sajastim plamenom,
7. lahko tvorijo paste ali gele in so slab prevodnik toplote in elektrike (termični in električni izolatorji).

Voske lahko razdelimo po različnih kriterijih glede na njihov izvor; kemične, fizikalne ali tehnične lastnosti, ali glede na uporabo. Osnovna delitev voskov je glede na njihov izvor in sintezo. Tako delimo voske v dve glavni skupini: na naravne in sintetične. Naravni voski kažejo svoje voskaste lastnosti brez kemične obdelave, sintetični voski pa običajno pridobijo lastnosti voskov v postopku sinteze, vendar pri delitvi ni jasne meje.

Voski se uporabljajo za najrazličnejše namene. Velikokrat uporaba voskov temelji na posnemanju njihove naravne funkcije. To še posebno izkoriščamo v lesarstvu, kjer se voski uporabljajo predvsem kot sredstva za preprečevanje navlaževanja lesa oz. za povečevanje vodoodbojnosti površine. Tako se voski uporabljajo samostojno za površinsko zaščito lesa ali kot dodatek pripravkom (laki, lazure) za površinsko zaščito lesa ali dodatek lepilom (parafin) za povečanje vodoodpornosti ivernih plošč.

Vosek na površini lesa ne utrjuje kemijsko s premreženjem, temveč tvori tanko plast, ki dobro zapolni pore (Petrič, 2000). Tako pri premazovanju kot tudi pri vakuumsko-tlačnem postopku impregnacije z voskom le-ta v prečni smeri prodre le v lumne prvih poškodovanih celic lesa (Lesar in sod., 2008). V celično steno voski pogosto ne morejo prodreti, ampak se nanjo odložijo in tam tvorijo vodno bariero. Vendar se učinek odbojnega delovanja izgubi po ponavljajočem se navlaževanju, saj se odložene snovi počasi raztapljajo in z vodo izpirajo (Treu in sod., 2004). Lesene površine, obdelane z voskom, so zmerno odporne na različne tekočine ali reagente (voda, etanol, olivno olje, kava) in toploto, učinkovitost je odvisna od vrste voska in dodatkov (topila, olja), ki so dodani vosku (Mihevc in sod., 1994).

2.5.1 Montana vosek

Montana vosek je fosiliziran rastlinski vosek ekstrahiran iz lignita oziroma premoga. Najpomembnejše komercialno nahajališče je v centralni Nemčiji, vzhodno od reke Elbe, v rjavem premogu. Montana vosek je mešanica voskov, smol in asfaltnih snovi. Kot ostali rastlinski voski je surov montana vosek sestavljen iz estrov višjih karboksilnih kislin z višjimi alkoholi in prostih višjih kislin. Druge sestavine, kot so prosti alkoholi voskov ali

ketoni, parafini in terpeni, so prisotne le v manjših količinah (Matthies, 2001). Rafiniran montana vosek je blede rumen, sestavljen je v glavnem iz višjih karboksilnih kislin z dolžino verig med 22 in 34 ogljikovimi atomi. Takšen delno sintetičen produkt je izjemno trd, zelo dobro se polira in ni toksičen (Matthies, 2001; Heinrichs, 2003). Ena od najbolj pomembnih lastnosti tega voska je tudi sposobnost tvorjenja tankega odpornega filma (Warth, 1959). Montana vosek je topen v številnih organskih topilih, še posebno v aromatskih in kloriranih ogljikovodikih, celo pri nizkih temperaturah (Heinrichs, 2003). Tališče voska je pri temperaturi med 82 °C in 95 °C. Uporablja se kot polnovreden nadomestek za karnauba vosek. Poleg lesarstva se montana vosek uporablja še za polirne paste za avtomobile, čevlje, električne izolacije in maziva v proizvodnji plastike ter papirni industriji.

2.5.2 Čebelji vosek

Je snov, ki jo izdelujejo medonosne čebele delavke v voskovnih žlezah. Glavna sestavina voska so estri nasičenih maščobnih kislin z enovalentnimi alifatskimi alkoholi, poleg tega vsebuje še proste maščobne kisline, alifatske ogljikovodike ter barvila in aromatične snovi. Pri 32 °C do 35 °C je plastičen in upogljiv ter se z lahkoto gnete, pri malo nižji temperaturi (25 °C do 30 °C) pa je zelo trd. Vosek v vodi ni topen. Nekaj njegovih sestavin lahko raztopimo v hladnem alkoholu, veliko bolje pa se topi v toplem alkoholu in številnih drugih organskih topilih, kot na primer etru, bencinu in terpentinu. Tališče ima pri 62 °C do 64 °C. Vosek je običajno rumene do rumeno-rjave barve, odvisno od starosti in prehrane čebel. Vosek se enostavno umili in emulgira zaradi vsebnosti prostih maščobnih kislin, diolov in hidroksi kislin. Čebelji vosek ne zaščiti lesa pred glivami razkrojevalkami lesa in lesnimi insekti (Leißle, 1996; Weissenfeld, 1988). Čebelji vosek ni toksičen in je eden od najpomembnejših voskov za voskanje lesa v stavbah; pohištvo, lesena tla in lesene igrače (Petrič, 2000).

2.5.3 Karnauba vosek

Je rastlinskega izvora, pridobivajo ga iz listov palme *Copernicia cerifera*, ki raste v severovzhodnem delu Brazilije. Vosek služi kot zaščita listov pred ekstremnimi klimatskimi pogoji. Vosek je brez vonja in okusa, stabilen in nestrupen. Barva (zlatorumen do črn) je odvisna od čistosti in kvalitete voska ter starosti listov. Sestavljen je iz mono- in dihidroksi maščobnih kislin in alkoholov z 28 do 34 ogljikovimi atomi, hidroksilnih kislin in njihovih estrov ter poliestrov. Karnauba vosek je najtrši naravni vosek in ima najvišjo točko tališča (80 °C – 86 °C) med naravnimi voski. Je kompatibilen s skoraj vsemi naravnimi in sintetičnimi voski ter številnimi naravnimi in sintetičnimi smolami. Dobro se topi v nepolarnih topilih in se nad točko tališča z njimi meša v vseh razmerjih, medtem ko je v polarnih topilih le delno topen celo med segrevanjem. Karnauba vosek se za izboljšanje trdote, povečevanje točke tališča oziroma zmanjševanja lepljivosti površine ter za povečevanje sijaja velikokrat uporablja kot dodatek drugim voskom, na primer čebeljemu (Leach 1993; Kregar, 1956). Uporablja se lahko tudi samostojno v trdni obliki, v obliki past ali emulzij.

2.5.4 Šelakov vosek

Šelakova smola je izloček insektov (*Tachardia lacca*). Vsak šelak vsebuje 4 % – 5 % voska, ki ga lahko pridobimo z raztapljanjem v razredčenem natrijevem karbonatu ali 90 % – 95 % etanolu, kot netopno komponento. Šelakov vosek je trd rumen do rjav produkt. Glavna sestavina voska so estri maščobnih kislin. Topen je v vročem alkoholu in vsebuje od 72 % do 83 % snovi, ki se ne dajo umiliti. Ta lastnost se izkorišča za pripravo past in raztopin za matiranje (Kregar, 1956). Uporablja se v proizvodnji lakov in politur ter kot zamenjava za karnauba vosek.

2.5.5 Parafinski vosek

Kot že omenjeno, parafinski vosek kemijsko ne sodi med voske, vendar ga zaradi njegovih fizikalnih lastnosti uvrščamo v to skupino snovi. Je brezbarven, brez vonja, kemijsko inherenten, tali pa se pri 48 % do 66 °C. Vendar njegove lastnosti močno variirajo glede na stopnjo čistosti. Glavna sestavina parafinskega voska so ravne alkanske verige, zaradi česar ima fino kristalinično strukturo. Ta pa daje vosku odlično vodoodbojnost. Topen je v bencinu, terpentinu in raznih drugih organskih topilih. Parafinski vosek uporabljajo na različnih področjih industrije. V lesarstvu se uporablja kot dodatek lepilu pri proizvodnji vodoodpornih ivernih plošč. Poleg tega se uporablja še v mešanicah z drugimi voski, smolami itd. pri proizvodnji barv in premazov za izboljšanje hidrofobnosti. Uporabljajo ga v trdem stanju in v obliki emulzij.

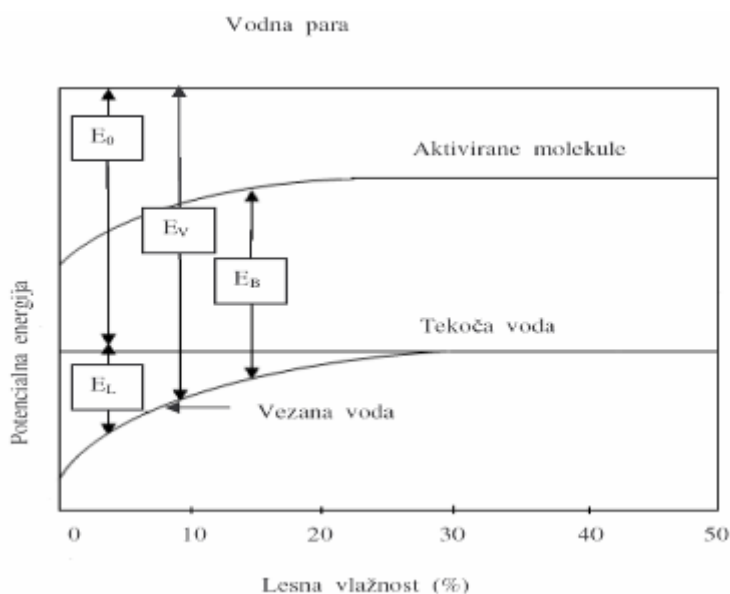
2.5.6 Sintetični voski

Sintetične voske prvenstveno proizvajajo iz etilena. To so predvsem polietilenski (PE), polipropilenski (PP), polietilenski z visoko gostoto (HDPE), kopolimerni in homopolimerni etilenski ter politertafloroetilenski (PTFE) voski (ChemCor, 2008). Sintetični voski so cenejši, imajo izboljšano uporabnost in so konstantne kakovosti v primerjavi z naravnimi voski, pri katerih kakovost zelo niha in so veliko dražji. Zaradi naštetih lastnosti sintetični voski velikokrat zamenjujejo naravne, kot sta to na primer karnauba in montana vosek. Voskom med sintezo enostavno prilagodijo lastnosti glede na njihov namen uporabe. Lastnosti sintetičnih voskov določa molska masa polimera, ki je odvisna od dolžine verig in njihove razvejanosti. Sintetični voski so brezbarvni, beli do transparentni in tvorijo čisto talino. Kot drugi voski so pri segrevanju topni v nepolarnih topilih (alifatskih, aromatskih in kloriranih ogljikovodikih), pri ohlajanju pa jih večina kristalizira v zelo fine delce. Odvisno od tipa in koncentracije voska tvorijo mobilne disperzije ali gele s tiksotropičnimi lastnostmi. Točka tališča sintetičnih voskov je odvisna od vrste voska, lahko pa doseže tudi 130 °C ali več.

Nekateri sintetični voski, predvsem polietilenski, do določene stopnje zavirajo tudi razkrojne procese impregniranega lesa. Les, impregniran z vodno emulzijo polietilenskega voska, je bil dobro zaščiten pred delovanjem tramovke, sive hišne gobe, pisane ploskocevke in ostrigarja. Nekoliko manj učinkovito pa je ščitil les pred ogljeno kroglico. Ti podatki nakazujejo možnost uporabe teh spojin tudi v zaščiti lesa (Lesar in sod., 2009).

2.6 SORPCIJA LESA

Les je zaradi svoje specifične kemične zgradbe in velike notranje površine sten higroskopen, zato v nihajočih klimatskih razmerah niha tudi lesna vlažnost. Posledica higroskopsnosti lesa je prilagajanje njegove vlažnosti spreminjajoči se relativni zračni vlažnosti, kar se odraža tudi na njegovih dimenzijskih spremembah (krčenje in nabrekanje). Volumensko krčenje in nabrekanje lesa je enako količini sprejete oziroma oddane vode, ob upoštevanju zgostitve vode v celični steni. Higroskopsnost je odvisna od števila sorpcijskih mest oziroma prostih polarnih hidroksilnih skupin, ki so sposobne vezati molekule vode. Od stenskih sestavin je najbolj higroskopsna hemiceluloza, sledijo jim celuloza in lignin ter nekateri ekstraktivi. Energijske nivoje vezane vode v celični steni v primerjavi z nivojem tekoče vode in vodne pare ponazarja (slika 2).



Slika 2: Relativni energijski nivoji za vodno paro, aktivirane molekule in vezano vodo (Skaar, 1988)

Kristalinična celuloza v skeletu veže vodo le na svoji površini. Molekule, ki so neposredno vezane na hidroksilne skupine stenskih komponent, se imenujejo »primarne« in imajo visoko vezalno energijo. Ker les ni homogen, niti strukturno, niti glede na sorpcijske energije, tudi vsa sorpcijska mesta nimajo enake možnosti vezanja vodnih molekul. Vezna energija na površinah kristalov je 25 kJ/mol, v amorfnihih regijah pa približno 30 kJ/mol, zato lahko eno sorpcijsko mesto sprejme tudi dve vodni molekuli, medtem ko je sosednje še prazno. »Sekundarne« molekule imajo manjšo vezalno energijo in se na »primarne« molekule lahko vežejo v več plasteh.

2.8.1 Higroskopnost, ravnovesna vlažnost in histereza lesnega tkiva

Ker je les higroskopen, je vselej bolj ali manj vlažen. V stabilnih razmerah doseže les higroskopsko ravnovesje oziroma lesno ravnovesno vlažnost (u_r). Poleg relativne zračne vlažnosti in temperature, ki določa klimo, vplivajo na ravnovesno vlažnost še:

- sorpcijska zgodovina
- sorpcijska histereza
- gostota lesa
- kemične lastnosti
- morebitni predhodni hidrotermični postopki
- morebitna predhodna kemijska obdelava ali modifikacija
- napetostna stanja lesa

Vsebnost higroskopsne oziroma vezane vode je odvisna od števila sorpcijskih mest, ki jih lahko zasedejo vodne molekule in mikrokapilarne strukture celične stene. Odvisnost ravnovesne vlažnosti od relativne zračne vlažnosti izražamo s sorpcijskimi krivuljami, ki jih dobimo s postopnim uravnovešanjem v padajočih (sušenje – desorpcija) oziroma naraščajočih (navlaževanje – adsorpcija) relativnih zračnih vlažnostih. Pri konstantni temperaturi, so sigmoidne in tvorijo zaključeno histerezo zanko. Absolutna vrednost razlike med adsorpcijo in desorpcijo je praviloma največja v sredini higroskopskega območja ($\varphi = 60\% - 80\%$). V kolikor ravnovesno lesno vlažnost pri postopku adsorpcije

delimo z ravnovesno vlažnostjo lesa pri procesu desorpcije, dobimo koeficient, ki označuje razmerje med adsorpcijo in desorpcijo (A/D). Najnižje vrednosti tega koeficienta se gibljejo okoli 0,80.

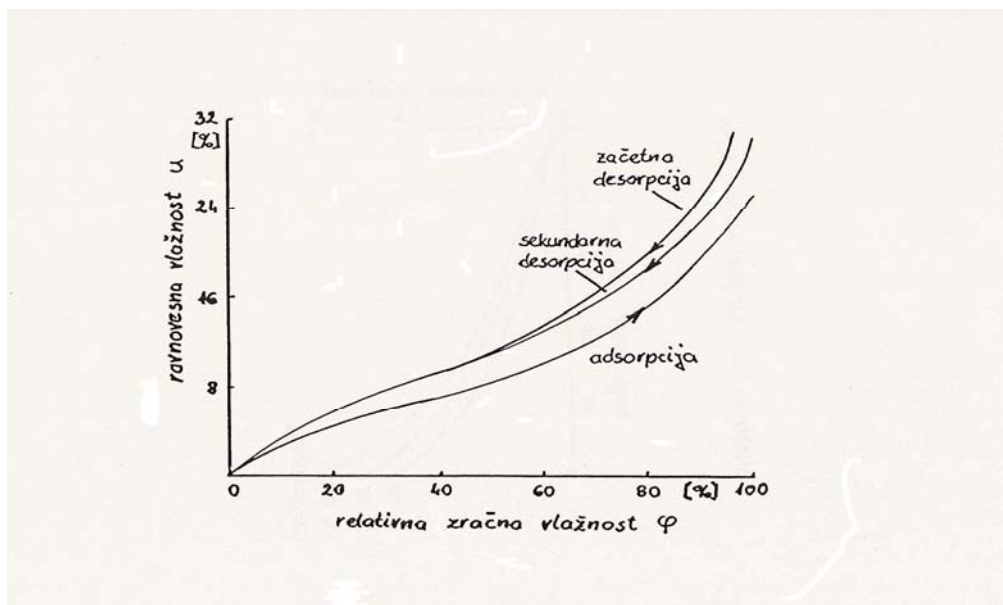
Pri višjih temperaturah se ravnovesna vlažnost lesa znižuje, gibljivost vezane vode je čedalje večja. Celulozna kristalna rešetka niha močnejše, vezi med molekulami celuloze slabijo in plastičnost je večja, zato so razlike med adsorpcijo in desorpcijo čedalje manjše.

Razlike v higroskopnosti in sorpcijskih izotermah so posledica variabilne kemične zgradbe lesa, deleža mikrorazpok v celični steni, gostote, morebitnih hidrotermičnih in kemičnih postopkov obdelave ter napetostnih stanj (Gorišek, 1994).

Sorpcijsko histerezo povzročata več dejavnikov. Do razlik med A/D pride zaradi počasne porazdelitve vodikovih molekul, ki jim nasprotuje še nabrekovalni tlak zaradi dolgotrajnega uravnovešanja. Klimatski pogoji se pogosto spreminjajo še pred doseženim popolnim ravnovesjem (Skaar, 1988). Pri postopnem uravnovešanju na več sorpcijskih intervalih je doseženo večje histerezo razmerje. Sorpcijsko histerezo predpisujejo polarnim hidroksilnim skupinam celuloze, ki vežejo vodo z vodikovo vezjo. V nasičenem stanju so vse hidroksilne skupine stenskih snovi zasičene z adsorbirano vodo.

Vzrokov za neskladje med ravnovesno vlažnostjo, dobljeno v procesu adsorpcije in desorpcije je več (npr. potrebni čas uravnovešanja, energijske izgube zaradi plastičnih preoblikovanj, večji kot omočitve pri adsorpciji kot pri desorpciji, tvorjenje vodikovih vezi, napetostna stanja).

Pri sušenju hidroksilne skupine oddajo vodo, celulozne verige pa se zblížajo in medsebojno povežejo z vodikovimi vezmi. Pri naslednji adsorpciji vse hidroksilne skupine niso takoj sposobne vezati vodo, zato je ravnovesna vlažnost v procesu adsorpcije manjša. Pri višjih temperaturah (70 °C in več) histereza ni tako izrazita, kar je pripisati večji kinetični energiji vodnih molekul in večjemu nihanju kristalne rešetke. Vezi med sosednjimi celuloznimi molekulami so vse šibkejše in po večkratni desorpciji in adsorpciji se razlike med desorpcijo in adsorpcijo zmanjšujejo (slika 3).



Slika 3: Sorpcijske izoterme za primarno desorpcijo, adsorpcijo in sekundarno desorpcijo

Les kot nabrekajoči gel ni popolnoma elastičen. Krčenje in nabrekanje povzročita nastanek različnih deformacij, ki so posledica napetostnih stanj v lesnem tkivu. Zaradi spreminjanja plastične preoblikovanosti z vlažnostjo se pojavijo energetske izgube pri adsorpciji in desorpciji, ki naj bi bile glavni razlog za pojav histeroze. Z naraščajočo temperaturo pri plastifikaciji lesa se z naraščajočo plastičnostjo lesa histereza zmanjšuje.

Razlike v higroskopnosti in sorpcijskih izotermah so posledica variabilnosti zgradbe lesne snovi (celuloza, hemiceluloza, pektini, lignini in ekstraktivne snovi), higroskopskega potenciala in atomske zgradbe lesa. Med lesnimi sestavinami imajo hemiceluloze največjo sorptivno kapaciteto, sledita pa jim celuloza in lignin.

3 MATERIAL

3.1 PRIPRAVA VZORCEV

Za izvajanje poskusov smo uporabljali smrekovino (*Picea abies*). Vzorci so morali biti brez znakov delovanja gliv (modrenje, trohenenje ...), kompresijskega lesa, stržena, trohnobe, smolnih kanalov in grč.

Pripravili smo 240 vzorcev dimenzij 15 mm × 25 mm × 50 mm za določanje hitrosti navlaževanja in 110 vzorcev dimenzij 20 mm × 20 mm × 10 mm za določanje sorpcijskih lastnosti. Vzorce za določanje hitrosti navlaževanja smo oštevilčili z oznakami od 1 do 240, prav tako smo oštevilčili vzorce za določanje sorpcijskih lastnosti s števili od 1 do 110. Oštevilčenje je razvidno iz preglednice 3.

Čela vzorcem za določanje hitrosti navlaževanja smo zaščitili z epoksidnim premazom (Epolor, Color). Mešanico smole in trdilca smo pripravili v razmerju 9 : 1. Čela vseh vzorcev smo premazali dvakrat in s tem preprečili oziroma močno omejili vpliv čelnih površin.

Za vsako kombinacijo zaščitnega pripravka smo pripravili po 10 vzorcev za določanje hitrosti navlaževanja v vodi in deset vzorcev za določanje hitrosti navlaževanja v vlažnem okolju (RH = 80 %).

3.2 IMPREGNACIJSKA SREDSTVA

Vzorce smo impregnirali s tremi različnimi voski različnih koncentracij ter z dodatkom borove kisline, kot je razvidno iz preglednice 3.

Preglednica 3: Uporabljeni zaščitni pripravki ter oštevilčenje vzorcev impregniranih s posameznimi pripravki

Tip vodne emulzije	Koncentracija	Koncentracija borove kisline	Kratica	Oznaka vzorcev – navlaževanje	Navlaževanje (voda / zrak)	Oznaka vzorcev – sorpcija
We1	50 %	/	We1 50	1–10	zrak	1–10
We1	50 %	/		11–20	voda	
We1	25 %	/	We1 25	21–30	zrak	11–20
We1	25 %	/		31–40	voda	
We1	25 %	0,5 %	We1+B 25	41–50	zrak	21–30
We1	25 %	0,5 %		51–60	voda	
We1	50 %	0,5 %	We1+B 50	61–70	zrak	31–40
We1	50 %	0,5 %		71–80	voda	
We6	25 %	0,5 %	We6+B 25	81–90	zrak	41–50
We6	25 %	0,5 %		91–100	voda	
We6	50 %	0,5 %	We6+B 50	101–110	zrak	51–60
We6	50 %	0,5 %		111–120	voda	
We6	25 %	/	We6 25	121–130	zrak	61–70
We6	25 %	/		131–140	voda	
We6	50 %	/	We6 50	141–150	zrak	71–80
We6	50 %	/		151–160	voda	
LGE	100 %	0,5 %	LGE+B 100	161–170	zrak	81–90
LGE	100 %	0,5 %		171–180	voda	
LGE	100 %	/	LGE 100	181–190	zrak	91–100
LGE	100 %	/		191–200	voda	
/	/	/	kontrola	201–210	zrak	101–110
/	/	/	kontrola	211–220	voda	

Vodna emulzija s kratico LGE je emulzija montanskega voska, emulzija We6 je oksidiran polietilenski vosek in emulzija We1 je polietilenski vosek.

Polietilenski emulziji proizvaja BASF, emulzijo LGE pa Samson Kamnik.

4 METODE

4.1 OPIS VZORCEV

Vzorci iz smrekovine (*Picea abies*), so brez vidnih napak naslednjih dimenzij:

- 15 mm × 25 mm × 50 mm za določanje hitrosti navlaževanja,
- 20 mm × 20 mm × 10 mm za določanje sorpcijskih lastnosti.

4.2 IMPREGNACIJA LESNIH VZORCEV

Pred impregnacijo smo vse preizkušance stehali na elektronski tehtnici SARTORIUS, ki s pomočjo osebnega računalnika avtomatsko beleži meritve (slika 4).



Slika 4: Elektronska tehtnica SARTORIUS

Po tehtanju vzorcev smo pripravili emulzije voskov. Pripravili smo 1000 g posamezne raztopine/emulzije. Izračunano maso posamezne sestavine za določen zaščitni pripravek smo s pomočjo tehtnice zatehtali v čašo in dolili ustrezno količino destilirane vode (preglednica 3). Vse kombinacije zaščitnih pripravkov smo nato homogenizirali s homogenizatorjem IKA.

Nato smo v steklene čaše zložili vzorce za impregnacijo. V posamezno čašo smo zložili 20 večjih in 10 manjših vzorcev. Med vzorce smo vstavili plastične mrežice, jih obtežili s steklenimi utežmi ter prelili z izbranim zaščitnim pripravkom.

Vzorci smo impregnirali v vakuumsko-tlačni komori KAMBIČ (slika 5). V komoro smo lahko vstavili največ dve čaši z vzorci naenkrat, jo zaprli in postopoma vzpostavljali podtlak -0,95 bara. Pri temperaturi komore med 20 °C in 23 °C je vakuumiranje potekalo 30 minut. V začetni fazi impregnacije smo natančno opazovali dogajanje v komori, saj je obstajala možnost močnega penjenja impregnacijskega sredstva. Po končanem postopku vakuumiranja smo vzpostavili nadtlak 10 barov za uro in pol. Zaradi možnosti izcejanja impregnacijskega sredstva iz vzorcev smo po končanem tlaku ponovno vzpostavili vakuum za 10 minut. Nato smo zaščitno sredstvo odlili, vzorce vzeli iz posod, jih s papirnato brisačo narahlo zbrisali ter ponovno stehali na elektronski tehtnici SARTORIUS.



Slika 5: Vakuumska-tlačna komora KAMBIČ

Na podlagi teže pred in po impregnaciji smo z gravimetrično metodo izračunali mokri navzem (1).

Navzem je količina zaščitnega sredstva, ki je les prepojilo pri postopku impregnacije. Izražamo ga v enotah, ki jih določa velikost lesnega izdelka. Poznamo dve vrsti navzemov: suhi in mokri navzem. Suhi navzem se določa potem, ko je topilo izhlapelo. Mokri navzem pa se določa takoj po impregnaciji in predstavlja celotno količino navzetega zaščitnega pripravka. Gravimetrično določimo mokri navzem v skladu z enačbo 1:

$$r^{(V)} = \frac{m_2 - m_1}{V_1} [\text{kg} / \text{m}^3] \quad \dots(1)$$

m_1 ... masa preizkušanca pred impregnacijo (kg)

m_2 ... masa preizkušanca po impregnaciji (kg)

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

V_1 ... volumen preizkušanca (m^3)

Po opravljeni impregnaciji smo vzorce sušili 21 dni v laboratorijskih pogojih ($25\text{ }^\circ\text{C}$; 65 %).

4.3 URAVNOVEŠANJE VZORCEV

4.3.1 Sorpcija

Vzorce za določevanje sorpcijskih krivulj smo za dva dni postavili v laboratorijski sušilnik (KAMBIČ) pri temperaturi $40 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. Zatem smo jih stehali in prestavili v eksikator. Nato je sledilo uravnotežanje vzorcev pri petih različnih relativnih zračnih vlažnostih, ki smo jih dosegli z nasičenimi solnimi raztopinami, prikazanimi v preglednici 4.

Preglednica 4: Nasičene vodne raztopine različnih soli za doseganje izbrane relativne zračne vlažnosti pri $20\text{ }^\circ\text{C}$

Nasičene solne raztopine	Relativne zračne vlažnosti (φ)
CH_3COOK	20 %
$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	33 %
NaNO_2	65 %
$\text{ZnSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$	87 %
/	98 %

Za zagotovitev ustreznih pogojev (relativne zračne vlažnosti) je bilo potrebno dobro zatesniti stekleno komoro. Temperatura v prostoru je bila $20\text{ }^\circ\text{C}$. Z ventilatorjem smo dosegli enakomerno porazdelitev vlažnosti v celotni komori (slika 6). S pomočjo termometra in higrometra smo spremljali spremembe temperature in relativne zračne vlažnosti.



Slika 6: Prikaz steklene komore za uravnovešanje z vzorci in ventilatorji

Na začetku smo vzorce izpostavili 20 % relativni zračni vlažnosti, kasneje pa čedalje višjim vlažnostim (postopek adsorpcije), do vrednosti 98 %.

Vzorci so bili izpostavljeni izbrani relativni zračni vlažnosti toliko časa, da so vzpostavili ravnovesje z okoliškim zrakom v komori. V našem primeru smo jih uravnovešali štirinajst dni, saj so bili uporabljeni vzorci manjših dimenzij. Po štirinajstih dneh uravnovešanja smo jih tehtali na tisočinko grama natančno. Po petih uravnovešanjih (končanem postopku adsorpcije in desorpcije) smo jih sušili 24 ur na temperaturi 103 ± 2 °C do absolutno suhega stanja. Posušene vzorce smo ponovno tehtali in tako smo na koncu poizkusa iz absolutno suhe mase izračunali vse predhodne lesne vlažnosti vzorcev.

4.3.2 Uravnovešanje lesnih vzorcev na zraku

Ta del eksperimenta smo opravili na večjih vzorcih z zatesnjenimi čelnimi površinami. Za vsako posamezno raztopino smo pripravili 10 vzorcev, ki smo jih uravnovešali v komori z relativno zračno vlažnostjo 80 %. Najprej smo v komori ustvarili določeno relativno zračno vlažnost (RZV = 80 %), to smo dosegli z nasičeno vodno raztopino $\text{ZnSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Za zagotavljanje ustreznih pogojev je bilo potrebno dobro zatesniti komoro. Temperatura v prostoru in komori je bila $T = 20$ °C, relativna zračna vlažnost pa 80 %. Z ventilatorjem v komori smo dosegli enakomerno porazdelitev vlažnosti po celotni komori.

Vzorci namenjeni navlaževanju na zraku, smo nato zložili na ustrezno pripravljene podstavke v stekleno komoro (slika 7). Vzorci so bili izpostavljeni izbrani relativni zračni vlažnosti 18 dni. Spremembo mase vzorcev zaradi navlaževanja smo spremljali s pomočjo laboratorijske tehtnice SARTORIUS na 0,0001 g natančno. Iz preglednice 5 so razvidna časovna obdobja, ob katerih smo vzorcem določili maso.



Slika 7: Stekljena komora z vzorci

Preglednica 5: Časovna obdobja ob katerih smo vzorcem med uravnovešanjem v komori z 80 % RZV določili maso

Časovna obdobja
1. dan
2. dan
3. dan
4. dan
7. dan
8. dan
9. dan
11. dan
14. dan
16. dan
18. dan

Po končanem uravnovešanju smo vzorce 24 ur sušili pri temperaturi 103 ± 2 °C do absolutno suhega stanja. Posušene vzorce smo ponovno stehtali in tako smo na koncu poizkusa iz absolutno suhe mase izračunali vse predhodne lesne vlažnosti vzorcev.

4.3.3 Uravnovešanje lesnih vzorcev v vodi

V tretjem delu eksperimenta smo določali, kako hitro se navlažujejo vzorci, ki so potopljeni v vodo. Tudi ta del eksperimenta smo opravili na večjih vzorcih z zatesnjenimi čelnimi površinami. Za vsak izbran zaščitni pripravek smo pripravili 10 vzporednih vzorcev. Pri uravnovešanju v vodi smo vzorce zložili (preglednica 3) v plastične posode, jih pokrili s plastično mrežico in obtežene z utežmi prelili z destilirano vodo (slika 8).



Slika 8. Vzorce v posodah preliti z destilirano vodo

Vzorce smo namakali v destilirani vodi 18 dni. Spremembo mase vzorcev med namakanjem smo spremljali s pomočjo laboratorijske tehtnice SARTORIUS na 0,0001 g natančno. Iz preglednice 6 so razvidna časovna obdobja, ob katerim smo vzorcem določili maso. Pred tehtanjem smo vzorce rahlo obrisali s papirnato brisačo. Vzorce smo po tehtanju ponovno zložili v posode z destilirano vodo do naslednjega tehtanja.

Preglednica 6: Časovna obdobja ob katerih smo vzorcem namočenim v vodo določili maso

Časovna obdobja
1 min
15 min
1 h
2.15 h
3.15 h
4 h
1. dan
2. dan
3. dan
4. dan
7. dan
8. dan
9. dan
11. dan
14. dan
16. dan
18. dan

Po končanem uravnovešanju smo vzorce 24 ur sušili pri temperaturi 103 ± 2 °C do absolutno suhega stanja. Posušene vzorce smo ponovno stehali in tako smo na koncu poizkusa iz absolutno suhe mase izračunali vse predhodne lesne vlažnosti vzorcev.

5 REZULTATI

5.1 MOKRI IN SUHI NAVZEM

Mokri navzem smo določali vzorcem velikosti 15 mm × 25 mm × 50 mm z zatesnjenimi čelnimi površinami. Suhi in mokri navzem sta odvisna od vrste impregnacijskega voska, njegove koncentracije ter deleža borove kisline. Vzorci so med impregnacijo vpili v povprečju 147 kg/m³ zaščitnega pripravka, suhi navzem pa je bil v povprečju 6,1 kg/m³.

Najmanjši suhi navzem so imeli vzorci impregnirani s polietilenskim voskom We1+B 25 (3,2 kg/m³), največjega pa smo opazili pri vzorcih impregniranih s polietilenskim voskom We1 50 (12,6 kg/m³) (preglednica 7). Iz preglednice 7 je tako razvidno, da suha snov vzorcem impregniranim s polietilenskim voskom We1 ter oksidiranim polietilenskim voskom We6 z naraščajočo koncentracijo emulzije narašča, po drugi strani pa je dodatek borove kisline na suhi navzem vplival negativno. Ta rezultat je pričakovan, saj smo kljub nižjemu mokremu navzemu v les vnesli več suhe snovi zaradi višje koncentracije vodnih emulzij.

Po drugi strani pa smo opazili, da mokri navzem z naraščajočo koncentracijo vodnih emulzij oksidiranih polietilenskih voskov We6 pada. Dodatek borove kisline v zaščitni pripravek pa še dodatno poslabša mokri navzem (preglednica 7). Razloga za ta pojav ne znamo pojasniti.

Pri impregnaciji z vodno emulzijo montanskega voska (LGE) dodatek borove kisline vodni emulziji ne vpliva bistveno niti na mokri niti na suhi navzem (preglednica 7).

Preglednica 7: Vpliv sestave zaščitnih pripravkov na mokri in suhi navzem (n = 20).

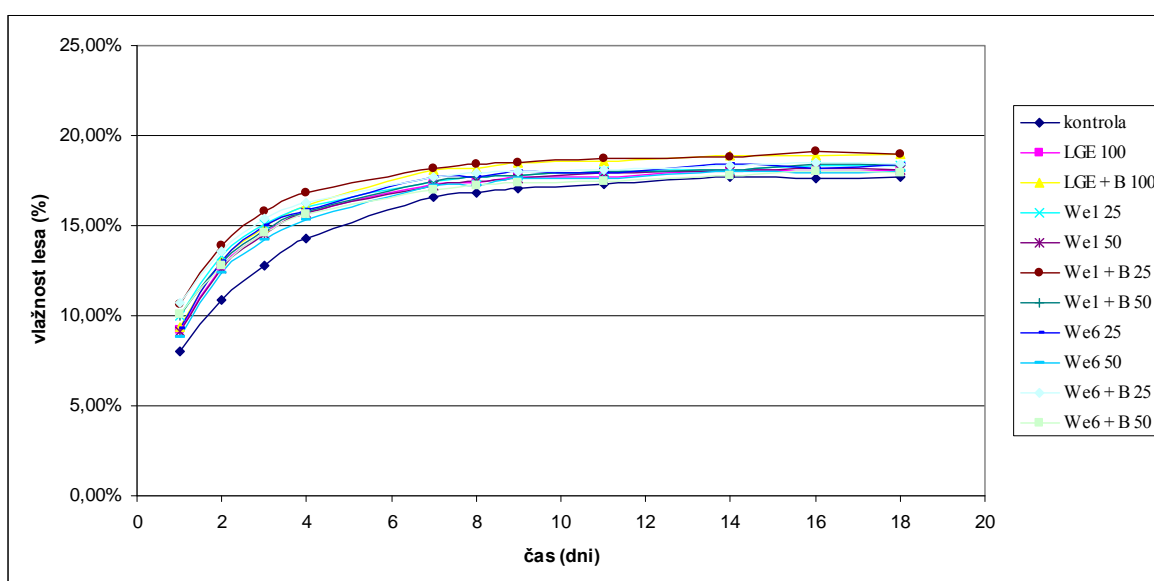
VOSKI	Koncentracija	Koncentracija borove kisline	Oznaka vzorcev – navlaževanje	Mokri navzem (povprečje) kg/m ³	Suhi navzem (povprečje) kg/m ³
We1 50	50 %	/	1–20	141	12,6
We1 25	25 %	/	21–40	181	7,4
We1+B 25	25 %	0,5 %	41–60	168	3,2
We1+B 50	50 %	0,5 %	61–80	120	5,6
We6+B 25	25 %	0,5 %	81–100	135	3,7
We6+B 50	50 %	0,5 %	101–120	114	6,2
We6 25	25 %	/	121–140	166	7,7
We6 50	50 %	/	141–160	127	10,1
LGE+B 100	100 %	0,5 %	161–180	155	2,3
LGE 100	100 %	/	181–200	160	2,5

Iz podatkov v preglednici 7 je razvidno, da so vzorci vpili relativno malo zaščitnih pripravkov, ki so vsebovali emulzije voskov. V vzorce je prodrlo največ 181 kg/m³ zaščitnega pripravka. Mokri navzemi pri vodotopnih pripravkih so ponavadi med 350 in 550 kg/m³. Razlogov za tako nizki navzem je več. Vzorcem smo pred impregnacijo zatesnili čelne površine, zato je zaščitni pripravek lahko prodiral v les le v radialni in tangencialni smeri. Znano je, da smrekovina zelo slabo impregnabilen les, kar se odraža tudi v naših rezultatih. O slabi impregnabilnosti poročajo tudi drugi avtorji (Smrdelj, 2009; Lesar, 2009). Poleg tega se moramo zavedati, da so delci emulzije relativno veliki in zato težko prodrejo preko aspiriranih pikenjskih membran v les.

Verjetno bi višje navzeme določili pri bolj impregnabilnih lesnih vrstah kot je na primer bukovina, beljava borovine...

5.2 URAVNOVEŠANJE LESNIH VZORCEV NA ZRAKU (RZV = 80 %)

Vlažnost vzorcev v odvisnosti od časa izpostavitve v komori pri 80 % relativni zračni vlažnosti je razvidna iz slike 9. Kontrolni neimpregnirani vzorci so po 18 dneh poizkusa dosegli vlažnost 17,7 %, kar je proti pričakovanju tudi najnižja vlažnost. Najvišjo vlažnost (19 %) so dosegli vzorci, impregnirani z vodno emulzijo polietilenskega voska We1+B 25 in vzorci impregnirani z vodno emulzijo montanskega voska LGE+B 100 (19 %).



Slika 9: Vpliv impregnacije na navlaževanje impregniranih in neimpregniranih smrekovih vzorcev na zraku (RZV = 80 %) (n = 10)

Kontrolni vzorci so imeli skozi celotno 18-dnevno izpostavljanje ob 80 % relativni zračni vlažnosti najnižjo lesno vlažnost (slika 9). Po enodnevem izpostavljanju so imeli najvišjo vlažnost vzorci impregnirani z voskom We6+B 25. Do 14. dne so imeli najvišjo vlažnost vzorci impregnirani z voskom We1+B 25. Po 14. dnevu pa se vlažnost vzorcev, impregniranih z vodno emulzijo LGE+B 100 izenači z vlažnostjo lesa impregniranega s pripravkom We1+B 25. Vlažnosti lesa med procesom kondicioniranja (RZV = 80 %) so razvidne iz preglednice 8.

Preglednica 8: Primerjava ravnovesnih vlažnosti pri 80 % relativni zračni vlažnosti med kontrolnimi in impregniranimi vzorci, ki so dosegli najvišjo vlažnost po posameznem dnevu uravnovešanja

Čas izpostavitve	Vlažnost kontrolnih vzorcev	Impregnacijsko sredstvo in najvišja vlažnost impregnirane smrekovine
1 dan	8 %	We6+B 25 10,7 %
2 dni	19,9 %	We1+B 25 13,9 %
4 dni	14,3 %	We1+B 25 16,8 %
7 dni	16,6 %	We1+B 25 18,2 %
9 dni	17,1 %	We1+B 25 LGE+B 100 18,5 %
14 dni	17,7 %	LGE+B 100 18,9 %
18 dni	17,7 %	We1+B 25 LGE+B 100 19 %

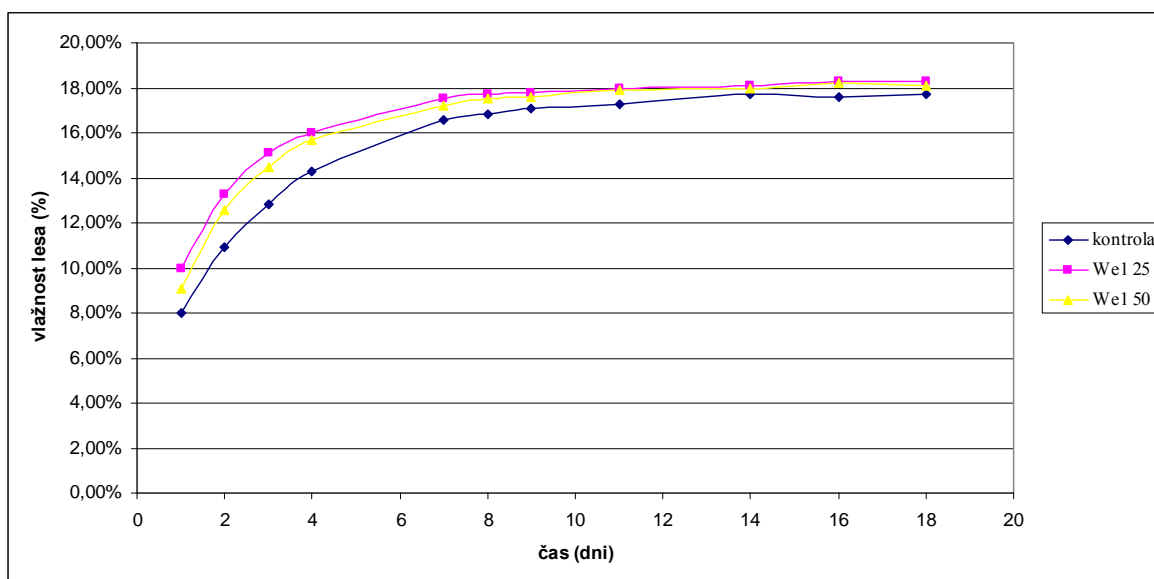
Nekatere druge raziskave kažejo, da vosek na površini lesa ne utrjuje kemijsko s premreženjem, temveč tvori tanko plast, ki dobro zapolni pore (Petrič, 2000). Pri premazovanju kot tudi pri vakuumsko-tlačnem postopku impregnacije z voskom le-ta v prečni smeri prodre le v lumne prvih poškodovanih celic lesa (Lesar in sod., 2008). V celično steno voski pogosto ne morejo prodreti, ampak se nanjo odložijo in tam tvorijo vodno bariero. Vendar se učinek odbojnega delovanja pogosto izgubi po ponavljajočem se navlaževanju, saj se odložene snovi počasi raztapljajo in z vodo izpirajo (Treu in sod., 2004). Naši rezultati so pokazali, da je bariera pri smrekovini očitno preslabo prepustna in tudi začetnih stopnjah ne preprečuje navlaževanja. Menimo, da je bilo med postopkom impregnacije v les vnesenega premalo voska, da bi učinkovito ščitil smrekov les pred vlaženjem.

Na vlaženje lesa je negativno vplivala tudi prisotnost borovih spojin v zaščitnem pripravku. Borova kislina ima kristalinično strukturo. Ramos in sodelavci (2006) opisujejo, da se borova kislina v les veže le fizikalno, zato sklepamo, da ni prišlo do spremembe v zgradbi lesa, kar pomeni, da se borova kislina v lesu nahajajo v obliki manjših ali večjih kristalov, ki so se odložili v celični steni in v lumnih celic. Na teh mestih prihaja do kapilarne kondenzacije vodne pare, kar se pozna v višjih vlažnostih impregniranega lesa (Humar, 2006).

V nadaljevanju je podrobneje opisano, kako je posamezen tip impregnacije vplival na navlaževanje impregniranega lesa. Podatki so prikazani posamično, saj bi bili vsi prikazani na enem grafikonu nepregledni.

5.2.1 Uravnovešanje smrekovih vzorcev impregniranih s poliuretanskim voskom We1 na zraku (RZV = 80 %)

Kontrolni vzorci so imeli skozi celotno 18-dnevno uravnovešanje 80 % relativni zračni vlažnosti nižjo lesno vlažnost kot impregnirani vzorci. Skozi celotno obdobje so najvišjo vlažnost dosegali vzorci impregnirani s polietilenskim voskom We1 25 (Slika 10). Iz te slike je lepo razviden vpliv koncentracije polietilenskega voska, saj imajo vzorci impregnirani z nižjo koncentracijo, višjo lesno vlažnost. Kontrolni vzorci so po 18. dneh uravnovešanja dosegli vlažnost 17,7 %, vzorci impregnirani z vodno emulzijo (We1 25) 18,3 % in vzorci (We1 50) 18,1 %.



Slika 10: Navlaževanje kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzporednih smrekovih vzorcev impregniranih s polietilenskim voskom Wel dveh različnih koncentracij v komori z RZV 80 % (n = 10)

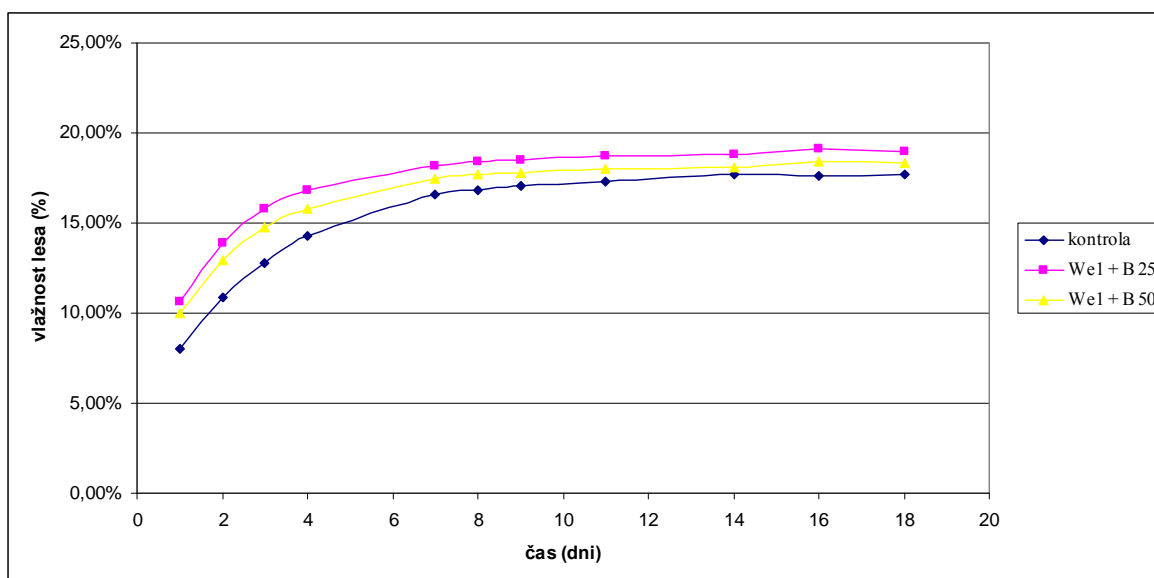
Na podlagi predhodnih eksperimentov (Melanšek, 2009) in literaturnih podatkov (Lesar in sod., 2008), smo pričakovali, da bodo imeli kontrolni vzorci višjo lesno vlažnost kot impregnirani z vodno emulzijo voskov. Vendar je v našem poizkusu očitno, da vodna emulzija polietilenskega voska ni preprečila navlaževanja lesa. Razlogov za to je več. Prvi je, da smo pri smrekovih vzorcih dosegli relativno nizek navzem. Mokri navzem pri primerljivem eksperimentu, ki ga je izvedel Melanšek (2009) je bil vsaj še enkrat, v večini primerov pa dvakrat višji. Tako je bila zaradi izredno neimpregnabilnih lesnih vzorcev v našem primeru zaščiten le zunanji sloj vzorcev sredina pa je ostala neimpregnirana.

Ko je vosek enkrat prodrl v lumen celice, je po vsej verjetnosti omejeval krčenje lesa. Lesna struktura je tako ostala bolj odprta, zato je bila potrebna energija za vezavo vode manjša, kar se odraža v višjih vlažnostih lesa.

To dejstvo potrjujejo nadaljnja opazovanja, ki jih opravlja Hafner (2009) v okviru svoje diplomske naloge. Ti rezultati so pokazali, da je navlaževanje v tesni odvisnosti od suhega navzema. Več voska kot smo vnesli v les, nižjo ravnovesno vlažnost smo določili pri lesu tekom absorpcije. S tem še dodatno potrjujemo prejšnja sklepanja, da smo v našem primeru v les vnesli premalo voskov, da bi se to odrazilo v nižjih ravnovesnih vlažnostih.

5.2.2 Uravnovešanje vzorcev, impregniranih s poliuretanskim voskom We1 z dodatkom borove kisline, na zraku (RZV = 80 %)

Tudi v tem primeru je bila vlažnost smrekovine impregnirane z vodnimi emulzijami voskov in borove kisline višja od vlažnosti lesa. Iz slike 11 je razvidno, da na vlažnost lesa vpliva tudi koncentracija emulzije, saj imajo vzorci impregnirani z nižjo koncentracijo višjo lesno vlažnost. Kontrolni vzorci so po 18 dneh uravnovešanja dosegli lesno vlažnost 17,7 %, vzorci impregnirani z vodno emulzijo (We1+B 25) 19 % in vzorci (We1+B 50) 18,3 %.



Slika 11: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih s polietilenskim voskom We1 z dodatkom 0,5 % borove kisline na zraku z RZV 80 % (n = 10)

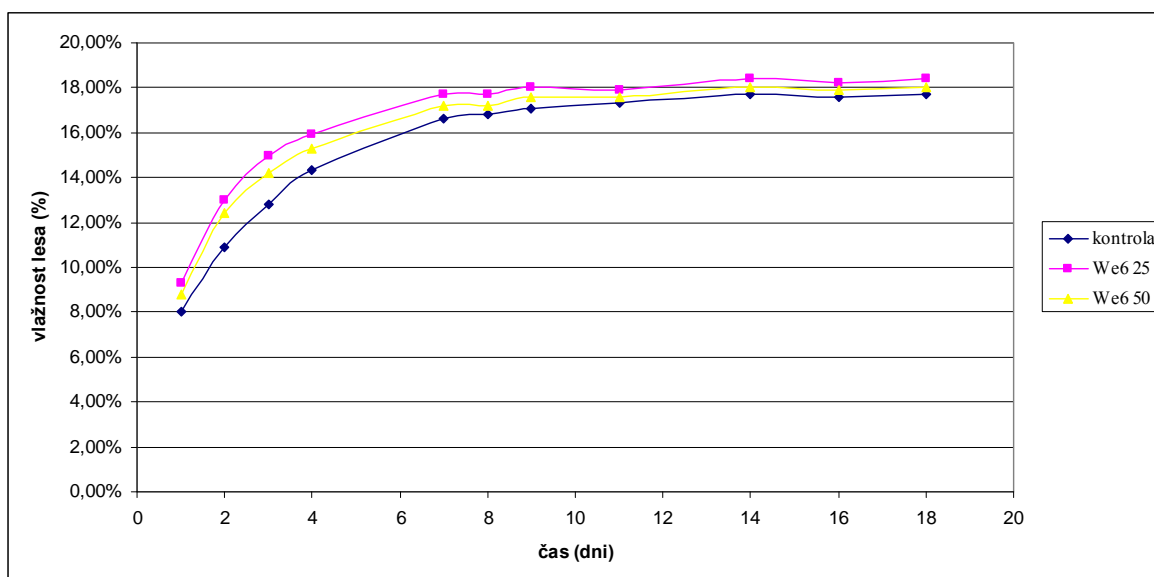
Iz primerjav podatkov na slikah 10 in 11 je razvidno, da dodatek borove kisline v emulzije voska We1 še poslabša higroskopske lastnosti impregniranega lesa.

Vzroke za povišano vlažnost lesa impregniranega z vodnimi emulzijami smo že opisali. Izkazalo se pa je, da sorpcijskih lastnosti ne poslabša le vodna emulzija, temveč tudi borova kislina. Glavni razlog za negativni vpliv borove kisline je znana higroskopsnost, ki je že bila obdelana (Lesar in sod., 2009). Poleg tega na sorpcijo vpliva še dejstvo, da so v vrzelih na kristalih in kapilarah, ki so nastala med posameznimi kristali borove kisline,

nastala nova sorpcijska mesta, kjer pri višjih ravnovesnih vlažnostih lahko kondenzira voda (Mangel, 2000).

5.2.3 Uravnovešanje vzorcev impregniranih z oksidiranim poliuretanskim voskom We6 na zraku z RZV 80 %

Ponovno se je izkazalo, da so vlažnosti z emulzijo We6 impregniranih vzorcev skozi celotno 18-dnevno uravnovešanje pri 80 % relativni zračni vlažnosti višje, kot pri kontrolnih vzorcih. Poleg tega smo opazili, da imajo, podobno kot pri vzorcih impregniranih z vodno emulzijo polietilenskega voska We1, vzorci impregnirani z nižjo koncentracijo voska višjo lesno vlažnost. Kontrolni vzorci so tako po 18 dneh dosegli lesno vlažnost 17,7 %, vzorci impregnirani z vodno emulzijo (We6 25) 18,4 % in vzorci (We6 50) 18,0 %.



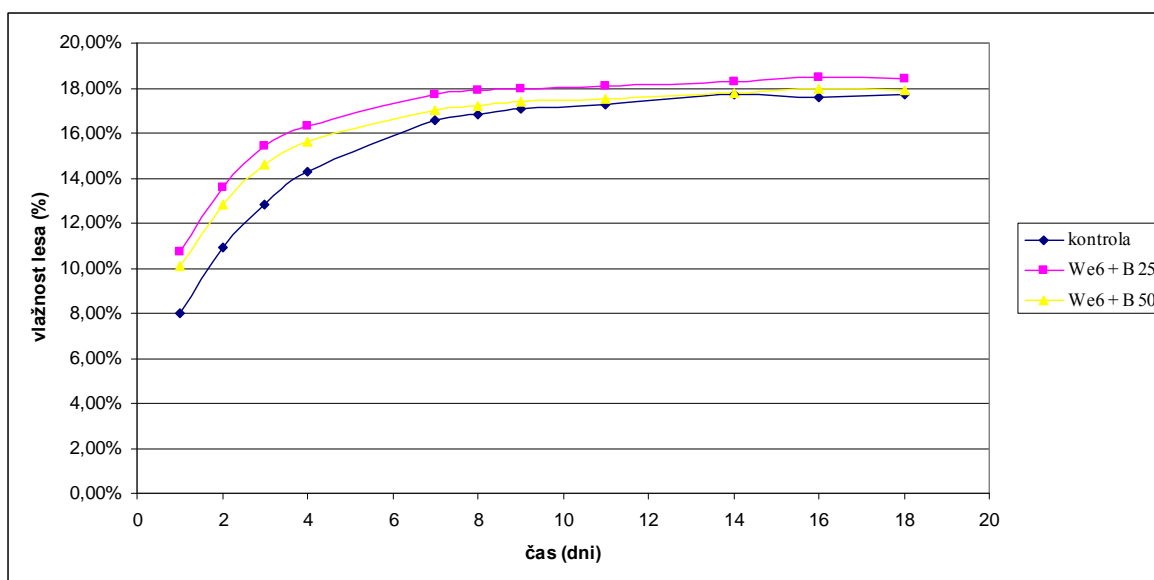
Slika 12: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih z oksidiranim polietilenskim voskom We6 RZV 80 % (n = 10)

Razlogi za višjo vlažnost z voski impregniranega lesa so že navedeni v prejšnjih podpoglavjih. Menimo, da so pri vseh voskih vzroki primerljivi. Kakorkoli, v eni izmed

prihodnjih raziskav bi veljalo ovrednotiti tudi vpliv tališča in predobdelave na sorpcijske lastnosti impregniranega lesa. Možno je, da se sorpcijske lastnosti spremenijo, če les po impregnaciji segrejemo nad temperaturo tališča voska.

5.2.4 Uravnovešanje vzorcev impregniranih z oksidiranim poliuretanskim voskom We6 z dodatkom borove kisline na zraku (RZV = 80 %)

Tudi v primeru smrekovih vzorcev impregniranih z vodno emulzijo We6 in borove kisline so imeli impregnirani vzorci višjo vlažnost kot kontrolni vzorci. Najvišjo vlažnost imajo vzorci impregnirani z vodno emulzijo voska We6+B 25. Pri analizi vplivov koncentracije emulzije na navlaževanje lesa smo opazili enak vzorec kot pri vzorcih impregniranih z vodno emulzijo voska We1 in We6. Tako imajo vzorci z nižjo koncentracijo voska višjo lesno vlažnost. Kontrolni vzorci so dosegli lesno vlažnost 17,7 %, vzorci impregnirani z vodno emulzijo (We6+B 25) 18,4 % in vzorci (We6+B 50) 17,9 %.



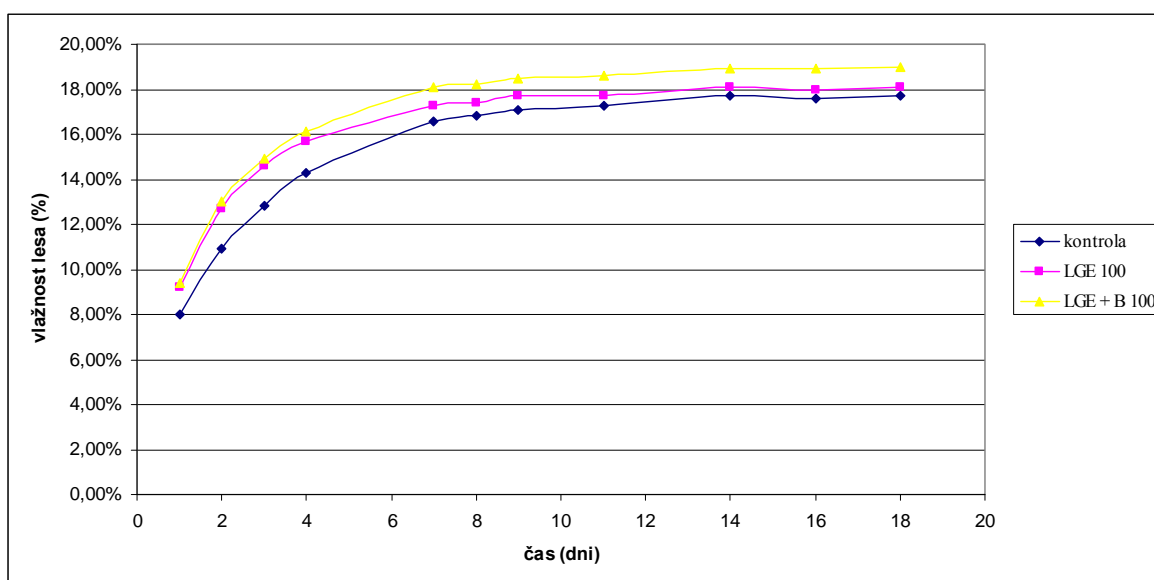
Slika 13: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih z oksidiranim polietilenskim voskom We6 z dodatkom 0,5 % borove kisline RZV 80 % (n = 10)

Iz podatkov na slikah 12 in 13 je razvidno, da imajo vzorci z dodatkom 0,5 % raztopine borove kisline enake ali celo nižje končne lesne vlažnosti kot vzorci impregnirani z vodno

emulzijo voskov brez dodane emulzije. Razlogov za to razliko je več. Morda je prišlo do interakcij med voskom in borovo kislino, kar se odraža v nižji higroskopičnosti borove kisline in s tem v manjši higroskopičnosti impregniranega lesa.

5.2.5 Uravnovešanje vzorcev impregniranih z montanskim voskom LGE z in brez dodatka borove kisline na zraku (RZV = 80 %)

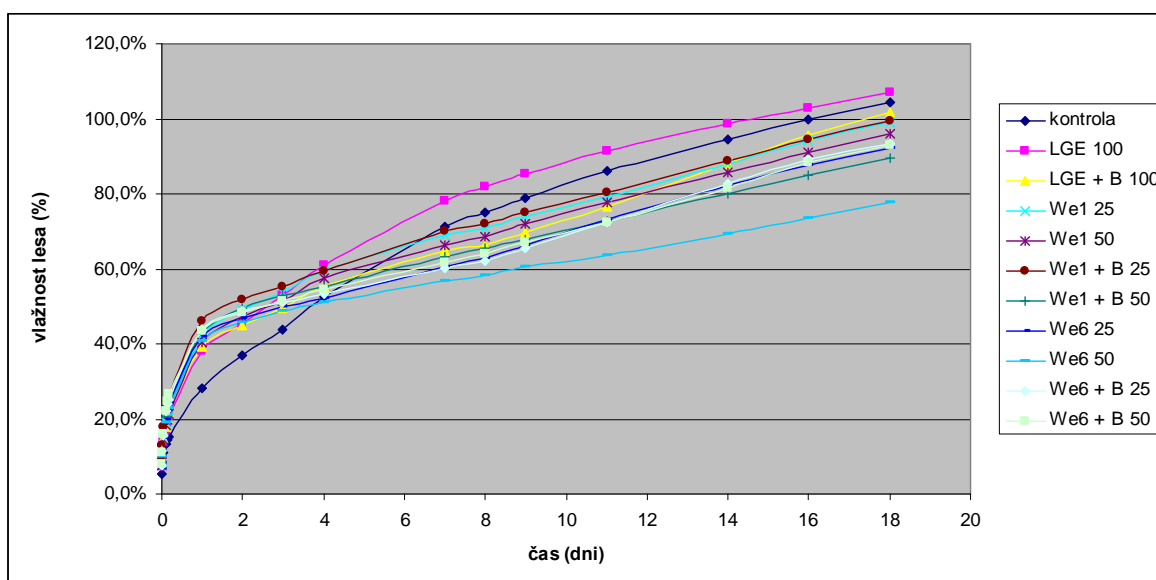
V prejšnjih eksperimentih (Melanšek, 2009) se je impregnacija z vodno emulzijo montanskega voska izkazala kot odlična. Vsi impregnirani vzorci so imeli nižjo vlažnost kot kontrolni vzorci. V našem eksperimentu pozitivnega vpliva impregnacije z emulzijo LGE nismo potrdili. Najvišjo vlažnost imajo vzorci impregnirani z vodno emulzijo voska LGE+B 100. Iz slike 14 je razvidno, da na vlažnost lesa vpliva tudi dodatek borove kisline, saj imajo vzorci z dodatkom bora višje vlažnosti. Kontrolni vzorci so dosegli lesno vlažnost 17,7 %, vzorci impregnirani z vodno emulzijo (LGE+B 100) 19 % in vzorci (LGE 100) 18,1 %.



Slika 14: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev, vzorcev impregniranih z montanskim voskom LGE brez borove kisline in z dodatkom borove kisline (RZV = 80 %) (n = 10)

5.3 NAVLAŽEVANJE IMPREGNIRANIH IN KONTROLNIH SMREKOVIH VZORCEV V VODI

Vlažnost lesa v odvisnosti od časa namakanja v vodi je razvidna iz slike 15. Kontrolni, neimpregnirani vzorci so po 18 dneh poizkusa dosegli vlažnost 104,5 %. Najvišjo vlažnost (107,1 %) so dosegli vzorci impregnirani z vodnimi emulzijami montanskega voska (LGE 100). Najnižjo vlažnost (77,9 %) smo opazili pri vzorcih impregniranih s pripravkom iz vodne emulzije oksidirane polietilenskega voska (We6 50).



Slika 15: Vpliv impregnacije na navlaževanje smrekovih vzorcev namočenih v vodi

Vsi vzorci so se prve štiri ure navlaževali zelo enakomerno (skoraj linearno). Hidrofobni vpliv zaradi impregnacije z voski je bil v prvih štirih urah zelo neizrazit. Opazili smo, da imajo neimpregnirani vzorci celo nižjo vlažnost kot impregnirani. Kontrolni vzorci so po štirih urah namakanja dosegli najnižjo vlažnost (15,1 %), najvišjo pa so dosegli vzorci impregnirani z voskom We1+B 25, ki so bili skoraj še enkrat bolj vlažni kot kontrolni vzorci (26,7 %).

Kontrolni vzorci imajo praviloma prve 3 dni nižjo vlažnost od impregniranih vzorcev, nakar se 4. dan pokaže vpliv impregnacije z vodnimi emulzijami. Tako imajo nižjo

vlačnost od kontrole vzorci impregnirani z emulzijami We6 50 in We6 25. Sedmi dan imajo višjo vlažnost od kontrolnih vzorcev samo še vzorci impregnirani z voski LGE 100. Podobne rezultate opazimo vse do konca poizkusa, ki se konča po 18. dneh namakanja. Razlike v vlažnostih so razvidne iz preglednice 9.

Preglednica 9: Razlike vlažnosti kontrolnih in impregniranih vzorcev

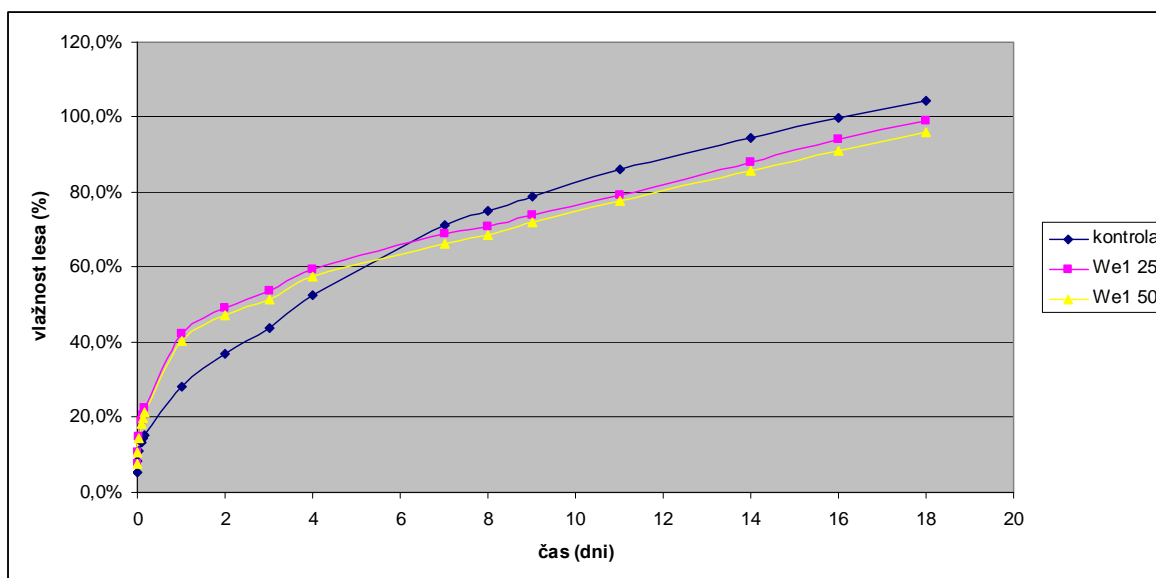
ČAS IZPOSTAVITVE	VLAŽNOST KONTROLNIH VZORCEV	IMPREGNACIJSKO SREDSTVO IN NAJVIŠJA VLAŽNOST	IMPREGNACIJSKO SREDSTVO IN NAJNIŽJA VLAŽNOST
1 min	5,4 %	We1+B 25 8,7 %	kontrolni vzorci 5,4 %
1 h	11 %	We1+B 25 18 %	kontrolni vzorci 11 %
1 dan	28,1 %	We1+B 25 45,9 %	kontrolni vzorci 28,1 %
3 dni	43,8 %	We1+B 25 55,1 %	kontrolni vzorci 43,8 %
4 dni	52,6 %	LGE 100 60,8 %	We6 50 51 %
7 dni	71,1 %	LGE 100 78 %	We6 50 56,6 %
18 dni	104,5 %	LGE 100 107,1 %	We6 50 77,9 %

Na difuzijo vlage v lesu vplivajo različni dejavniki: vlažnost lesa, temperatura in čas trajanja difuzije. To so dejavniki, ki jih lahko kontroliramo. Poleg njih pa imajo vpliv tudi nekontrolirani dejavniki, ki so v tesni zvezi z anatomskimi, fizikalnimi in kemičnimi karakteristikami lesa (Ra in sod., 2002).

V nadaljevanju je prikazano, kako je posamezen tip impregnacije vplival na navlaževanje impregniranega lesa. Podatke smo ponovno prikazali posamično, saj bi bili drugače na enem grafikonu nepregledni.

5.3.1 Navlaževanje vzorcev impregniranih s poliuretanskim voskom We1 med potapljanjem v vodi

Kontrolni vzorci so imeli prvih 7 dni namakanja v vodi nižjo vlažnost kot vzorci impregnirani z vodno emulzijo We1 25 in We1 50, po 7. dnevu pa imajo višjo vlažnost. Kontrolni vzorci so po 18 dneh namakanja dosegli lesno vlažnost 104,5 %, vzorci impregnirani z vodno emulzijo (We1 25) 98,9 % in vzorci (We1 50) 96 %. Vzorci We1 25 imajo skozi celotni 18-dnevni preizkus višjo vlažnost kot vzorci We1 50 (Slika 16). Podoben vpliv koncentracije emulzije na vlažnost lesa se je pokazal že pri vzorcih, ki smo jih uravnovešali pri 80 % relativni zračni vlažnosti (slika 10).

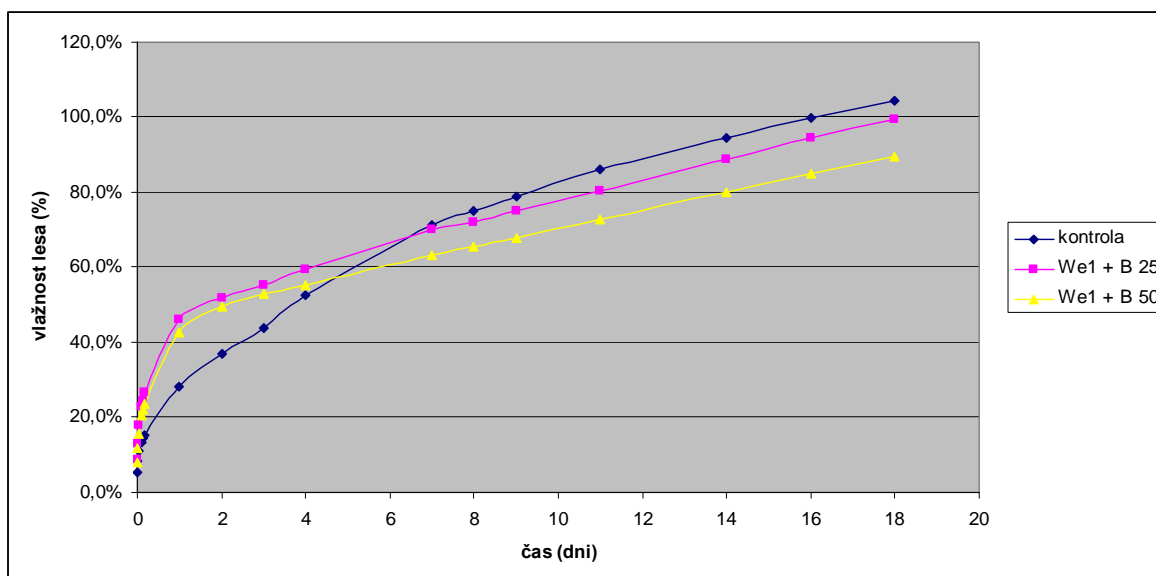


Slika 16: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih s polietilenskim voskom We1 namočenih v vodi (n = 10)

Naši rezultati so nekoliko drugačni od literaturnih podatkov (Peylo in Willeitner, 1995), ki kažejo, da imajo hidrofobna sredstva na začetku večji zaviralni učinek na navlaževanje, z daljšim časom pa se le-ta zmanjšuje. Očitno je izbrana emulzija voskov delovala drugače. Verjetno je zapolnila del lumnov celic lesa in tako fizično preprečila navlaževanje. Po drugo strani se naši rezultati ujemajo z nekaterimi drugimi eksperimentalnimi podatki. Preliminarni rezultati Lesarja (2009) namreč kažejo, da je površina lesa, prepojenega z vodnimi emulzijami polietilenskih voskov, celo hidrofilna in ne hidrofobna.

5.3.2 Navlaževanje vzorcev impregniranih s poliuretanskim voskom We1 z dodatkom borove kisline med potapljanjem v vodi

Podobno kot pri vzorcih impregniranih z vodnimi emulzijami We1 brez borovih učinkovin, so bile vlažnosti impregniranih vzorcev prvih 7 dni višje kot vlažnosti kontrolnih vzorcev, po 7. dneh pa se je razmerje obrnilo. Poleg tega imajo vzorci impregnirani z vodno emulzijo We1+B 25 skozi celoten poizkus višjo vlažnost kot vzorci, ki so bili impregnirani s primerljivim pripravkom višje koncentracije (We1+B 50). Kontrolni vzorci so po 18 dneh namakanja dosegli vlažnost 104,5 %, vzorci impregnirani z vodno emulzijo (We1+B 25) 99,4 % in vzorci (We1+B 50) 89,3 %.

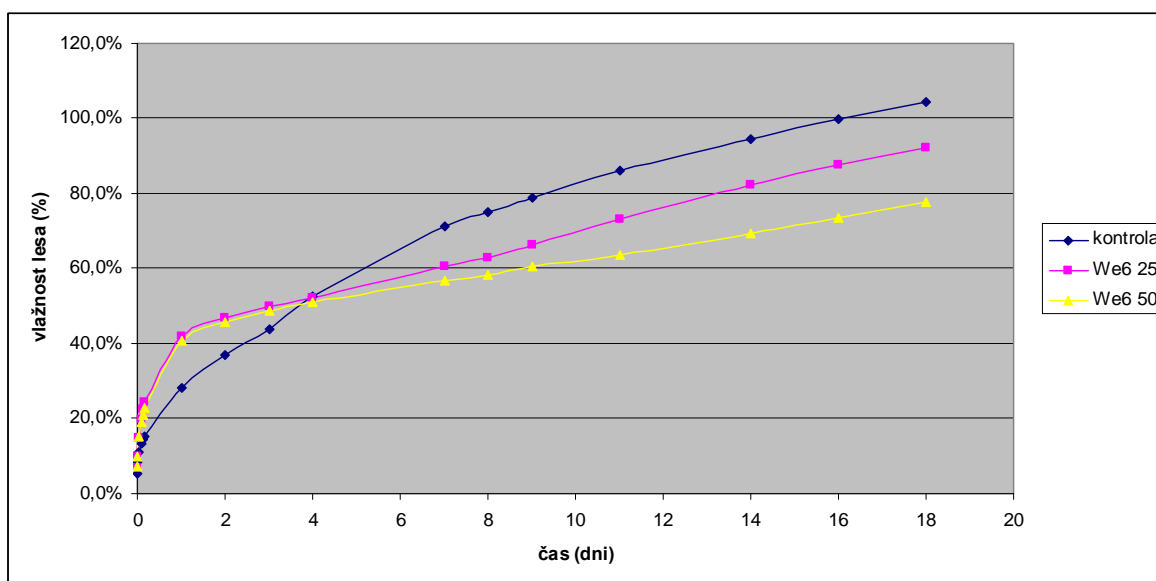


Slika 17: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih s polietilenskim voskom We1 ter 0,5 % raztopino borove kisline, namočenih v vodi (n = 10)

Dodatek bora pri vzorcih impregniranih z We1+B 25 ter vzorcev We1 25 nima vpliva na vlažnost le-teh, pri vzorcih višje koncentracije (We1+B 50 in We1 50) pa ima dodatek bora pozitiven učinek, saj imajo impregnirani vzorci celo nižjo končno lesno vlažnost kot vzorci prepojeni s primerljivim pripravkom brez borovih učinkovin (sliki 16 in 17).

5.3.3 Navlaževanje vzorcev impregniranih z oksidiranim poliuretanskim voskom We6 med potapljanjem v vodi

Kontrolni vzorci so imeli prvih 7 dni namakanja v vodi nižjo vlažnost kot vzorci impregnirani z vodno emulzijo We6 25 in We6 50. Podobno kot pri vzorcih impregniranih z vodno emulzijo We1, se je po 7 dneh namakanja razmerje obrnilo. Tako so imeli po 18 dneh namakanja v vodi kontrolni vzorci vlažnost 104,5 %, vzorci impregnirani z vodno emulzijo (We6 25) 92,3 % in vzorci (We6 50) 77,9 %. Vzorci (We6 25) in (We6 50) se prvih 7 dni zelo enakomerno navlažujejo (slika 18), po 7. dnevu pa pride do izraza koncentracija emulzije in vlažnost lesa prepojena z bolj koncentriranimi emulzijami je nižja.

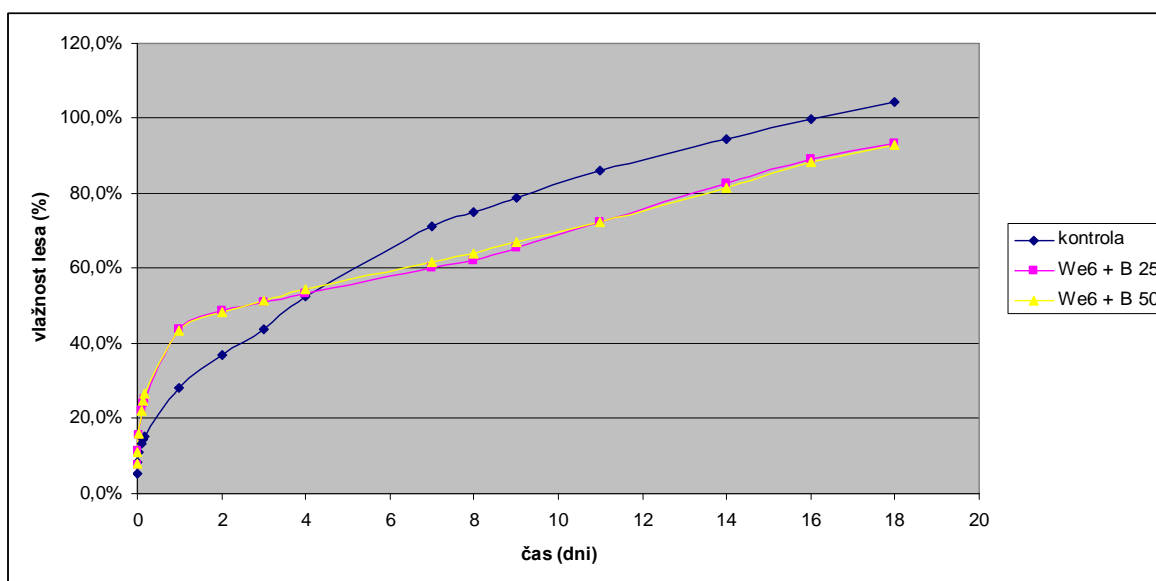


Slika 18: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih z oksidiranim polietilenskim voskom We6, namočenih v vodi (n = 10)

Razlog za končno nižjo vlažnost impregniranega lesa je verjetno tudi fizikalne narave. Utrjena emulzija in borova kislina sta vsaj delno zapolnili vrzeli v celični steni in lumnih celic ter na ta način zmanjšali prostor prosti in vezani vodi.

5.3.4 Navlaževanje vzorcev impregniranih z oksidiranim poliuretanskim voskom We6 z dodatkom borove kisline med potapljanjem v vodi

Podobno kot smo opazili pri ostali impregniranih vzorcih, je bilo tudi pri vzorcih impregniranih z vodno emulzijo We6+B, vlažnost impregniranega lesa prvih sedem dni višja kot vlažnost kontrolnih vzorcev, kasneje pa je vlažnost neimpregniranega lesa prekašala vlažnost impregnirane smrekovine. Kontrolni vzorci so po 18 dneh dosegli lesno vlažnost 104,5 %, vzorci impregnirani z vodno emulzijo We6+B 25 93,2 % in vzorci prepojeni s pripravkom We6+B 50 93,1 %. Vzorci (We6+B 25) in (We6+B 50) se skozi celotni preizkus zelo enakomerno navlažujejo (slika 19), pri tem nismo opazili značilnega vpliva koncentracije vodnih emulzij na vlažnost lesa.

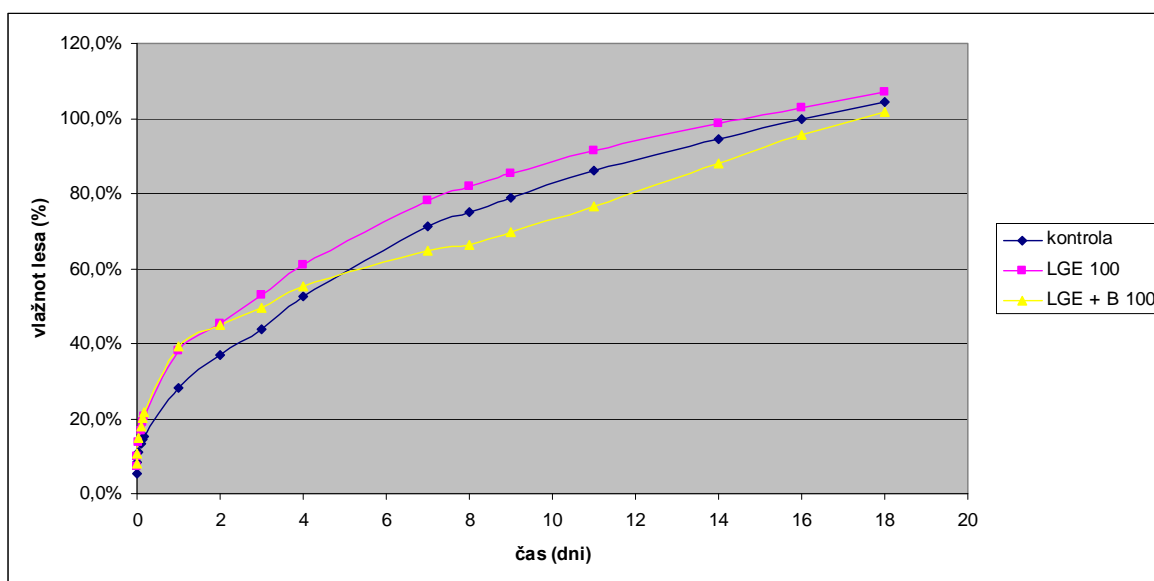


Slika 19: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev ter vzorcev impregniranih z oksidiranim polietilenskim voskom We6 ter 0,5 % raztopino borove kisline, namočenih v vodi (n = 10)

Dodatek bora pri vzorcih impregniranih z emulzijo We6+B 25 nima vpliva na vlažnost le-teh. Pri vzorcih zaščitenih z višjo koncentracijo emulzije (We6+B 50) pa dodatek bora negativno vpliva na vlažnost, saj imajo vzorci prepojeni z emulzijo, ki smo ji dodali borovo kislino višjo vlažnost kot vzorci prepojeni s primerljivo emulzijo brez dodatka borovih (sliki 18 in 19).

5.3.5 Navlaževanje vzorcev impregniranih z montanskim voskom LGE z in brez dodatka borove kisline med potapljanjem v vodi

Impregnacija z vodno emulzijo montanskega voska je imela nekoliko drugačen vpliv kot ostale emulzije voskov. Vlažnosti vzorcev impregniranih z emulzijo LGE 100 so bile ves čas višje kot vlažnosti kontrolnih vzorcev. Po drugi strani pa so se vlažnosti lesa prepojenega z emulzijo LGE+B 100 na potapljanje v vodi odzivale primerljivo kot vlažnosti ostalih impregniranih vzorcev. Prvi teden so bile vlažnosti kontrolnih vzorcev nižje od vlažnosti impregniranega lesa, po enem tednu pa se je razmerje obrnilo. Zanimivo je, da so imeli vzorci prepojeni z emulzijo LGE z dodatkom borove kisline nižjo vlažnost kot vzorci impregnirani z emulzijo LGE brez nje (slika 20).



Slika 20: Rezultati navlaževanja kontrolnih smrekovih vzorcev, vzorcev impregniranih z montanskim voskom LGE ter LGE z dodatkom 0,5 % borove kisline, namočenih v vodi (n = 10)

Verjetno je glavni vzrok za to razliko fizikalne narave. Borova kislina je fizično zasedla volumen, kar se odraža v nižjih vlažnostih. Po 18 dneh namakanja smrekovega lesa v destilirani vodi so kontrolni vzorci dosegli lesno vlažnost 104,5 %, vzorci impregnirani z vodno emulzijo (LGE 100) 107,1 % in vzorci prepojeni z emulzijo (LGE+B 100) 101,7 %. Vzrok za relativno slabo učinkovitost emulzije LGE se verjetno skriva tudi v relativno

nizkem deležu voskov v emulziji. Le-ta je bil med vsemi uporabljenimi emulzijami najnižji.

5.4 SORPCIJSKE LASTNOSTI LESA IMPREGNIRANEGA Z VODNIMI EMULZIJAMI POLIETILENSKEGA VOSKA

5.4.1 Navzem zaščitnih pripravkov pri vzorcih za določanje sorpcijskih krivulj

Vzorci so med impregnacijo vpili v povprečju 691 kg/m^3 zaščitnega pripravka. Ta rezultat je pričakovan, saj je bila dimenzija vzorcev tako majhna (dimenzija vzorcev $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}$), da je raztopina zlahka prepojila celoten lesni vzorec. Razlika v mokrem navzemu med posameznimi vzorci impregniranimi z različnimi pripravki in koncentracijami je bila minimalna. Razlike so se pokazale šele v suhem navzemu.

Suhi navzem je bil odvisen od zaščitnega pripravka in njegove koncentracije in je s koncentracijo naraščal (preglednica 10). Najmanjši navzem so imeli vzorci impregnirani z We1 25 (27 kg/m^3 zaščitnega pripravka), največ pa vzorci impregnirani z We6+B 50 ($87,4 \text{ kg/m}^3$ zaščitnega pripravka). Relativno velik navzem je bil pričakovan zaradi manjših vzorcev in velike specifične površine. Iz preglednice 10 je tako razvidno, da suha snov vzorcem impregniranim s polietilenskim voskom We1 ter oksidiranim polietilenskim voskom We6 z naraščajočo koncentracijo emulzije narašča. Dodatek borove kisline še dodatno povečal suhi navzem.

Preglednica 10: Razlike med navzemi in med vzorci impregniranimi z različnimi pripravki in koncentracijami

VOSKI	Oznaka vzorcev – navlaževanje	Mokri navzem (povprečje) kg/m³	Suhi navzem (povprečje) kg/m³
We1 50	1–11	690	81,7
We1 25	11–20	704	27,2
We1+B 25	21–30	710	34,3
We1+B 50	31–40	680	86
We6+B 25	41–50	678	38,2
We6+B 50	51–60	690	87,4
We6 25	61–70	697	28
We6 50	71–80	685	82,7
LGE+B 100	81–90	677	32,1
LGE 100	91–100	700	36,7

5.4.2 Ravnovesne vlažnosti vzorcev

Na ravnovesno vlažnost impregniranega lesa vpliva vrsta zaščitnega sredstva, kar je razvidno iz preglednice 11.

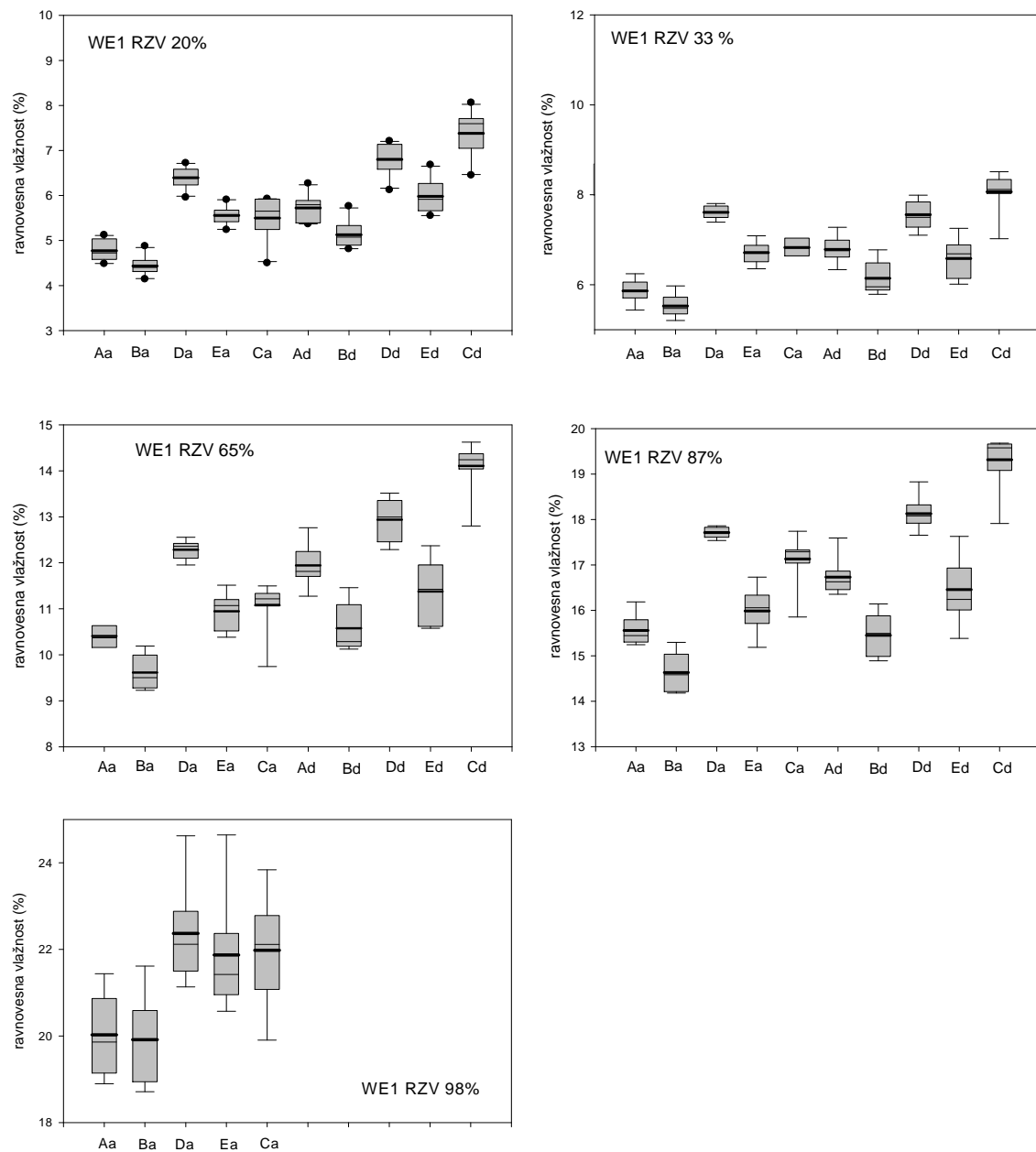
Preglednica 11: Povprečne ravnovesne vlažnosti (u_r) smrekovine impregnirane z We1 50, We1 25, We1+B 25, We1+B 50, We6+B 25, We6+B 50, We6 25, We6 50, LGE+B 100 in LGE 100 določene pri posameznih zračnih vlažnostih v procesu adsorpcije (A) in desorpcije (D)

VOSKI	relativna zračna vlažnost (%)				
	20	33	65	87	98
ravnovesna vlažnost vzorcev (%)					
ADSORPCIJA					
We1 50	4,44	5,52	9,63	14,68	20,07
We1 25	4,77	5,85	10,86	15,57	19,99
We1+B 25	6,39	7,56	12,23	17,65	22,3
We1+B 50	5,56	6,67	10,88	15,94	22
We6+B 25	6,33	7,55	12,19	17,76	19,77
We6+B 50	5,83	6,91	11,26	16,44	22,47
We6 25	4,83	5,96	10,31	15,67	20,58
We6 50	4,49	5,47	9,62	14,62	20,23
LGE+B 100	7,13	8,18	12,92	18,16	23,64
LGE 100	5,29	6,22	10,72	15,66	20,82
kontrola	5,5	6,57	10,97	17,04	21,85
DESORPCIJA					
We1 50	5,13	6,14	10,62	15,53	20,07
We1 25	5,73	6,8	11,98	16,75	19,99
We1+B 25	6,8	7,51	12,85	18,08	22,3
We1+B 50	5,98	6,54	11,3	16,4	22
We6+B 25	6,76	7,58	13,04	18,28	19,77
We6+B 50	6,03	6,78	11,65	16,79	22,47
We6 25	5,94	6,72	11,73	17,31	20,58
We6 50	5,34	6,08	10,81	15,55	20,23
LGE+B 100	7,33	8,25	13,86	19,10	23,64
LGE 100	6,36	7,18	12,28	17,20	20,82
kontrola	7,38	7,98	14	19,22	21,85

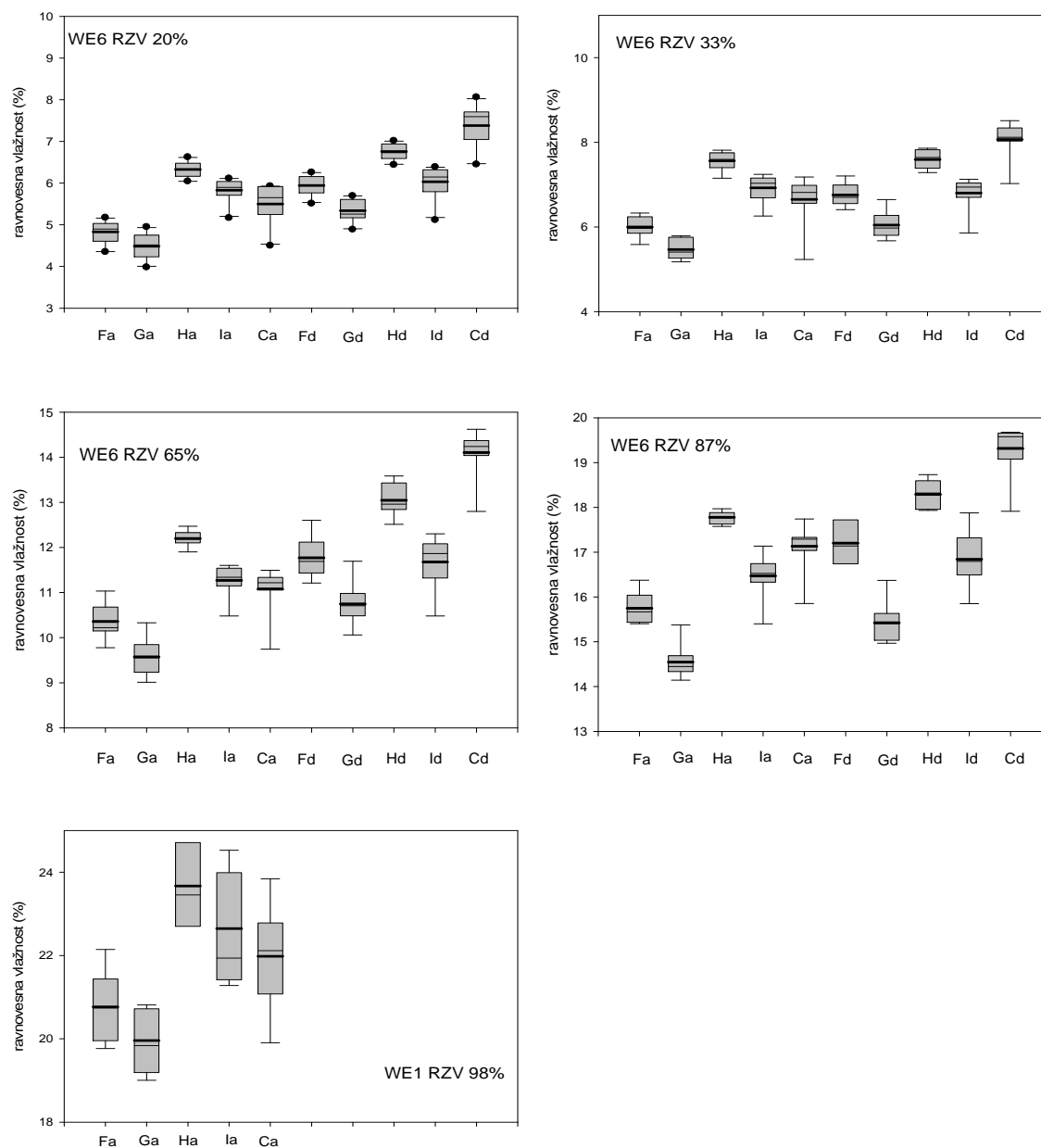
Povprečne ravnovesne vlažnosti za vsa sredstva nakazujejo značilno sigmoidno obliko sorpcijske krivulje z neskladjem med sušenjem in navlaževanjem (histereza) (slike 21, 22 in 23). Vzrokov za neskladje med ravnovesno vlažnostjo, dobljeno v procesu adsorpcije in desorpcije, je več (npr. potrebni čas uravnovešanja, energijske izgube zaradi plastičnih preoblikovanj, večji kot omočitve pri adsorpciji kot pri desorpciji, tvorjenje vodikovih vezi, napetostna stanja) (Gorišek, 1994). Manjšo razliko povprečne ravnovesne vlažnosti med A/D imajo vzorci, ki so impregnirani z dodatkom bora (We1+B 25, We1+B 50, We6+B 25, We6+B 50 in LGE+B 100). V procesu adsorpcije imajo vzorci impregnirani z dodatkom bora višjo ravnovesno vlažnost od kontrolnih vzorcev, medtem ko imajo v procesu desorpcije kontrolni vzorci skozi celotni cikel najvišjo ravnovesno vlažnost.

Iz slike 21 je lepo razvidno, da imajo vzorci We1+B 25 v procesu adsorpcije najvišjo povprečno ravnovesno vlažnost, prav tako pa tudi mediano (tanjša črta v kvartilu). V procesu desorpcije pa imajo kontrolni vzorci najvišjo povprečno vlažnost in mediano. V procesu desorpcije imajo vzorci We1+B 50 nižjo povprečno vlažnost od We1 25. Vlažnosti vzorcev v procesu adsorpcije pri 98 % relativni zračni vlažnosti imajo največje odstopanje od povprečne ravnovesne vlažnosti (slika 21). Pri vzorcih impregniranih z We6 je vlažnost zelo primerljiva z vzorci We1 (slika 22 in 21).

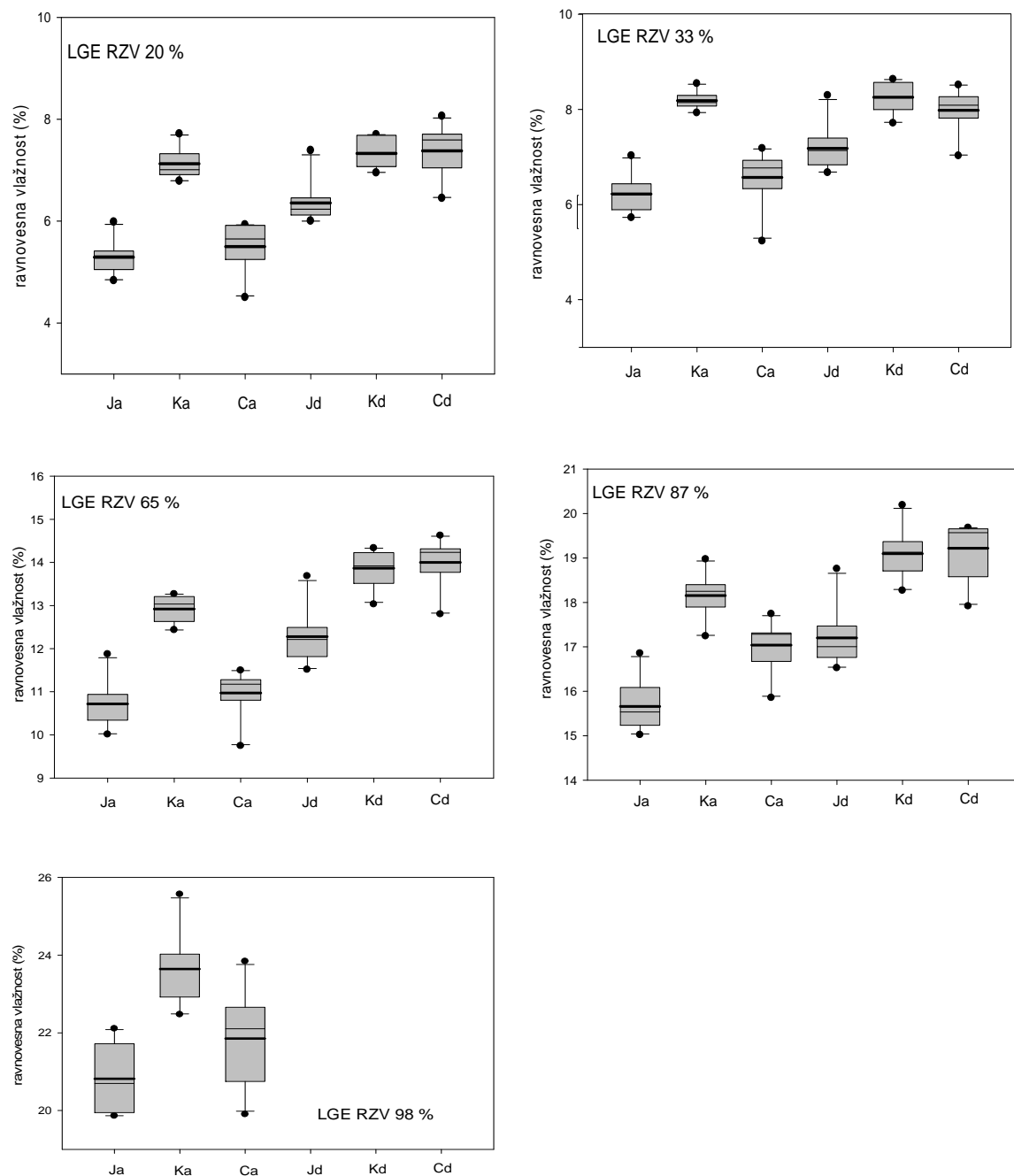
Iz slike 23 je lepo razvidno, da imajo vzorci LGE+B višje ravnovesne vlažnosti od LGE 100 in kontrolnih vzorcev. V procesu desorpcije pa imajo najvišjo ravnovesno vlažnost kontrolni vzorci razen pri 33 % relativni zračni vlažnosti. Iz preglednice 11 je razvidno, da so te razlike minimalne, če pa pogledamo mediano (slika 23), pa vidimo, da so razlike v vlažnosti nekoliko večje.



Slika 21: Primerjava ravnovesnih vlažnosti doseženih pri petih relativnih zračnih vlažnostih v procesu adsorpcije (a) in v procesu desorpcije (d) na vzorcih impregniranih z We1 25 (A), We1 50 (B), We1+B 25 (D), We1+B 50 (E) ter kontrolnih vzorcih (C).



Slika 22: Primerjava ravnovesnih vlažnosti doseženih pri petih relativnih zračnih vlažnostih v procesu adsorpcije (a) in v procesu desorpcije (d) na vzorcih impregniranih z We6 25 (F), We6 50 (G), We6+B 25 (H), We6+B 50 (I) ter kontrolnih vzorcih (C).



Slika 23: Primerjava ravnovesnih vlažnosti doseženih pri petih relativnih zračnih vlažnostih v procesu adsorpcije (a) in v procesu desorpcije (d) na vzorcih impregniranih z LGE 100 (J), LGE+B 100 (K) ter kontrolnih vzorcih (C).

6 SKLEP

Na podlagi poizkusa, kjer smo vzorce iz smrekovine dimenzij 15 mm × 25 mm × 50 mm impregnirali z vodnimi emulzijami polietilenskih voskov, oksidiranih polietilenskih voskov ali z montanskih voskov, ki smo jim dodali borovo kislino, smo ugotovili, da so vzorci med impregnacijo vpili v povprečju 147 kg/m³ zaščitnega pripravka, suhi navzem pa je bil v povprečju 6,1 kg/m³. Doseženi navzemi so relativno nizki. Razlogi za tako nizke navzeme tičijo v zelo slabi impregnabilnosti smrekovine, zatesnitvi aksialnih površin pred impregnacijo ter v relativno velikih delcih emulzije, ki zaradi tega težje prodrejo v slabo impregnabilen les.

Zanimalo nas je, kakšna je razlika v vlažnosti med impregniranimi in neimpregniranimi vzorci. Hipotezo, da bodo ravnovesne vlažnosti lesa, impregniranega z vodnimi emulzijami voskov, nižje od ravnovesnih vlažnosti neimpregniranega lesa, lahko delno zavrremo, saj imajo skozi celoten preizkus navlaževanja smrekovih vzorcev na zraku (RZV = 80 %) najnižjo vlažnost ravno neimpregnirani vzorci. Ugotovili smo, da so vlažnosti vzorcev v komori pri 80 % relativni zračni vlažnosti po 18-dnevnem poizkusu dosegle vrednosti med 17,7 % in 19 %. Proti pričakovanju so imeli najnižjo vlažnost kontrolni neimpregnirani vzorci, kar kaže na to, da vodna emulzija polietilenskega voska ni preprečila navlaževanja lesa. Najvišjo vlažnost so dosegli vzorci impregnirani s polietilenskim voskom 25 % koncentracije in z dodatkom borove kisline oziroma vzorci impregnirani z montanskim voskom 100 % koncentracije z dodatkom borove kisline. Razlogov zato je več. Prvi razlog je relativno nizek navzem zaščitnih pripravkov med postopkom impregnacije. Nadalje domnevamo, da je najverjetneje vosek v celicah omejeval krčenje lesa, zaradi česar je lesna struktura ostala bolj odprta in je bila potrebna energija za vezavo vode manjša, kar se kaže v višjih vlažnostih impregniranega lesa. Pri vzorcih impregniranih z emulzijami z dodano borovo kislino, se je izkazalo, da dodatek borove kisline še dodatno poslabša sorpcijske lastnosti lesa. Temu je vzrok higroskopičnost borove kisline. Na vrzelih na kristalih in kapilarah, ki so nastala med posameznimi kristali borove kisline, nastala nova sorpcijska mesta, kjer pri višjih ravnovesnih vlažnostih lahko kondezira voda (Mangel, 2000).

Nadalje nas je zanimala vlažnost vzorcev, namočenih v vodi. Vlažnosti vzorcev v odvisnosti od časa namakanja v vodi so po 18-dnevnem poizkusu dosegli vrednosti med 77,9 % in 107,1 %. Najnižjo vlažnost so dosegli vzorci impregnirani z oksidiranim polietilenskim voskom 50 % koncentracije, najvišjo vlažnost pa so dosegli vzorci impregnirani z montana voskom 100 % koncentracije. Vlažnost kontrolnih vzorcev, po 18-dnevnem poizkusu, je bila 104,5 %. Na začetku postavljeno hipotezo, da bo impregnacija z vodnimi emulzijami voskov upočasnila prodiranje vode v z voski prepojen les, lahko le delno sprejmemo, saj se je izkazalo, da v prvem tednu vodne emulzije ne upočasnijo prodiranja vode, pri daljšem izpostavljanju pa je učinek impregnacije uspešen. Naši rezultati so nekoliko v nasprotju z literaturnimi podatki (Peylo in Willeitner, 1995), ki pravijo, da imajo hidrofobna sredstva na začetku večji zaviralni učinek na navlaževanje, ki pa se z daljšim časom zmanjšuje. Očitno je izbrana emulzija voskov delovala drugače. Verjetno je zapolnila del lumnov celic lesa in tako fizično preprečila navlaževanje. Utrjena emulzija in borova kislina sta vsaj delno zapolnili vrzeli v celični steni in lumnih celic ter na ta način zmanjšali prostor prosti in vezani vodi.

V poizkusu za določanje sorpcije smo uporabili manjše vzorce dimenzij 20 mm × 20 mm × 10 mm, ki so bili impregnirani enako kot večji vzorci. V povprečju so vpili 691 kg/m³ zaščitnega pripravka, suhi navzem pa je bil 58,2 kg/m³. Ta rezultat je pričakovan, saj je bila dimenzija vzorcev tako majhna, da je raztopina zlahka prepojila celoten lesni vzorec. Razlika v mokrem navzemu med posameznimi vzorci impregniranimi z različnimi pripravki in koncentracijami je bila minimalna. Razlike so se pokazale šele v suhem navzemu.

Povprečne ravnovesne vlažnosti za vsa sredstva nakazujejo značilno sigmoidno obliko sorpcijske krivulje z neskladjem med sušenjem in navlaževanjem (histereza). Vzrokov za neskladje med ravnovesno vlažnostjo, dobljeno v procesu adsorpcije in desorpcije je več (npr. potrebni čas uravnovešanja, energijske izgube zaradi plastičnih preoblikovanj, večji kot omočitve pri adsorpciji kot pri desorpciji, tvorjenje vodikovih vezi, napetostna stanja). Manjšo razliko povprečne ravnovesne vlažnosti med A/D imajo vzorci, ki so impregnirani z dodatkom bora. Verjetno so na vrzelih na kristalih in kapilarah, ki so nastale med

posameznimi kristali borove kisline, nastala nova sorpcijska mesta, na katere se je v procesu adsorpcije vezala voda, za oddajo le-te v procesu desorpcije pa ni bilo potrebne veliko energije.

7 POVZETEK

Da lesu izboljšamo odpornost, uporabljamo različna zaščitna sredstva, med katerimi prevladujejo polietilenski voski. V pričujoči diplomski nalogi nas je zanimalo, ali impregnacija lesa z vodnimi emulzijami polietilenskih voskov izboljša sorpcijske lastnosti lesa. Smrekove vzorce smo impregnirali z različno koncentriranimi vodnimi emulzijami polietilenskega in oksidirane polietilenskega voska (BASF, Nemčija) ter s kombinacijo vodne emulzije voska in borove kisline, ki spada med manj škodljive biocide.

Z uravnovešanjem vzorcev pri 20 %, 33,3 %, 65 %, 88 %, 98 % vlažnostih smo ugotovili, da na ravnovesne vlažnosti vpliva vrsta zaščitnega sredstva, čeprav povprečne ravnovesne vlažnosti za vsa sredstva nakazujejo značilno sigmoidno obliko sorpcijske krivulje z neskladjem med sušenjem in navlaževanjem. Najnižjo vlažnost so dosegli kontrolni vzorci, najvišjo pa vzorci impregnirani z vodno emulzijo polietilenskega ter montanskega voska, kar kaže na to, da vodna emulzija ni preprečila navlaževanja lesa. Na njegovo navlaževanje pa vpliva koncentracija voska. Vzorci prepojeni z nižjo koncentracijo voska so imeli višjo lesno vlažnost. Dodatek borove kisline je sorpcijske lastnosti še dodatno poslabšal.

Vpliv impregnacij z vodnimi emulzijami voskov na vložnost smrekovine pri namakanju v vodo se odraža le v kolikor so vzorci dlje časa namočeni v vodo, v prvem obdobju pa voski na navlaževanje vplivajo zelo negativno. Na vlažnost lesa, namočenega v vodi, vpliva tudi koncentracija emulzije in prisotnost borovih učinkovin.

8 LITERATURA

1. 1998/8/EC. Biocidal Products Directive 1998/8/EC of 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market. Official Journal of the European Communities, L 123: 1-63.
2. Benko R., Kervina-Hamović L., Gruden M. 1987. Patologija lesa. Lesna fitopatologija. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 2-98.
3. ChemCor 2008. About wax.
<http://www.chemcor.net/wax%20types,vegetable%20wax.htm> (05.05.2009)
4. Dickinson D. J., Murphy R. J. 1989. British Wood Preservers Association Annual Convention, Paper 6
5. Fajfer S. 2007. REACH – nov izziv za lesno industrijo. Univerza v Ljubljani, Društvo inženirjev in tehnikov Slovenije.
http://www.sgltp.net/doc/sgltp_fajfar_poh_07.pdf (10.05.2009)
6. Findlay W. 1956. The toxicity of borax to wood - rotting fungi. Timber Technology and Machine Woodworking, 61: 275-276.
7. Gorišek Ž. 1994. Sušenje lesa. Ljubljana, Lesarska založba, Zveza društev inženirjev in tehnikov lesarstva Slovenije: 235 str.
8. Gorše M. 2005. Vpliv alkilamonijevega klorida na vezavo in učinkovitost bakrovih pripravkov. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 57 str.

9. Green III. F., Highley T. L. 1997. Mechanism of brown-rot decay: Paradigm or paradox. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 39, 3: 113-124.
10. Hafner B. 2009. Vpliv klimatskih pogojev na vlažnost lesa impregniranega z različnimi vodnimi emulzijami voskov. Neobjavljeno gradivo
11. Heinrichs F. L. 2003. Montan wax. V: *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*, Vol. 39, 3. izdaja (Ur.), Bohnet M. Wiley-VCH, Weinheim: 154-159
12. Hill C. A. S. 2006. *Wood modification: Chemical, Thermal and Other processes*. Chichester, Wiley & Sons: 239 str.
13. Hughes A. S. 1999. Studies on the fixatin mechanism, distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. thesis. London, Imperial College of Science, Tehnology and Medicine: 313 str.
14. Humar M. 2004. Zaščita lesa danes - jutri. *Les*, 56: 184-189.
15. Humar M. 2006. Sorpcijske lastnosti lesa zaščitene s pripravki na osnovi bakra in etanolamina. *Les*, 58: 348-352
16. Humar M. 2008. Odločilno je, čemu služi les. *Delo in dom*, 13. avgust 2008: 25-29
17. Jecl B. 2005. Fiksacija pripravka na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline in bora v impregniranem lesu. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 42 str.
18. Jonge I. J. 1987. The efficacy of boon preparations. *International Research Group for Wood Preservation. IRG/WP 3400*: 7 str.

19. Kervina-Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, BF - Oddelek za lesarstvo: 126 str.
20. Kregar R. 1956. Površinska obdelava lesa: Naš les. II. Knjiga. Ljubljana Kmečka knjiga: 298 str.
21. Leach N. J. 1993. Modern wood finishing techniques. Hartford, S. Davis: 235 str.
22. Leiße B. 1996. Holz natürlich schützen. Heidelberg, C. F. Müller Verlag: 153 str.
23. Lesar B. 2009. Kontaktni kot lesa impregniranega z vodnimi emulzijami voskov, neobjavljeni rezultati.
24. Lesar B., Humar M. 2007. Borove spojine za zaščito lesa I. del: Zgodovina in toksične lastnosti. Les, 59: 7-8
25. Lesar B., Humar M., Oven P. 2008. Dejavniki naravne odpornosti lesa in njegova trajnost. Les, 60, 11/12: 408 – 414.
26. Lesar B., Pohleven F., Humar M. 2009. Potential of water wax emulsions for improvement of wood performance. European Conference on Wood Modification, Stockholm. In press.
27. Lesar B., Zupančič M., Humar M. 2008. Mikroskopska analiza lesa impregniranega z vodno emulzijo montana voska. Les, 60, 9: 320-326
28. Lloyd J. D., 1998. Borates and their biological applications. International Research Group for Wood Preservation. IRG/WP 30178: 26 str.

29. Mangel A. 2000. Identifying physical and chemical phenomena with gravimetric water sorption analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 62: 529-537.
30. Matthies L. 2001. Natural montan wax and its raffinates. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103: 239-248.
31. Melanšek Ž. 2008. Sorpcijske lastnosti lesa impregniranega z vodno emulzijo montanskega voska in borove kisline. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 73 str.
32. Mihevc V., Tišler V., Krajnc A. 1994. Odpornost voskanih površin na reagente in toploto. *Les* 46, 1/2: 10-13.
33. Morrell J., Freitag C. 1995. Effect of wood moisture content on diffusion of boron-based biocides through Douglasfir and western hemlock lumber. *Forest Products Journal*, 45 (3): 51-55.
34. Orsler R., Holland G. 1993. The rate of redistribution and loss of leachable preservatives under service conditions. International Research Group for Wood Preservation. IRG/WP 30026: 16 str.
35. Pečenko G. 1987. Zaščita lesa v praksi. Ljubljana, Zveza društva inženirjev in tehnikov gozdarstva in lesarstva Slovenije: 221 str.
36. Peylo A., Willeitner H. 1995. The problem of reducing Leachability of Boron by Water Repellents. *Holzforschung*, 49: 211-216.
37. Peylo A., Willeitner H. 1999. Five years leaching of Boron. International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 30195: 7 str.

38. Petrič M. 2000. Natural oils and waxes for surface protection of wood. V: International conference Ecological, biological and medical furniture - fact and misconceptions. Grbac I. (ur.). Zagreb, Šumarski fakultet: 39-45
39. Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci. Nova revija, 43, 3: 94-98.
40. Pohleven F., Tavzes Č. 2001. Drveni predmeti kulturne baštine – ugroženost i zaštita od gljiva. V: Preventivno konzerviranje i primarni konzervatorsko – restavratorski zahvati. Ludberg, 18-19 maj 2001. Zagreb, Hrvatski restavratorski zavod.
41. Ra J., Barnes H., Conners T. 2002. Predicting boron diffusion in wood from surface sorption. Forest Products Journal, 52 (10): 67-70.
42. Ramos A. M., Calderia Jorge F. Botelho C. 2006. Boron fixation in wood: studies of fixation mechanisms using model compounds and maritime pine, Holz als Roh und Werkstoff, 64: 445-450.
43. Richardson, A. B. 1978. Wood Preservation. The construction Press.
44. Skaar C. 1988. Wood Water relations. Berlin, Heilderberg, New York, Tokyo, Springer – Verlag: 283 str.
45. Smrdelj G. 2009. Fungicidne lastnosti lesa impregniranega z vodnimi emulzijami voskov. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 38 str
46. Tavzes Č. 2003. Proučevanje encimatskih in neencimatskih procesov razgradnje lessa. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 169 str.

47. Treu A., Luckers J., Militz H. 2004. Screening of modified linseed oils on their applicability in wood protection. International Research Group on Wood Preservation, IRG Document No: IRG/WP 04-30346: 17
48. Voh B. 2001. Izpiranje spojine borove kisline in etanolamina iz lesa, premazanega z lazurami. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo: 60 str.
49. Walker J. C. F., Butterfiel B. G., Haris J. M., Langrish T. A. G., Uprichard J. M. 1993. Primary wood Processing; Principles and practice, London, Chapman & Hall : 121-151.
50. Warth A. H. 1959. The chemistry and Technology of Waxes. Reinhold Publishing cooperation, New York (USA): 2 .
51. Weissenfeld P. 1988. Holzschutz ohne gift? Ökobuch, Staufen bei Freiburg, Germany.

ZAHVALA

Mentorju doc. dr. Mihi Humarju se iskreno zahvaljujem za strokovno vodenje ter številne nasvete.

Iskrena hvala tudi Boštjanu Lesarju za pomoč pri praktičnem delu.

Hvala Katjuši, ki je vsa ta leta verjela vame.