

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Janez ROT

**ODPORNOST LESA MODIFICIRANEGA S
SREDSTVOM MELDUR-DMES PROTI
GLIVAM MODRIVKAM**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2009

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Janez ROT

**ODPORNOST LESA MODIFICIRANEGA S SREDSTVOM
MELDUR-DMES PROTI
GLIVAM MODRIVKAM**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**RESISTANCE OF MELDUR-DMES MODIFIED WOOD
AGAINST BLUE STAIN FUNGI**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2009

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

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval prof. dr. Franca Pohlevna ter za recenzenta doc. dr. Miha Humarja

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.

Janez Rot

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*844.1
KG	les/modifikacija/Meldur-DMES/WPC/glive modrivke
AV	ROT, Janez
SA	POHLEVEN, Franc (mentor)/HUMAR, Miha (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2009
IN	ODPORNOST LESA MODIFICIRANEGA S SREDSTVOM MELDUR-DMES PROTI GLIVAM MODRIVKAM
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	XIII, 84 str., 11 pregl., 30 sl., 0 pril., 62 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	Izvedli smo modifikacijo lesa s sredstvom Meldur-DMES v kombinaciji s termično modifikacijo in preučili odpornost modificiranega lesa proti glivam modrivkam. Vzorce smo pripravili iz beljave bora (<i>Pinus sylvestris</i>) in beljave smreke (<i>Picea abies</i>) po standardu SIST EN 152. Modificirali smo jih v vakuumski komori pri različnih koncentracijah (5 % in 10 %) Meldurja, brez in s katalizatorjem. Modificirane vzorce smo pred izpostavitvijo glivam izprali po standardu SIST EN 84. Test smo izvedli z glivama, in sicer <i>Aureobasidium pullulans</i> in <i>Sclerophoma pithyophila</i> po standardu SIST EN 152. Po 6-tedenski izpostavitvi smo vzorcem vizualno določili pomodrelost površine. Ugotovili smo, da je pri višji koncentraciji modifikacijskega sredstva (10 % raztopina z dodatkom katalizatorja) in pri višji temperaturi (170 °C) dosežena višja stopnja odpornosti lesa proti glivam modrivkam. Izjema so vzorci beljave bora, modificirani pri temperaturi 170 °C, ki so brez kemične modifikacije dosegli popolno odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs

DC UDC 630*844.1

CX wood/modification/Meldur-DMES/WPC/blue stain fungi

AU ROT, Janez

AA POHLEVEN, Franc (supervisor)/HUMAR, Miha (reviwer)

PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34

PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology

PY 2009

TI RESISTANCE OF MELDUR-DMES MODIFIED WOOD AGAINST BLUE STAIN FUNGI

DT Graduation Thesis (Higher professional studies)

NO XIII, 84 p.,11 tab., 30 fig., 0 ann., 62 ref.

LA sl

AL sl/en

AB Modification of wood was carried out with Meldur-DMES in a combination with a thermal modification, so as the resistance of modified wood to blue fungi was analysed. The samples were prepared from the sapwood of a pine tree (*Pinus sylvestris*) and from the sapwood of a spruce (*Picea abies*) according to the SIST EN 152 standard. They were modified in a vacuum-chamber at different Meldur concentrations (5 % and 10 % solution) with and without a catalyst. The modified samples were washed out according to the SIST EN 84 standard before their exposal to fungi. The test was carried out according to the SIST EN 152 standard with 2 fungi, *Aureobasidium pullulans* and *Sclerophoma pithyophila*. After being exposed for 6 weeks, the portions of the surfaces turned blue were defined. It was found out that the higher level of resistance of wood to the blue fungi was achieved at a higher concentration of Meldur, 10 % solution with the addition of a catalyst and at higher temperature (170 °C). The exceptions are the samples of a spruce tree, modified at temperature of 170 °C, which achieved a complete resistance to the colouring with the blue fungi.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION.....	IV
KAZALO VSEBINE.....	V
KAZALO PREGLEDNIC.....	IX
KAZALO SLIK.....	X
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI.....	XIII
1 UVOD.....	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 GLIVE	2
2.1.1 Dejavniki razgradnje lesa	2
2.1.1.1 Abiotični dejavniki razkroja	3
2.1.1.2 Biotični dejavniki razkroja	3
2.1.1.3 Encimski razkroj lesa.....	4
2.2 GLIVE MODRIVKE.....	5
2.2.1 Dejavniki, ki vplivajo na razvoj in obstoj gliv modrivk.....	7
2.2.1.1 Temperatura.....	7
2.2.1.2 Vlaga.....	7
2.2.1.3 Kisik	7
2.2.1.4 Svetloba	7
2.2.1.5 pH	8
2.2.2 Gospodarski pomen.....	8
2.3 MODIFIKACIJA.....	8
2.3.1 Vrste modifikacij	9
2.3.1.1 Kemična modifikacija.....	9
2.3.1.2 Encimska modifikacija	9
2.3.1.3 Termična modifikacija.....	10

2.3.2	Parametri termične modifikacije	11
2.3.2.1	Drevesna vrsta	11
2.3.2.2	Temperatura.....	12
2.3.2.3	Čas modifikacije	13
2.3.3	Lastnosti termično modificiranega lesa	13
2.3.3.1	Izguba mase	13
2.3.3.2	Dimenzijska stabilnost.....	14
2.3.3.3	Mehanske lastnosti	16
2.3.3.3.1	Modul elastičnosti	17
2.3.3.4	Odpornost proti glivam in insektom.....	17
2.3.3.5	Vrednost pH.....	19
2.3.3.6	Barvne spremembe	19
2.3.4	Uporaba termično modificiranega lesa	20
2.3.4.1	Termično modificiran les kot material za izdelke	20
2.3.4.2	Uporaba	20
2.4	KEMIČNA MODIFIKACIJA	21
2.4.1	Tipi kemičnih reakcij	21
2.5	IMPREGNACIJSKA MODIFIKACIJA	22
2.6	DMDHEU	24
2.6.2	Parametri modifikacije lesa z DMDHEU	26
2.6.3	Katalizator.....	27
2.6.3.1	Borove spojine	27
2.6.4	Vpliv temperature na reakcije z DMDHEU	28
2.6.5	Čas poteka reakcij	28
2.6.6	Drevesna vrsta	28
2.6.6.1	Ekstraktivne snovi	29
2.6.7	Lastnosti DMDHEU modificiranega lesa	29
2.6.7.1	Odpornost proti glivam.....	29
2.6.7.2	Dimenzijska stabilnost.....	30
2.6.7.3	Mehanske lastnosti – modul elastičnosti	31
2.6.7.4	Ravnovesna lesna vlažnost in adsorpcija.....	31

2.6.7.5 Vpliv UV-svetlobe na nemodificiran les in z DMDHEU modificiran les...31

3 MATERIALI IN METODE..... 33

3.1 MATERIALI 33

3.1.1 Vzorci lesa 33

3.1.2 Reagent za modifikacijo lesa 33

3.1.3 Katalizator..... 34

3.1.4 Vakuumska tlačna komora..... 34

3.1.5 Testne glive..... 35

3.1.6 Kemikalije, potrebne za pripravo tekočega hranilnega gojišča..... 35

3.1.7 Premaz za zatesnitev čel vzorcev..... 35

3.2 METODE 36

3.2.1 Potek kemične modifikacije vzorcev 36

3.2.2 Priprava testnih vzorcev 37

3.2.3 Priprava vodne raztopine Meldurja 37

3.2.4 Priprava vodne raztopine katalizatorja 38

3.2.5 Kemična modifikacija vzorcev lesa s sredstvom Meldur..... 39

3.2.5.2 Navzem raztopine Meldur po kemični modifikaciji..... 41

3.2.6 Postopek utrjevanja kemično modificiranega lesa 41

3.2.7 Določanje spremembe mase zaradi vnosa reagenta 43

3.2.8 Izpiranje vzorcev po SIST EN 84 (1997) 44

3.2.9 Zaščita čel vzorcev 44

3.2.10 Določanje odpornosti proti glivam modrivkam..... 45

3.2.10.1 Priprava vzorcev 45

3.2.10.2 Priprava tekočega hranilnega gojišča 46

3.2.10.3 Priprava Kollejevih steklenic, vzorcev in pribora 47

3.2.10.4 Priprava suspenzije spor in okužba vzorcev..... 48

3.2.11 Ocenjevanje pomodrelosti po standardni metodi SIST EN 152-1 (1988) 50

4 REZULTATI IN RAZPRAVA..... 52

4.1 NAVZEM VZORCEV 52

4.2	SPREMEMBA MASE TERMIČNO IN KEMIČNO MODIFICIRANIH VZORCEV	54
4.3	BARVNA SPREMEMBA VZORCEV	60
4.4	OCENA POMODRELOSTI	62
4.4.1	Pomodorelost smrekovih vzorcev	63
4.4.2	Pomodorelost borovih vzorcev	68
4.4.3	Primerjava ocen pomodorelosti med vzorci iz lesa smreke in bora.....	74
5	SKLEPI	77
6	POVZETEK.....	78
7	VIRI	80
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Razkroj komponent olesenele celične stene z glivami (Hill, 2006)	4
Preglednica 2: Izguba mase termično modificiranega lesa glede na postopek termične modifikacije (Hill, 2006)	14
Preglednica 3: Evropski razredi izpostavitve lesa (SIST EN 335-2).....	18
Preglednica 4: Nekateri kemični in fizikalni lastnosti DMDHEU (Zydex, 2002)	25
Preglednica 5: Fizikalni in kemični lastnosti sredstva Meldur (Melamin, 2003)	33
Preglednica 6: Oznake vzorcev bora in smreke pri različnih koncentracijah raztopine Meldur za modifikacijo	40
Preglednica 7: Ocena pomodrelosti po standardu SIST EN 152-1 (1988).....	50
Preglednica 8: Povprečne vrednosti mokrega navzema reagenta v vzorce iz lesa smreke in bora v odvisnosti od koncentracije sredstva Meldur	52
Preglednica 9: Sprememba mase po kemični/termični modifikaciji vzorcev iz lesa smreke in bora v odvisnosti od koncentracije reagenta Meldur in temperature utrjevanja	57
Preglednica 10: Ocena pomodrelosti smrekovih vzorcev	68
Preglednica 11: Ocena pomodrelosti borovih vzorcev.....	74

KAZALO SLIK

Slika 1: Razporeditev modifikacijskega sredstva v celici oziroma celični steni (Hill, 2006)	23
Slika 2: Desno: kemična zgradba dimetiloldihidroksietilenurea (DMDHEU); Levo: derivat imidazol (Tomažič, 2006)	24
Slika 3: Reakcije dimetiloldihidroksietilenurea (DMDHEU) s hidroksilnimi skupinami (Vončina in sod., 2002)	25
Slika 4: Zamreženje polimerov celične stene z dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) (Hill, 2006)	25
Slika 5: Ravnotežne reakcije N-metilolnih skupin s hidroksilnimi skupinami celuloze, sproščanje formaldehida in reakcij z –NH skupinami (Petersen, 1985; Vončina in sod., 2002)	26
Slika 6: Laboratorijski sušilnik (levo). Eksikator in laboratorijska tehtnica (desno)	37
Slika 7: Borova kislina (levo). 4 % raztopina H ₃ BO ₃ (desno).....	38
Slika 8: Namestitev vzorcev za impregnacijo	39
Slika 9: Modificirani vzorci pred (levo) in po termični modifikaciji (desno)	42
Slika 10: Izpiranje modificiranih vzorcev smreke in bora	44
Slika 11: Zaščitena čela vzorcev smreke z EPOLOR premaznim sredstvom	45
Slika 12: Maltextract, citronska kislina, NaOH, raztopina HCl in raztopina NaOH.....	46
Slika 13: V laminariju (brezprašna komora) smo izvedli inkulacijo gojišča (levo) in glivna gojišča na stresalniku (desno).....	47
Slika 14: Avtoklava za sterilizacijo (desno). Pripravljene Kollejeve steklenice po avtoklaviranju (levo).....	48
Slika 15: Laminarij s potrebnim priborom za okužbo vzorcev. Kollejeve steklenice z vsebnostjo 15 mL suspenzije gliv modrivk in z vstavljenim vzorcem.....	49
Slika 16: Zložaj Kollejevih steklenic z vzorci v rastni komori (zgoraj).....	50
Slika 17: Vzorec izpostavljen sporam v Kollejevi steklenici (levo). Neočiščen vzorec hif po izpostavljenem šesttedenskem času v rastni komori (desno)	51
Slika 18: Kontrolni vzorci bora (levo). Modificirani vzorci bora (desno)	51
Slika 19: Mokri navzem vodnih raztopin v smrekove vzorce v odvisnosti od sestave reagenta.....	53

Slika 20: Mokri navzem vodnih raztopin v borove vzorce v odvisnosti od sestave reagenta.....	54
Slika 21: Sprememba mase vzorcev smreke v odvisnosti od koncentracije reagenta in temperature utrjevanja. Izjema so termično modificirani vzorci smreke pri temperaturi modifikacije 150 in 170 °C	59
Slika 22: WPC vzorcev bora v odvisnosti od koncentracije reagenta in temperature utrjevanja. Izjema so termično modificirani vzorci bora pri temperaturi modifikacije 150 in 170 °C	60
Slika 23: Kemično modificirani vzorci bora pri temperaturi modifikacije 150 °C. Meldur 5 % (zgoraj levo), Meldur 5 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj levo). Meldur 10 % (zgoraj sredina), Meldur 10 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj sredina). Termično modificirani vzorci bora pri temperaturi modifikacije 150 °C (desno).....	61
Slika 24: Kemično modificirani vzorci bora pri temperaturi modifikacije 170 °C. Meldur 5 % (zgoraj levo), Meldur 5 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj levo). Meldur 10 % (zgoraj sredina), Meldur 10 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj sredina). Termično modificirani vzorci bora pri temperaturi modifikacije 170 °C (desno).....	61
Slika 25: Kemično modificirani vzorci smreke pri temperaturi modifikacije 150 °C. Meldur 5 % (zgoraj levo), Meldur 5 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj levo). Meldur 10 % (zgoraj sredina), Meldur 10 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj sredina). Termično modificirani vzorci smreke pri temperaturi modifikacije 150 °C (desno).....	62
Slika 26: Kemično modificirani vzorci smreke pri temperaturi modifikacije 170 °C. Meldur 5 % (zgoraj levo), Meldur 5 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj levo). Meldur 10 % (zgoraj sredina), Meldur 10 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj sredina). Termično modificirani vzorci smreke pri temperaturi modifikacije 170 °C (desno).....	62
Slika 27: Pomodrelost vzorcev smrekovine, termično in kemično modificiranih s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri 150 in 170 °C ter pri sobnih pogojih	64

Slika 28: Pomodrelost vzorcev smrekovine, termično in kemično modificiranih z 10 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri 150 in 170 °C ter pri sobnih pogojih.....	66
Slika 29: Pomodrelost vzorcev borovine, termično in kemično modificiranih s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri 150 in 170 °C ter pri sobnih pogojih.....	70
Slika 30: Pomodrelost vzorcev borovine, termično in kemično modificiranih z 10 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri 150 in 170 °C ter pri sobnih pogojih.....	72

OKRAJŠEVANJE IN SIMBOLI

ASE	protikrčitvena učinkovitost
DMDHEU	1,3-bis(hidroksimetil)-4,5dihidroksi-2-imidazolidinon
H ₃ BO ₃	borova kislina
HCl	klorovodikova kislina
MEE	vodoodbojna učinkovitost
Meldur-DMES	komercialno ime zaščitnega pripravka na osnovi N- metilolnih spojin
MgCl ₂	magnezijev klorid
N-metilolne spojine	Meldur-DMES
NaOH	natrijev hidroksid
OH	hidroksilne skupine
WPC	sprememba mase zaradi vnosa reagenta in termičnega razkroja lesa
WPG	povečanje mase zaradi vnosa reagenta

1 UVOD

Les je organski material, ki je izpostavljen abiotičnim in biotičnim dejavnikom razkroja, zato ga je potrebno ščititi. Zaradi varovanja narave se vse bolj izpopolnjujejo in uvajajo postopki, ki povzročajo manjše tveganje za okolje in ljudi.

Termična in kemična modifikacija lesa predstavljata nov okolju prijazen način zaščite. Postopek je zasnovan tako, da se spremenijo osnovne strukture gradnikov celične stene (celuloza, hemiceluloza in lignin), kar vpliva na dimenzijsko stabilnost in odpornost proti škodljivcem. Z modifikacijo lesa dosežemo večjo odpornost proti abiotičnim in biotičnim dejavnikom razkroja.

Kot modifikacijsko sredstvo smo uporabili sredstvo na osnovi N-metilolnih spojin Meldur-DMES. Sredstvo se pridobiva iz vodotopne smole DMDHEU (1,3-bis(hidroksimetil)-4,5dihidroksi-2-imidazolidinon), ki se že vrsto let uporablja za zamreženje celuloze v bombažnih tkaninah.

S testiranjem smo preverili odpornost lesa, modificiranega z različnimi koncentracijami sredstva Meldur-DMES, in to z in brez dodatka katalizatorja, v kombinaciji s temperaturo na odpornost proti glivam modrivkam.

Preučili smo odpornost modificiranega lesa s sredstvom Meldur-DMES na odpornost proti glivam modrivkam. Zanimalo nas je, pri kateri koncentraciji sredstva Meldur v kombinaciji s temperaturo je dosežena najbolj učinkovita zaščita proti glivam modrivkam. Izvedli smo primerjavo med kemično modifikacijo in termično modifikacijo na odpornost postopka proti glivam modrivkam.

2 PREGLED OBJAV

2.1 GLIVE

Glive so večcelični evkarijoti, ki se preživljajo na račun živih organizmov, kot saprofiti (gniloživke) ali kot simbionti. Glive vsebujejo hitin v celični steni. Tvorijo nespolne in spolne spore. So enocelične in nitaste zgradbe, kjer zaporedje celic tvori hifo, ki je nitaste oblike. Celica vsebuje protoplazmo z jedrom in drugimi organeli (zgradba celice višje razvitih gliv), ki je ločena od drugih sosednih celic s prečnimi stenami ali septami. Septirane hife se pojavijo pri glivah, ki spadajo v razrede *Deuteromycotina*, *Basidiomycotina* in *Ascomycotina*.

Glive imajo pomembno vlogo v ekosistemih. Znanstveno so jih preiskovali v mikrobiološke, medicinske in biotehnološke namene. Glive se močno razlikujejo od rastlin in živali. Zato je leta 1969 Whittaker glive uvrstil v samostojno kraljestvo živih bitij.

Glive razvijajo dve funkcijsko različni stopnji. Prva je razvojna in zajema širjenje micelija in oskrbo z energijo, druga stopnja, kjer poteka tvorba reprodukcijskih struktur (spore), pa je razmnoževalna. Razvoj gliv bi lahko opisali po principu okužba, razvoj, reprodukcija in odmrtnost (Schmidt, 2006).

Spore kalijo pod primernimi pogoji (vlaga, temperatura, substrat). Okužba in naselitev na nov substrat se zgodita s sporami, lahko pa tudi z rizomorfi.

2.1.1 Dejavniki razgradnje lesa

Les kot organska snov zaradi delovanja abiotičnih in biotičnih dejavnikov razpada v anorgansko. Ti dejavniki imajo v naravi na splošno pozitivno vlogo, ker bi se brez njihovega delovanja organska snov kopičila in onemogočala rast rastlin, ki za svoj razvoj potrebujejo mineralne snovi.

Biotični dejavniki so za razkroj lesa pomembnejši in povzročajo hitrejši ter intenzivnejši razkroj. Med biotične dejavnike prištevamo bakterije, insekte, glive, morske škodljivce in človeka. V našem podnebnem pasu glive povzročajo bistveno več škode kot lesni insekti. Spremembe, ki jih povzročajo, so hitre tehnološke in mehanske spremembe. Spremembe so pogosto na začetku nevidne (potekajo v notranjosti), lokalizirane in postajajo s časom vse bolj

vidne. Razgradnja lesa poteka s sukcesijo organizmov (eni pripravijo pogoje za druge). Razkroj lesa zaradi lesnih škodljivcev je zapleten biološki proces zato je za učinkovito zaščito lesa potrebno nujno poznavanje posameznih lesnih škodljivcev ter bioloških in kemičnih spremembe, ki jih povzročajo.

2.1.1.1 Abiotični dejavniki razkroja

Abiotični dejavniki (UV-sončna svetloba, korozija, kemikalije, mehanske sile, vlaga, visoke in nizke temperature) delujejo mehansko, fizično in kemijsko. Vplivi teh dejavnikov se kažejo kot fotodegradacija, diskoloracija in izguba površinske integritete (razpoke, erozija, luščenje, mehurjenje, kredenje, kosmatost površine, barvne spremembe). Les pred abiotičnimi dejavniki zaščitimo s površinskimi premazi.

Površinski premazi so učinkoviti za kratkotrajno zaščito lesa pred glivami modrivkami. Sčasoma se zaradi vremenskih vplivov ali mehanskih poškodb na premazu pojavijo poškodbe (razpoke) in spore hitro prodrejo skozi v les, kjer imajo ugodne razmere za razvoj (lesna vlažnost nad 23 %) ter povzročijo obarvanja (Tomažič, 2006).

2.1.1.2 Biotični dejavniki razkroja

Les je od poseka do končnega izdelka izpostavljen napadu lesnih insektov in okužbi z lesnimi glivami. Okužba z glivami povzročiteljicami trohnobe povzroča hude poškodbe, saj se začnejo slabšati fizikalne in kemične lastnosti lesa, zaradi česar les izgublja naravne lastnosti.

Sprememba lesa se najprej pokaže v spremembi barve lesa in je prvi znak, da je les okužen z glivami. Izrazita sprememba barve lesa je zanesljiv znak delovanja gliv. Glede na barvne spremembe ter intenzivnost obarvanja lahko določimo skupino gliv, ki povzročajo poškodbe. Pojavnost gliv na lesenih skladiščih je v večini primerov poledica predhodne okužbe v gozdu. Okužba se lahko zgodi na poškodovanih in fiziološko oslabilih stoječih drevesih, na hlodovini pa takoj po poseku oziroma med njenim transportom iz gozda. Les se lahko okuži tudi na lesnem skladišču. Okužbe nastanejo, kadar zdrav les nepravilno skladiščimo ali če je onemogočamo sušenje. Sušenje je eden izmed osnovnih preventivnih ukrepov zaščite lesa. Ugodne razmere (temperatura, vlažnost lesa, relativna zračna vlažnost) na lesenih skladiščih

na hlodovini ali razžaganih sortimentih, ki čakajo na nadaljnjo predelavo, omogočajo okužbo z glivami in tako zelo razvrednotijo les.

Hife prodirajo v les skozi razne odprtine, piknje ter mehansko in z encimi razkrajajo glavne komponente celične stene, kot so celuloza, hemiceluloza in lignin.

Glive potrebujejo za svoj metabolizem ustrezne pogoje, kot so hrana, vlaga, temperatura, zrak, svetloba in pH. Spore za vzklitje in razvoj potrebujejo ustrezne vrednosti teh dejavnikov. Glive prenehajo z delovanjem in posledično odmrejo, če se območje posameznega dejavnika spusti pod kritično vrednost. Poznavanje optimalnih dejavnikov za razvoj in delovanje gliv je pri zatiranju le-teh zelo pomembno (zaščita).

2.1.1.3 Encimski razkroj lesa

Makromolekule celuloze, hemiceluloze in lignina so prevelike, da bi jih hifa sprejela (vsesala), zato razgradnja poteka izven hif. Makromolekule se najprej razgradijo z ekstraceluloznimi encimi (ektoencimi) v manjše delce, katere hifa sprejme v celice, kjer nato poteka nadaljnji razkroj z intraceluloznimi encimi v energijo, ki jo potrebuje gliva za svoj razvoj. Encimi delujejo zelo specialno. Encimi se prenašajo iz hife do celične stene preko vodnega medija (pomembna vlažnost lesa) (Schmidt, 2006) (preglednica 1).

Preglednica 1: Razkroj komponent olesenele celične stene z glivami (Hill, 2006)

	hemiceluloza	celuloza	lignin	ekstraktivi	celovit razkroj olesenele celične stene
bakterije	+	+	-	+	-
plesni	-	-	-	+	-
glive modrivke	-	-	-	+	-
mehka trohnoba	+	+	-	+	+
rjava trohnoba	+	+	-	- (+)	+
bela trohnoba	+	+	+	+	+

2.2 GLIVE MODRIVKE

Glive modrivke na lesu povzročajo širok spekter barvnih sprememb in tako estetsko razvrednotijo les in lesne izdelke. Modrivost povzroča okrog 400 doslej poznanih vrst gliv. Les obarvajo v različnih odtenkih, prek svetlo sive, temno sive, rjave, modre in zelene do črnih barv. Pojavijo se predvsem na beljavi iglavcev, kot so: bor, smreka, jelka, macesen in duglazija. Okužijo pa lahko nekatere listavce, in sicer: topol, breza, lipa, javor, platana, včasih tudi bukev in hrast, redkeje pa jesen in brest. Na modrivke so dovzetne tudi nekatere tropske vrste lesa.

Obarvanja, ki ga povzročajo modrivke so enakomerna in segajo skozi celotno beljavo. Beljava iglavcev je različno dovzetna na okužbo z glivami modrivkami in je v veliki meri odvisna od sorpcijskih lastnosti beljave (Schmidt, 2006). Glive s pomočjo encimov razgrajujejo le ekstraktivne snovi in se prehranjujejo z vsebino parenhimskih celic (beljakovine, ogljikovi hidrati, sladkorji, škrob, proteini in drugi ekstraktivi). Na okuženem lesu ni opaziti nikakršnega razkroja celične stene. Les je navidezno trden in barvno spremenjen.

Glive modrivke proizvedejo dnevno 10^5 do 10^{10} trosov (Benko, 1987). Vsak tros ne pade na idealno podlago, vendar jih ob ogromnem številu dovolj, da nekateri najdejo primerno okolje za razvoj. Troši nastajajo skozi vse leto, vendar ne v enakih količinah. Med letom je mogoče zaslediti dve večji koncentraciji trosov. Prvi maksimum se zgodi spomladi (marec in april), drugi pa oktobra in novembra. V jesenskem času je koncentracija trosov nekoliko večja kot v spomladanskem. Troši se prenašajo s pomočjo vetra, insektov, vode, živali, orodja, s katerim se les obdeluje. Hifa se razvije le v primeru, če tros neposredno pade na beljavo. Ob idealnih pogojih, če ima tros sposobnost vzklitja (optimalna podlaga), se iz troša razvije začetna hifa, ki kmalu požene stranske niti.

Hife so rjave do melaminaste barve (Schmidt, 2006) in debele od 4 do 10 μm . Hife po vzklitju v deblo penetrirajo preko prečnega prereza ali radialno skozi skorjino razpoko po strženovih trakovih in se širijo po lesu preko prečnega parenhima ter pikenj. Lahko pa prehajajo iz ene celice v drugo skozi odprtine, ki jih naredijo same. Hife penetrirajo v aksialne traheide z mehansko silo in se tako širijo od celice do celice skozi torus piknje (tanke hife skozi margo). Hife (mikrohife) nekaterih gliv modrivk lahko prehajajo skozi celično steno tudi s fizičnim

pritiskom ali encimskim delovanjem (Schmidt, 2006). Pri prehodu skozi celično steno se hifa stanjša in nato spet odebeli.

Ko se podgobje oskrbi z energijo, se na površini začnejo tvoriti trosišča. Površina lesa dobi raznobarvne madeže v obliki posutih saj. Barvna trosišča tvorijo laski dolžin 1 do 2 mm, kar predstavlja posuta obarvanja.

Modrenje se navadno pojavi na posekanem lesu (hlodovini), žaganih sortimentih, gradbenem in stavbnem lesu (povišana vlažnost lesa) ter na površinsko zaščitenem lesu. Glive modrivke lahko okužijo stoječe drevo, kadar je fiziološko že oslabele. Fiziološko oslabelemu drevesu se v beljavi zmanjša količina vlage, s tem se poveča delež zraka, kar ima za posledico ugodnejše razmere za razvoj modrivk. Okužbo drevesa pogojuje mehanska poškodba skorje ali pa trose занesajo v les insekti, ki napadajo vlažen les (primarni in sekundarni lesni insekti). Najpogostejše pa so to vrste iz družine *Scolytidae* (podlubniki). Glive modrivke najdemo tudi na iverju ter furnirju za izdelavo ivernih in vezanih plošč ter papirja. Modrenje se pojavlja tudi na lesu, ki je v stiku z zemljo.

Glive modrivke se prehranjujejo predvsem z vsebino parenhimskih celic (protoplazmo), zato ne spadajo med prave razkrojevalke lesa. Glive večinoma ne poslabšajo fizikalnih in kemičnih lastnosti lesa. Mehanske lastnosti se odražajo v minimalnem zmanjšanju natezne, upogibne, tlačne trdnosti lesa in trdote lesa. Med vsemi mehanskimi lastnosti se najbolj poslabša dinamična trdnost, celo do 20 %. Masa lesa se zmanjša za 1 do 2 % (Benko, 1987), kolikor hranljivih snovi porabijo glive za svoj metabolizem. Največjo škodo na lesu povzročajo z estetskega vidika.

Pri nas so najpogostejše naslednje vrste gliv modrivk (Benko, 1987):

- *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud,
- *Ceratocystis clavata* (Math.-Kaarik) Hunt,
- *Ceratocyatis coerulescens* (Munch.) Bakshi,
- *Ceratocyatis ips* (Rumb.) C. Moreau,
- *Ceratocyatis picea* (Munch.) Bakshi,
- *Ceratocyatis pilifera* (Fr.) C. Moreau,
- *Schlerophoma pityophila* (Corda) Hohn.

2.2.1 Dejavniki, ki vplivajo na razvoj in obstoj gliv modrivk

Posamezni pogoji za razvoj so odvisni od vrste glive in vrste lesa.

2.2.1.1 Temperatura

Minimalna temperatura je med 0 in 5 °C, optimalni temperaturni interval je med 18 in 29 °C, maksimalni je med 28 in 40 °C. Glive modrivke so slabo obstojne pri visokih temperaturah. Pravočasno umetno sušenje z višjo temperaturo preprečuje okužbo z glivami modrivkami, v primeru okužbe pa se njihov razvoj zaustavi.

2.2.1.2 Vlaga

Zadostna količina vode v lesu in zadosti visoka relativna zračna vlažnost sta ena od najpomembnejših dejavnikov, ki vplivajo na kalitev spor in razvoj gliv. Minimalna vlažnost lesa, potrebna za delovanje gliv je 23 %, maksimalna 160 % na težo suhega lesa. Za večino vrst je optimalna lesna vlažnost med 50 in 60 % (Schmidt, 2006). Pod 23 % vlažnostjo lesa modrivke ne morejo uspevati, ker se pojavi plazmoliza (prehod vode iz glivnih celic v les) in glive začnejo odmirati (Schmidt, 2006). Za kalitev spor je potrebna visoka relativna zračna vlažnost med 80 in 95 %.

2.2.1.3 Kisik

Glive potrebujejo kisik v manjših količinah, vendar je ta nujno potreben za razvoj. Delež kisika v lesu je v veliki meri odvisen od vlažnosti lesa. Glive se ne morejo razvijati v lesu, ki je nasičen z vodo, ker v njem ni dovolj kisika. Preventivni ukrep zaščite lesa je potapljanje lesa v vodo ali brizganje lesa z vodo.

2.2.1.4 Svetloba

Svetloba je tudi eden izmed dejavnikov, ki vpliva na metabolizem gliv. Neposredna sončna svetloba škoduje njihovem razvoju in rasti. Glive še lahko uspevajo le pri šibki svetlobi.

2.2.1.5 pH

Glive uspevajo v bolj kislem območju. Optimalna vrednost pH je med 4,5 in 5,5. Z razvojem podgobja si lahko same uravnavajo kislost lesa.

2.2.2 Gospodarski pomen

Zaradi gliv modrivk se v gozdu in na skladiščih razvrednoti od 30 do 70 % hlodovine. Najbolj izpostavljeni so iglavci, predvsem borovina, smrekovina in beljava drugih drevesnih vrst. Pomodreli les lahko uporabljamo v gradbeni, stavbni in pohištveni industriji. Les uporabljamo na mestih, kjer se ga ne vidi, oziroma ga uporabimo za manj zahtevne izdelke, na primer sredice panelnih plošč, razne okvirje, polnila, stenske obloge, ladijski pod, šablone, embalažo, okovja, vrata itd.). Pomodrelost lahko na različne načine prekrijemo z barvanjem, luženjem. Pomodrelost povzroča obilico težav na izdelkih, kjer se zahteva nespremenjena barva lesa.

V skandinavskih državah in Kanadi se pojavlja trend uporabe pomodrelega lesa za pohištvo. Pomodreli les dosega bistveno višjo ceno kot nepomodreli les, tako da ga v nekaterih obratih že komercialno proizvajajo. Pomodreli les je komercialno dostopen pod imenoma **denim wood** ali **denim pine** (Humar in Pohleven, 2005).

2.3 MODIFIKACIJA

Z zaščito se življenjska doba izdelkov podaljšuje za nekajkratno vrednost naravne trajnosti lesa. Uporaba biocidnih sredstev za zaščito negativno vpliva na okolje in ljudi. Strožja zakonodaja glede uporabe kemičnih sredstev in čedalje večja osveščenost potrošnikov sta prisilili industrijo k razvoju novih, okolju prijaznih zaščitnih sredstev in metod za zaščito lesa.

Med perspektivnimi in obetajočimi metodami za izboljšanje naravne odpornosti lesa, brez uporabe biocidnih sredstev (toksičnih kemičnih sredstev), predstavlja postopek modifikacije lesa.

Različne tehnologije modifikacije lesa so poznane že dalj časa. Vendar v preteklosti ni bilo ekonomskih ali okoljevarstvenih potreb za razvoj teh tehnologij.

Les lahko modificiramo z različnimi postopki. Vsem postopkom je skupno, da spremenijo molekularno strukturo celične stene. Spremeni se struktura lesnih polimerov (celuloza, hemiceluloza in lignin). Spremenjena struktura celične stene se odraža v ugodnih lastnostih: znižanje dovzetnosti za vodo (higroskopnost), odpornost proti kislinam ali bazam, biološka odpornost, dimenzijska stabilnost, UV-odpornost itd. (Rep in Pohleven, 2002).

2.3.1 Vrste modifikacij

Modifikacijo lesa razdelimo na:

- kemično modifikacijo,
- termično modifikacijo,
- encimsko modifikacijo,
- fizikalno modifikacijo.

2.3.1.1 Kemična modifikacija

Kemična modifikacija je definirana kot reakcija med kemičnim reagentom in komponentami lesnih polimerov. Najbolj reaktivna mesta so hidroksilne skupine lesnih polimerov (holoceluloze in lignin), na katerih največkrat poteče kemijska reakcija z modifikacijskim sredstvom. Najpogostejše reakcije, ki potekajo med reagentom in komponentami lesnih polimerov so estrenje, etrenje, acetiliranje, sililiranje in kombinacije le-teh. Lastnosti lesa, ki so izboljšane z modifikacijskim procesom, so v glavnem odvisne od vrste reagenta, tipa vezi, ki nastane med hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov in reagentom, in dosežene stopnje modifikacije (Militz in sod., 1997; Rep in Pohleven, 2002).

2.3.1.2 Encimska modifikacija

Encimska modifikacija lesa je zaenkrat najmanj raziskano področje. Modifikacija lesa poteka na način spremembe osnovne molekularne strukture s pomočjo encimov. Uporabljen encim lakaza spremeni strukturo lignina in s povečanjem števila reaktivnih mest dosežemo vroče lepljenje lesnih vlaken (Rep in Pohleven, 2002).

2.3.1.3 Termična modifikacija

Termična modifikacija poteka s segrevanjem lesa v odsotnosti kisika (vakuum ali inertna atmosfera). S segrevanjem spremenimo osnovno molekularno strukturo lesa, pri kateri pride do delne depolimerizacije polimerov v celični steni in do preoblikovanja polimerov. S termično modifikacijo izboljšamo biološko odpornost, dimenzijsko stabilnost lesa, nekoliko pa poslabšamo mehanske lastnosti lesa (Rep in Pohleven, 2002).

Termična modifikacija je že dolgo časa poznana kot perspektivna metoda, s katero izboljšamo dimenzijske lastnosti lesa in povečamo biološko odpornost. Tiemann (1915) je bil med prvimi, ki so poročali o vplivu visoke temperature na fizikalne lastnosti lesa. Raziskave v zadnjih dveh desetletjih so vodile k razvoju in patentiranju tehnologij. Številni industrijski obrati v Evropi (Avstrija, Finska, Italija, Nemčija, Francija, Nizozemska ...) že proizvajajo termično modificiran les v komercialne namene (Rep in Pohleven, 2002; Hill, 2006).

Različni industrijski postopki termične modifikacije v Evropi:

- na Finskem THERMO WOOD,
- na Nizozemskem s PLATO postopkom,
- v Franciji RETIFICATION,
- v Nemčiji s postopkom vročega olja (OIL HEAT TREATMENT).

Postopek termične modifikacije temelji na spremembi molekularne strukture komponent celične stene, ki je odvisna od uporabljenega temperaturnega režima, časa izpostavitve in atmosfere, v kateri se nahaja les. Med postopkom prihaja do cepitve vezi v molekulah hemiceluloze in delno lignina. Posledica je delna razgradnja in s tem nastanek stranskih produktov, kot so fufural, očetna kislina, voda, metanol in ogljikov dioksid. Z delno razgradnjo prihaja do zmanjšanja hidroksilnih skupin, delne cepitve polimernih verig in do nastanka novih vezi. Zmanjševanje prostih hidroksilnih skupin povzroča manjše medsebojne vplive z vodo (sorpcija, desorpcija). Po končanem postopku modifikacije postane les manj higroskopičen ter s tem dimenzijsko stabilnejši, s povečano biološko odpornostjo proti glivam in insektom (Rep in Pohleven, 2002; Teischinger in Stingl, 2002; Hill, 2006).

Razvitih je veliko različnih postopkov, ki se med seboj razlikujejo po načinu zagotovitve odsotnosti kisika v komori, kjer poteka proces termične modifikacije. Vsem tehnologijam je skupno, da poteka proces brez prisotnosti kisika. Prisotnost kisika bi lahko povzročila močno

degradacijo in oksidacijo celuloze in s tem bistveno poslabšala mehanske lastnosti lesa (Rapp in Sailer, 2001; Militz, 2002; Rep in Pohleven, 2002; Hill, 2006).

Poleg lesne vrste, maksimalne temperature in časa trajanja postopka ima velik vpliv na končne lastnosti modificiranega lesa tudi atmosfera, v kateri poteka proces termične modifikacije. Poznane so naslednje rešitve zagotavljanja anoksične atmosfere:

- z dušikom (Vernois, 2001),
- z vodno paro (Jamsa in Viitaniemi, 2001),
- z vročim oljem (Rapp in Sailer, 2001),
- z vakuumom (Rep in sod., 2004).

Termična modifikacija se lahko izvaja v temperaturnem razponu med 150 in 260 °C. S temperaturami, nižjimi od 140 °C, dosegamo minimalne spremembe lastnosti lesa. S temperaturami, višjimi od 300 °C, povzročimo nesprejemljivo degradacijo lesa (substrata) (Hill, 2006).

Glavni cilj termične modifikacije je izboljšanje odpornosti proti škodljivcem in dimenzijske stabilnosti lesa ter da glede na namen uporabe les ne izgubi mehanskih lastnosti lesa. Eden večjih izzivov termične modifikacije je obdržati mehanske lastnosti pod kontrolo (Rep in Pohleven, 2002).

2.3.2 Parametri termične modifikacije

2.3.2.1 Drevesna vrsta

Za termično modifikacijo se uporabljajo domače tudi manj odporne drevesne vrste katerim povečamo trajnost. Najpogostejše drevesne vrste so smreka, jelka, breza, bor, topol in evropska trepetlika. Glede na povpraševanje lahko modificiramo tudi les drugih drevesnih vrst. Proces termične modifikacije je za vsako drevesno vrsto specifičen, saj zaradi razlik v kemični in anatomski zgradbi lesa dosegamo drugačne končne rezultate.

Razlike med drevesnimi vrstami se odražajo predvsem med listavci in iglavci v večji izgubi mase med procesom modifikacije (Zaman in sod., 2000; Militz, 2002; Hill, 2006).

Ponavadi se uporablja ostrejši režim za iglavce, kot za listavce, predvsem zaradi namena uporabe. Modificiran les iglavcev uporabljamo v konstrukcijske namene, kjer je potrebna zaščita proti vlagi in škodljivcem. Modificiran les listavcev pa ponavadi vgrajujemo v notranje prostore in ga večinoma modificiramo zaradi estetskih razlogov (temnejša barva) in kvalitete površine (Tjeerdesma in sod., 1998a; Tjeerdesma in sod., 1998b). Poleg parametrov za uspešno izvedeno termično modifikacijo je pomembna tudi kvaliteta lesa. Problem predstavljajo izpadajoče in pokajoče grče. Neustrezen je tudi razkrojen in okužen les, ki lahko med modifikacijo povzroči dodatne barvne spremembe.

Velik vpliv na končni rezultat ima orientiranost elementov (razžagovanje hloda). Še posebej zahtevna je termična modifikacija lisičastih in tangencialnih žaganic. Pri njih pogosto pride do luščenja posameznih branik. Elemente, katerih orientacija letnic poteka pod kotom 45°, imajo manjše deformacije, dosegajo večjo trdoto površine in tudi splošni izgled je lepši.

2.3.2.2 Temperatura

Potek termične modifikacije je razdeljen na tri faze:

- višanje temperature (segrevanje),
- modifikacija (konstantna temperatura),
- nižanje temperature (ohlajanje).

V prvi fazi poteka segrevanje elementov in komore. Temperatura se počasi dviga in največkrat zaustavi na 100 do 150 °C. V drugi fazi poteka segrevanje na temperaturo modifikacije, ki znaša med 150 in 260 °C. Temperaturo modifikacije merimo v notranjosti kontrolnega lesenega elementa in mora biti ves čas konstantna. Tretja faza predstavlja postopno zniževanje temperature na temperaturo okolice. Paziti je potrebno, da pri vseh fazah ne pride do velike temperaturne razlike med lesom in inertno atmosfero (zrakom). Prevelika razlika v temperaturi povzroči poslabšanje kvalitete modificiranega lesa (Teischinger in Stingl, 2002; Patzelt in sod., 2002; Hill, 2006).

Lastnosti modificiranega lesa so močno odvisne od temperature modifikacije. Pri ostrem temperaturnem režimu izboljšujemo dimenzijsko stabilnost in odpornost na biološke dejavnike razkroja, medtem ko pa močno poslabšamo mehanske lastnosti lesa. Temperaturni

režim modifikacije izberemo glede na namen uporabe modificiranega lesa (Rep in Pohleven, 2002).

2.3.2.3 Čas modifikacije

Trajanje termične modifikacije je odvisno od številnih dejavnikov. Ti dejavniki so: vlažnost lesa, višina temperature, dimenzija lesa, velikost komore, kapaciteta komore, medij (atmosfera) – prenos toplote in čas ohlajanja (Sailer in sod., 2000).

Zagotoviti moramo, da je temperatura med procesom v sredini lesa čim bolj enaka temperaturi modifikacije. Pomembno je, da je čas segrevanja dovolj dolg, da lahko dosežemo enakomerno modifikacijo po celotnem volumnu lesa. Trajanje modifikacije je odvisno od namena uporabe modificiranega lesa in od samega postopka termične modifikacije (medij prenosa temperature, čas ohlajevanja). Finski model (Thermowood) traja od 0,5 ure do 4 ure (Tjeerdsma in sod., 1998a), po nemškem modelu (Oil heat treatment) pa povprečen proces modifikacije traja 18 ur, vključno s segrevanjem in ohlajevanjem (Rapp in Sailer, 2001).

2.3.3 Lastnosti termično modificiranega lesa

2.3.3.1 Izguba mase

Toplotna obdelava lesa ima za posledico zmanjšanje mase in volumna. Izguba mase je odvisna od postopka, temperature in časa izpostavitve. Na izgubo mase vplivajo tudi začetna vlažnost lesa, drevesna vrsta in medij, s katerim prenašamo temperaturo (Hill, 2006).

Termična obdelava pri nižjih temperaturah povzroči znižanje mase na račun izgube proste in vezane vode. Izguba makromolekulskih komponent se začne pri temperaturi, višji od 100 °C, ki se stopnjuje s časom in naraščajočo temperaturo (Hill, 2006) (preglednica 2).

Preglednica 2: Izguba mase termično modificiranega lesa glede na postopek termične modifikacije (Hill, 2006)

Nizka izguba mase	Visoka izguba mase
• inertna atmosfera ali vakuum • odprt sistem • suh les • iglavci	• zrak • zaprt sistem • vlažen les • listavci

Segrevanje lesa povzroči zmanjševanje začetne mase zaradi izhlapevanja vezane vode in hlapenja ekstraktivov. Z naraščajočo temperaturo se začnejo kemične spremembe molekularne strukture komponent celične stene, s katero se dodatno zmanjšuje masa lesa. S povišano temperaturo se spreminja barva modificiranega lesa.

Rep s sodelavci (2004) navaja, da so imeli vzorci smreke, modificirani pri temperaturi med 190 in 230 °C, izgubo mase med 3,5 in 24 %. Izguba mase macesna je bila med 5,2 in 31 % pri enakih pogojih modifikacije. Pazelt in sodelavci (2002) navajajo, da je bila izguba mase smrekovih vzorcev med 0,5 in 7,2 % pri maksimalni temperaturi modifikacije med 132 in 165 °C.

Izguba mase lesa je pomemben pokazatelj termične modifikacije, saj iz nje sklepamo na biološke, fizikalne in kemijske lastnosti termično modificiranega lesa.

2.3.3.2 Dimenzijska stabilnost

Zaradi svoje specifične kemične zgradbe in velike notranje površine sten je les higroskopen. Vlažnost lesa v stanju higroskopskega ravnovesja je ravnovesna vlažnost lesa. Zaradi spreminjajočih se klimatskih razmer niha tudi lesna vlažnost (Gorišek, 2005).

Les vsebuje prosto in vezano vodo. Prosta voda se nahaja v lumnih celicah, vpliva na maso in ne na lastnosti lesa. Vezana voda se nahaja v celični steni. Vsebnost higroskopske (vezane) vode je omejena s številom sorpcijskih mest, ki jih lahko vežejo vodne molekule. V zgradbi celične stene imajo hemiceluloze največjo sorptivno kapaciteto, sledita pa celuloza in lignin. Sorpcijska mesta privlačijo vodne molekule, ki se združujejo v vse večje skupine, saj hidroksilne skupine tvorijo vodikove vezi z molekulami vode (Gorišek, 2005).

Pri adsorpciji (navlaževanje) gre za vezavo plinastega adsorbata, torej molekule vode iz vlažnega zraka na površino adsorbanta, ki so lesni polimeri, kar privede do nabreka celičnih sten (Gorišek, 2005).

Nabrekanje in krčenje povzročita nastanek različnih deformacij, ki jih pogojujejo napetostna stanja v lesnem tkivu. Delovanje lesa povzroči razne razpoke v lesnem tkivu, ki predstavljajo idealno mesto vdora škodljivcev in vode, odstopanje površinskih premazov, popuščanje lepilnih spojev in krivljenje lesa. Čim manjše je sprejemanje in oddajanje vode, bolj dimenzijsko je stabilen les (Gorišek, 2005). Delovanje lesa in dimenzijska stabilnost sta odvisni tudi ob določeni vrsti vrojenih lastnosti (inherentnih ali specifičnih lastnosti).

Glavni učinek termične modifikacije je zmanjšanje sorpcije lesa. S termično obdelavo stabiliziramo les. Stabilizacija je posledica zmanjšanja higroskopsnosti lesa zaradi termične razgradnje najbolj higroskopsnih in nestabilnih hemiceluloz. Hemiceluloza se razgradi v furfural in sladkorje, ki v drugi stopnji medsebojno reagirajo in tvorijo netopne polimere (Gorišek, 2005). Na higroskopičnost lesa vplivajo pogoji, v katerih poteka modifikacija. Učinek je odvisen od pogojev obdelave (čas, temperatura, postopek in od samega materiala (lesna vrsta, vlažnost). Z nižjimi temperaturami dosežemo komaj zaznaven učinek dimenzijske stabilizacije. Učinkovitost dosežemo z višanjem temperaturnega režima modifikacije (okoli 200 °C). Zaželeni so zmerni režimi termične obdelave, ki dosegajo ustrezno izboljšanje kvalitete lesa. Režim modifikacije prilagajamo glede na namen uporabe modificiranega lesa (Tjeerdsma in sod., 1998a; Tjeerdsma in sod., 1998b; Hill, 2006).

Dimenzijska stabilnost je v tesni povezavi z izgubo mase modificiranega lesa. S povečanjem izgube mase se zmanjšuje nabrekanje in krčenje modificiranega lesa (Patzelts in sod., 2002).

Za ugotavljanje stopnje učinkovitosti uporabljamo različne kazalnike:

- učinek proti spremembam dimenzij,
- zmanjšanje sprejemanja vode.

V prvo skupino sodita protikrčitvena učinkovitost (antishrinking efficiency – ASE) in zmanjšanje nabrekanja (reduction in swelling – R). V drugi sta najpomembnejša vodoodbojna

učinkovitost (moisture excluding efficiency – MEE) in vodoodbojnost (water repellency – WR).

Vsi kazalniki so primerjalni in povedo, kolikšno je zmanjšanje krčenja oziroma sprejemanja vode glede na netretiran les.

$$ASE (R) = \Delta \alpha_k - \Delta \alpha_T / \Delta \alpha_k \quad \dots(1)$$

$$MEE = \Delta m_k - \Delta m_T / \Delta m_k \quad \dots(2)$$

V zgornjih enačbah je $\Delta \alpha_k = \Delta l/l$ sprememba dimenzij in Δm sprememba mase med dvema ravnovesnima legama; T in K sta indeksa, ki označujeta vrednost za vzorce, podvržene postopkom, in kontrolne vzorce (Gorišek, 2005).

Rapp in Sailer (2001) in Patzelt s sodelavci (2002) navajajo vrednost ASE med 40 in 50 %. Dimenzijska stabilnost se lahko izboljša tudi do 90 %, vendar se zelo poslabšajo mehanske lastnosti modificiranega lesa.

Rep s sodelavci (2004) navaja, da je bila protikrčitvena učinkovitost zadovoljiva pri temperaturi med 190 in 210 °C. Vrednost ASE pri teh temperaturah znaša od 33 do 48 %. Pri višjih temperaturah vrednost ASE ni bila dodatno izboljšana.

2.3.3.3 Mehanske lastnosti

Potek modifikacije pri višjih temperaturah zvišuje biološko odpornost in dimenzijsko stabilnost in močno poslabšuje mehanske lastnosti lesa. Med mehanskimi lastnostmi se najbolj poslabšajo dinamične trdnosti, kot sta na primer udarna žilavost in krhkost. Poleg tega se zmanjša tudi upogibna trdnost za 10 do 30 %, pri izgubi mase termično modificiranega lesa do 15 %. Neoptimizirani postopki termične modifikacije lahko zmanjšajo upogibno trdnost celo do 50 % (Rapp in Sailer, 2001; Militz, 2002; Patzelt in sod., 2002). Trdota površine se ne zmanjša (Jamsa in Viitaniemi, 2001), poročajo celo o njenem porastu (Pavlič M., 2009). Tlačna trdnost je pogojena z gostoto lesa. Testi kažejo, da uporaba visokih temperatur v postopkih nima negativnih posledic na tlačno trdnost lesa (Jamsa in Viitaniemi, 2001).

Uporaba visokih temperatur v procesu termične modifikacije ima za posledico zmanjševanje trdnosti lesa (Hill, 2006). Zmanjševanje mehanskih lastnosti lesa, kot posledica visokih

temperatur, je privedla do razvoja dveh korakov **Plato postopka**. V Plato postopku je zahteva za minimizirano zmanjševanje trdnosti lesa z uporabo temperatur pod 200 °C (Hill, 2006). Na izgubo trdnosti modificiranega lesa močno vpliva izbira postopka termične obdelave.

Listavci pri enakih pogojih kažejo večjo izgubo mehanskih lastnosti kot iglavci. Listavci so bolj občutljivi na degradacijo v parnem postopku (medij) in kažejo večje nagnjenja h krčenju in kolapsu v procesu modifikacije (Hill, 2006).

Hill (2006) navaja močno zmanjšanje trdnosti lesa pri temperaturi modifikacije 300 °C. Dinamična trdnost lesa se je zmanjšala za 50 % pri vzorcih, ki so v procesu modifikacije izgubili 13 % mase, in za 90 % pri vzorcih, ki so ob koncu procesa modifikacije izgubili 30 % izhodiščne mase. Pri tem ni bilo zaznati razlik med testnimi vzorci, pri katerih je modifikacija potekala v normalni in dušikovi atmosferi. Temperatura, uporabljena v tem eksperimentu, se ne uporablja za modificiranje lesa v komercialne namene (Hill, 2006).

2.3.3.3.1 Modul elastičnosti

Modul elastičnosti in upogibna trdnost modificiranega lesa sta odvisna od parametrov modifikacije. Lastnosti modificiranega lesa so v tesni povezavi z izgubo mase. Z uravnavanjem določenih parametrov lahko proizvedemo manj odporen les, ki pa ima boljše mehanske lastnosti. Mehanske lastnosti lesa poslabšamo v večini primerov termične modifikacije (Rep in Pohleven, 2002).

2.3.3.4 Odpornost proti glivam in insektom

S termično modifikacijo izboljšamo odpornost modificiranega lesa proti biotičnim dejavnikom. Stopnja odpornosti modificiranega lesa se razlikuje glede na vrsto uporabljenega postopka termične obdelave in temperaturo izpostavitve. Mehanizem izboljšanja biološke odpornosti še ni dognan in je nedvomno povezan z izgubo polisaharidov. Izguba OH skupin iz celične stene in spremenjena kemična zgradba polimerov vplivata na sposobnost delovanja specifičnih encimov pri presnovi modificiranega lesa. Možnost je tudi, da se na površini modificiranega lesa nahajajo biocidne kemikalije, ki se tvorijo med postopkom termične obdelave (Hill, 2006).

V primeru, da potrebujemo les z visoko odpornostjo proti glivam in insektom ter nam mehanske lastnosti niso pomembne, lahko z višjimi temperaturnimi režimi termične modifikacije proizvedemo zelo odporen in trajen material, vendar mehanske lastnosti drastično poslabšamo. Lesa z močno oslabljenimi mehanskimi lastnosti pa ne moremo uporabljati v konstrukcijske namene.

Izboljšana dimenzijska stabilnost lesa preprečuje delovanje modificiranega lesa zaradi vremenskih vplivov. Močno se zmanjša nastanek raznih razpok v lesu, kar preprečuje glivam in insektom, da se naselijo v lesnem izdelku. Zmanjšanje higroskopičnosti modificiranega lesa prepreči sporam vzklitje in razvoj ličink v jajčecih insektov.

Klasificiranje termično modificiranega lesa temelji na standardu SIST EN 335-2 (1995) (Trajnost lesa in lesnih materialov – Definicija razredov izpostavitve pred biološkim napadom) (preglednica 3). Tjeedrsma in sodelavci (1998a) navajajo, da je termično modificiran les primerno uporabljati za aplikacije do tretjega razreda izpostavitve (nad zemljo). Uporaba termično modificiranega lesa v četrtem razredu (stalno v vodi ali zemlji) se odsvetuje (Tjeedsma in sod., 1998a; Hill, 2006).

Preglednica 3: Evropski razredi izpostavitve lesa (SIST EN 335-2)

Razred modifikacije lesa	Razred izpostavitve	Izpostavitev	Opis izpostavitve vlaženju	Vsebnost vlage
1	1	nad zemljo, pokrit	stalno suh	pod 20 %
2	2	nad zemljo, pokrit, možnost močenja	občasno vlaženje	občasno nad 20 %
3	3	nad zemljo, nepokrit	pogosto vlaženje	pogosto nad 20 %
	4	v stiku z zemljo ali vodo	stalno vlaženje na/v zemlji	stalno nad 20 %
	5	v morski vodi	stalno vlažen v morski vodi	stalno nad 20 %

Različne študije kažejo na znatno izboljšanje odpornosti termično modificiranega lesa proti trohnobi. Stopnja odpornosti modificiranega lesa je odvisna od vrste postopka in pogojev, pri katerih poteka modifikacija. Predvsem se poveča odpornost proti glivam, ki povzročajo rjavo trohno, in soft rot glivam. Odpornost termično modificiranega lesa proti glivam bele trohne je nekoliko slabša.

Večje odpornosti proti rjavi trohnobi in soft rot glivam se pripisuje zmanjšanju higroskopičnosti modificiranega lesa. Metabolizem gliv bele trohne je odvisen od pretvorbe hemiceluloze. Redukcija hemiceluloze v procesu termične modifikacije je verjetno razlog za povečano odpornost proti glivam bele trohne (Tjeerdsma in sod., 2000; Rep in sod., 2004; Hill, 2006).

Tjeerdsma in sodelavci (1998a; Tjeerdsma in sod., 2000) so ugotovili, da s Plato postopkom termične obdelave močno izboljšamo odpornost proti glivam rjave trohne in glivam soft rot. Odpornost proti glivam bele trohne se tudi izboljša. Sailer in sodelavci (2000) navajajo izboljšanje odpornosti modificiranega lesa proti glivam rjave trohne po oljnem postopku.

2.3.3.5 Vrednost pH

Sprememba vrednosti pH je sorazmerna z izgubo mase termično modificiranega lesa. Z večanjem izgube mase vrednost pH pada. Sprememba pH povzroča negativen vpliv pri površinski obdelavi in lepljenju modificiranega lesa (Rep in Pohleven, 2002).

2.3.3.6 Barvne spremembe

Modificiran les ima rjavo, temno rjavo do črno barvo. Barva ni odporna na UV-svetlobo. Barvne spremembe so v tesni povezavi s časom in temperaturo termične modifikacije. Višja temperatura in daljši čas modifikacije se odražata v temnejši barvi. Na barvno spremembo vpliva tudi medij, v katerem poteka postopek termične modifikacije. Modifikacija pri normalnem zraku se odraža v izrazitejših barvnih spremembah v primerjavi s procesom, ki poteka v dušikovi atmosferi. Takoj po modifikaciji ima les izrazit vonj, ki izgine po nekaj dneh ali mesecih (Rapp in Sailer, 2001; Militz, 2002; Patzelt in sod., 2002; Rep in Pohleven, 2002; Hill, 2006).

2.3.4 Uporaba termično modificiranega lesa

2.3.4.1 Termično modificiran les kot material za izdelke

Lastnosti termično modificiranega lesa se razlikujejo od lastnosti naravnega lesa. Postopek termične modifikacije izberemo glede na namen uporabe izdelka. Mehanske lastnosti so v primerih oslabiljene. Modificiran les se uporablja strogo namensko in z veliko mero pazljivosti.

Les z modifikacijo postane bolj krhek. Za obdelavo je potrebno uporabljati ostra rezila, s čimer preprečimo trganje in drobljenje lesa. Lesni prah, ki nastaja med strojno obdelavo, je zelo fin in suh ter draži dihala (Rep in Pohleven, 2002).

Temnejša barva, ki nastane pri modifikaciji, ni odporna na UV-svetlobo. Površino modificiranega lesa je potrebno dodatno zaščititi s premaznimi sredstvi, ki so odporna na UV-svetlobo. Pri normalnem nanašanju premazov ne prihaja do težav (Sailer in sod., 2000; Rapp in Sailer, 2001).

2.3.4.2 Uporaba

Proces modifikacije prilagajamo glede na namen uporabe modificiranega lesa. Obstajajo številne zveze med biološko odpornostjo, dimenzijsko stabilnostjo in trdnostjo. Termično modificiran les uporabljamo povsod, kjer ni zahteve po veliki mehanski obremenitvi. Namenjen je notranji in zunanji uporabi, kjer je zahteva po večji trajnosti in dimenzijski stabilnosti. Termično modificiran les uporabljamo za:

- okna/vrata,
- vrtno pohištvo,
- notranje opaže,
- talne obloge,
- stenske obloge,
- zunanje opaže,
- kopalnice, savne,
- glasbila.

2.4 KEMIČNA MODIFIKACIJA

Večina kemičnih modifikacij, ki so bile raziskane do danes, temelji na kemični reakciji reagenta s hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov. Posledica reakcij je lahko nastanek posameznih kemičnih vezi ali zamreženje med dvema ali več hidroksilnimi skupinami (OH).

Kemična modifikacija lesa je definirana kot reakcija med kemičnim reagentom in komponentami lesnih polimerov, pri čemer je rezultat tvorjenje kovalentnih vezi med reagentom in lesnimi polimeri (hidroksilne skupine).

Polimerne strukture celične stene s hidroksilnimi skupinami (OH) pogojujejo mehanske in kemične spremembe lesa, kot so: adsorpcija in desorpcija vode, nabrekanje in krčenje, odpornost proti abiotični razgradnji z UV-žarki in biotičnim dejavnikom. S kemično modifikacijo dosežemo spremembo molekulske strukture lesnih polimerov, s katero izboljšamo dimenzijsko stabilnost lesa in povečamo odpornost proti biotičnim in abiotičnim dejavnikom. Vnos različnih kemičnih reagentov predvsem vpliva na hidroksilne skupine polimerov, s katerimi dosežemo zamenjavo in zamreženje le-teh. Lastnosti modificiranega lesa so odvisne od reakcij med kemičnim sredstvom in lesnimi polimeri, od vrste reagenta, stopnje polimerizacije in posledično od porazdelitve reagenta.

2.4.1 Tipi kemičnih reakcij

Najpogostejše reakcije, ki potečejo med reagentom in hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov, so:

Etrenje

Etrenje povzroči oblikovanje etrske vezi med hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov in reagenti, kot so: alkilni kloridi, aldehidi, epoksidi, ketoni itd. Glede na tip reagenta ločimo:

- benziliranje,
- alkiliranje,
- cianoetiliranje,
- hidroksimetiliranje,
- estrenje z epoksidi.

Estrenje

Esterska vez nastane pri reakciji med hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov z anhidridnimi kislinami, karboksilnimi kislinami in izocianati. Esterska vez nastane tudi pri reakcijah z derivati sulfonskih kislin, kot je totiliziranje. Tipi estrenja so:

- acetiliranje z anhidridom očetne kisline ali ketonom,
- acitiliranje z višjimi alifatskimi kislinami in njihovimi anhidridi,
- acitiliranje z anhidridi dikarboksilnih kislin,
- toziliranje.

Siliranje

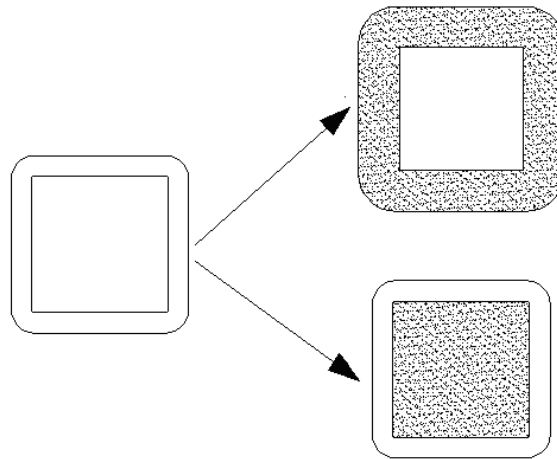
Nekatere odporne drevesne vrste vsebujejo večje količine organosilicijevih spojin v primerjavi z drugimi. Na podlagi teh spojin se je razvil postopek siliranja lesa. S silicijevimi spojinami lahko les modificiramo v celoti ali le površinsko. Nekateri alkil-klor-silani reagirajo zelo intenzivno z lesom (Miliz, 1993).

Uretanska vezava

Uretanska vez nastane med izocianati in hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov. Med postopkom modifikacije z di- oziroma poliizocianati pride do polimerizacije ali homopolimerizacije reagenta.

2.5 IMPREGNACIJSKA MODIFIKACIJA

Postopek impregnacijske modifikacije temelji na vnosu manjših molekul (monomer ali oligomer) v celične stene ali lumne celic, kjer se na različne načine stabilizirajo in ohranijo. Med impregnacijskim postopkom mora biti celična stena lesa v nabreklem stanju, saj le tako omogoča večjo dostopnost prodirajočega impregnacijskega sredstva. Glede na velikost molekul je odvisno, ali zapolnijo le celične lumne oziroma prodrejo tudi v strukture celične stene (slika 1).



Slika 1: Razporeditev modifikacijskega sredstva v celici oziroma celični steni (Hill, 2006)

Stabilizacijo kemičnega sredstva razvrščamo v tri skupine (slika 1):

- sredstvo, ki se ne veže v celično steno, vendar v vodi ni topno,
- sredstva, ki se vežejo v celično steno in jih voda ne izpira,
- snovi, ki se ne vežejo v celično steno in jih voda lahko izpira.

Vnos impregnacijskega sredstva v celično steno pospešimo z vakuumiranjem ali z nadtlakom (ustvarjanje tlačnega gradienta). Hitrost prodiranja je odvisna predvsem od prevodnosti lesnega tkiva in viskoznosti uporabljenega sredstva. Stabilizacijo impregnacijskega sredstva pa dosežemo s katalizatorji, časom impregnacije, povišano temperaturo, sevanjem itd. S postopkom kemične impregnacije zamenjujemo vodo v lesu z nehigroskopskimi kemičnimi snovmi. Izbira in uporaba kemičnih sredstev je odvisna od sposobnosti prodiranja v celično steno, saj zapolnitev le lumnov povečuje samo difuzijski upor ter dolgoročno ne preprečuje nabrekanja.

Navzočnost netopnega sredstva v celični steni vpliva na številne fizične in biološke lastnosti lesa, kot so:

- sredstvo prepoji celično steno, kar ima za posledico dimenzijsko stabilnost tretiranega lesa,
- sredstvo zasede prostore znotraj celične stene in s tem zmanjša higroskopskost lesa,
- sredstvo zapolni mikropore v celični steni, s tem onemogoči prodiranje vode in drugih molekul v celično steno,

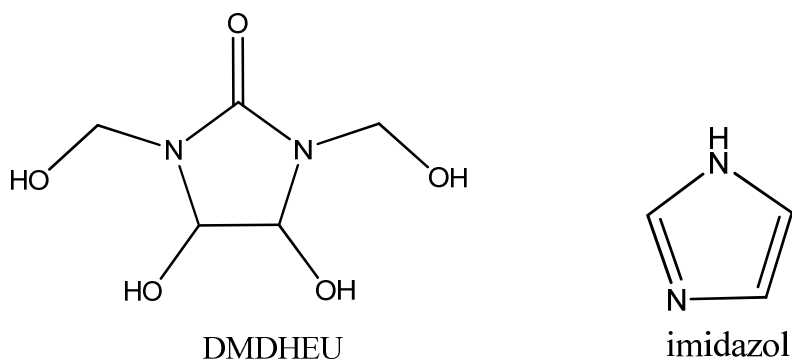
- sredstvo lahko reagira s funkcionalnimi skupinami v celični steni in rezultat je zamreženje.

2.6 DMDHEU

DMDHEU je smola, ki je bila razvita za potrebo tekstilne industrije proti mečkanju in krčenju tekstila. V tekstilni industriji se DMDHEU uporablja že od leta 1960 za zamreženje celuloze v bombažu (Hill, 2006).

Weaver in sodelavci (1960) so bili med prvimi raziskovalci, ki so preučevali modifikacijo lesa z uporabo DMDHEU. Nicholas in Williams (1987) sta preučevala uporabo DMDHEU za izboljšanje dimenzijske stabilnosti lesa. Raziskovala sta učinek uporabe različnih katalizatorjev in temperature na dimenzijske in mehanske lastnosti modificiranega lesa (Hill, 2006).

DMDHEU je vodotopna smola 1,3-bis(hidroksimetil)-4,5dihidroksi-2-imidazolidinon, bolj znana kot dimetiloldihidroksietilenurea (DMDHEU) (slika 2). Molekula DMDHEU je derivat imidazola – dihidroksidimetiloletilen sečnina (slika 2).



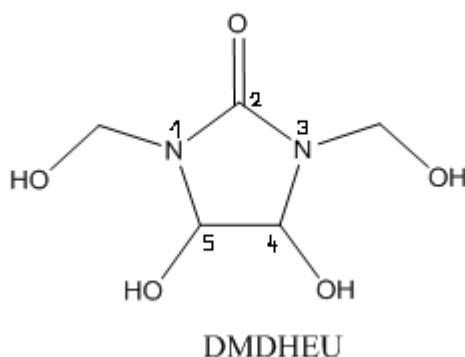
Slika 2: Desno: kemična zgradba dimetiloldihidroksietilenurea (DMDHEU); Levo: derivat imidazol (Tomažič, 2006)

DMDHEU se v hladni vodi raztaplja v različnih koncentracijah, tako dosegamo različne viskoznosti dobljene raztopine. Molekula dobro penetrira v celične stene lesa (Militz, 1993). Nekatere kemijske in fizikalne lastnosti DMDHEU so prikazane v preglednici 4.

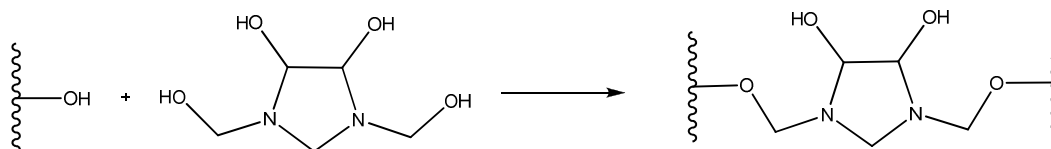
Preglednica 4: Nekatere kemične in fizikalne lastnosti DMDHEU (Zydex, 2002)

agregatno stanje pri sobni temperaturi	tekočina
izgled in barva	transparenta, rumenkasta
vrelišče	> 70 °C
gostota	1,2 – 1,3 g/ mL
topnost v vodi	popolnoma topna
vonj	oster
vrednost pH pri 50 g/L, 30 °C	5
eksplozivnost	ni eksplozivna

N-metilolni skupini na mestih 1 in 3 lahko reagirata s hidroksilnimi skupinami lesa, pri čemer nastanejo etrske vezi (Krause in sod., 2003) (slika 3). Do zamreženja pride med celulozo in N-metilolnimi skupinami ter tudi s hidroksilnimi skupinami na mestih 4 in 5. Že rahlo segrevanje oziroma dvig temperature (na 70 do 80 °C) lahko povzroči zamreženje DMDHEU same s seboj in v nekaj urah postane snov netopna v vodi (Tomažič, 2006). Zamreženje DMDHEU z OH skupinami v celični steni je prikazano na sliki 4.



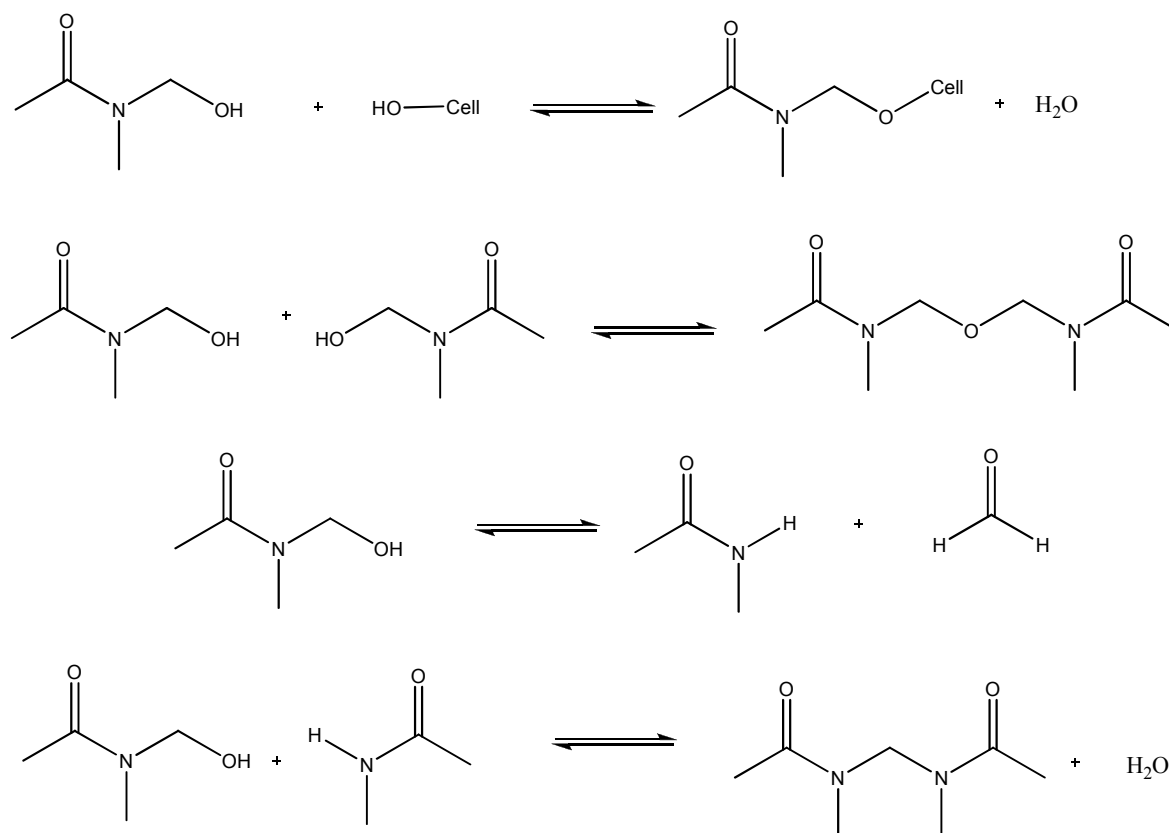
Slika 3: Reakcije dimetildihidroksietilenurea (DMDHEU) s hidroksilnimi skupinami (Vončina in sod., 2002)



Slika 4: Zamreženje polimerov celične stene z dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) (Hill, 2006)

Pri tretiranju celuloze z DMDHEU lahko pride do sproščanja formaldehida, ki nastane zaradi staranja nezreagiranih molekul DMDHEU. Prosti formaldehid se lahko zamreži s celulozo in

rezultat je nastanek metilen-etrskih vezi. Nezreagirane molekule DMDHEU se s staranjem lahko zamrežijo same (Soljačič in Katović, 1992) (slika 5).



Slika 5: Ravnotežne reakcije N-metilolnih skupin s hidroksilnimi skupinami celuloze, sproščanje formaldehida in reakcij z -NH skupinami (Petersen, 1985; Vončina in sod., 2002)

Tekstilna industrija je razvila nove kemikalije, ki temeljijo na DMDHEU, katere povzročajo minimalno sproščanje formaldehida ali ga sploh ne vsebujejo. Te kemikalije so mDMDHEU in DHDMI.

2.6.2 Parametri modifikacije lesa z DMDHEU

Končni rezultati kemične modifikacije lesa so odvisni od parametrov modifikacije. Parametri kemične modifikacije so: katalizator, čas modifikacije, temperatura ter vrsta lesa. Pomemben parameter modifikacije lesa je tudi navzem reagenta.

Potrebno je najti ugodno razmerje med stopnjo modifikacije, želenimi končnimi lastnostmi modificiranega lesa ter stroški.

2.6.3 Katalizator

Naloga katalizatorjev je, da pospešijo potek reakcije (zamreženje) med reagentom in komponentami celične stene. Izbira katalizatorja je odvisna od reakcije in reagenta. Poleg učinkovitosti katalizatorja na izbiro vplivata tudi cena katalizatorja in vpliv na okolje (Militz, 1993).

Militz (1993) ter Van der Zee in sodelavci (1998) poročajo, da so izvedli uspešno modifikacijo lesa z DMDHEU z uporabo naslednjih katalizatorjev: aluminijev klorid, tatarska kislina in citronska kislina. Kemična modifikacija je potekala pri temperaturi modifikacije med 80 in 175 °C z 10 do 95 % vodno raztopino DMDHEU. Dosegli so zadovoljivo protikrčitveno vrednost (ASE).

Krause in sod. (2003) navajajo, da je najbolj učinkovit katalizator magnezijev klorid ($MgCl_2$). Z njim so dosegli najboljšo protikrčitveno učinkovitost (ASE). Magnezijev klorid je hidrofilen, kar pomeni, da je tretiran les, če je katalizator dodan v večjih koncentracijah, izkazuje višjo ravnovesno vlažnost. Magnezijev klorid z DMDHEU povzroča degradacijo celuloze in posledično zmanjšuje mehanske lastnosti modificiranega lesa. Z različnimi meritvami so pokazali, da je citronska kislina manj učinkovita od magnezijevega klorida (Xie in sod., 2005). Uporaba močnih kislin pa lahko povzroči depolimerizacijo vlaken (Militz, 1993).

2.6.3.1 Borove spojine

Borove spojine že pri nizkih koncentracijah delujejo kot učinkovit fungicid in insekticid. Dobro raziskano je delovanje bora proti glivam in insektom. Učinkovitost borovih spojin je odvisna predvsem od deleža bora v posamezni spojini. Borove spojine delujejo tudi proti glivam modrivkam in plesnim. Borove spojine spadajo med najvarnejše biocide za zaščito lesa (Lesar B. in Humar M., 2007).

Glavna značilnost borovih spojin je dobra difuzivnost, ki omogoča dobro zaščito slabo permeabilnih lesnih vrst. 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. Bor že v impregniranem lesu ni trdno fiksiran, ampak zaradi vlage difundira iz mesta višje koncentracije na mesto z nižjo. Na difuzivnost

vplivajo številni dejavniki: vlažnost lesa, koncentracija raztopine, čas trajanja difuzije, temperatura. Vplivajo pa tudi drugi dejavniki, ki so v tesni zvezi z anatomskimi, fizikalnimi in kemičnimi karakteristikami lesa. Izpiranje bora je v dobri korelaciji z vlažnostjo lesa. Višja ko je vlažnost, več bora se izpere iz lesa (Lesar B. in Humar M., 2007).

2.6.4 Vpliv temperature na reakcije z DMDHEU

DMDHEU reagira hitreje s hidroksilnimi skupinami lesa pri povišani temperaturi. S povišano temperaturo dovedemo več energije v proces reakcije in znižamo viskoznost raztopine reagenta, kar pripomore k višjim navzemom.

Najpogostejši temperaturni interval, ki pospeši reakcije lesa z DMDHEU, je med 80 in 175 °C (Van der Zee in sod., 1998; Militz, 1993). Po literaturnih podatkih je optimalna temperatura modifikacije med 100 in 125 °C (Van der Zee in sod., 1998; Yasuda in Minato, 1994; Krause in sod., 2003). Izjema je Ashaari s sodelavci (1990), ki je premrežil hidroksilne skupine lesa z DMDHEU že pri 55 °C (Hill, 2006).

2.6.5 Čas poteka reakcij

Trajanje kemične modifikacije je odvisno od uporabljenega postopka in izbire kemičnega reagenta. Na sam potek pa vplivajo še številni drugi dejavniki, kot so: permeabilnost in kemična sestava drevesne vrste, dimenzije vzorcev, katalizator, temperatura in drugi.

Modifikacija lesa z DMDHEU večinoma poteka do 24 ur (Van der Zee in sod., 1998; Militz, 1993; Krause in sod., 2003), vendar je Ashaari s sodelavci (1990) izvedel modifikacijo lesa z DMDHEU samo v štirih urah (Hill, 2006).

2.6.6 Drevesna vrsta

Stopnja kemične modifikacije (polimerizacije) je odvisna od permeabilnosti in kemične sestave lesnega tkiva. Prevodnost lesnega tkiva je zelo variabilna lastnost. Permeabilnosti in kemične sestave ene drevesne vrste ne moremo posploševati na vse drevesne vrste, saj do razlik prihaja že pri isti vrsti. Vnašanje kemičnega sredstva poteka po porozni kapilarni strukturi lesa. Variabilna prevodnost v radialni smeri je odvisna od razlik v prevodnosti

radialno potekajočih trakov, tangencialna prevodnost pa je odvisna od stanja pikenj v radialnih stenah, kjer je njihova gostota največja (Gorišek, 1994).

Uspešno so bile modificirane z DMDHEU naslednje drevesne vrste: ameriški ambrovec, rdeči bor, bukev, japonska kriptomerija, japonska bukev, sitka (Hill, 2006).

2.6.6.1 Ekstraktivne snovi

Odvisno od drevesne vrste, ekstraktivi v lesu predstavljajo približno 0,5 do 20 % mase lesa. Prisotnost ekstraktivov predstavlja problem pri modifikaciji lesa. Pri kemični modifikaciji lahko ekstraktivne snovi preprečijo nastanek vezi med reagentom in lesnimi polimeri ali reagirajo s kemičnim sredstvom in tako znižajo stopnjo modifikacije (navzem sredstva). Ekstraktivne snovi vplivajo tudi na vrednost pH kemičnega sredstva in s tem onemogočajo reakcijo. S prisotnostjo temperature in vakuumu ekstraktivne snovi lahko migrirajo na površino lesa (Hill, 2006).

2.6.7 Lastnosti DMDHEU modificiranega lesa

2.6.7.1 Odpornost proti glivam

Na odpornost z DMDHEU modificiranega lesa proti biotičnim dejavnikom vplivajo parametri kemične modifikacije, koncentracija vodne raztopine DMDHEU ter stopnja modifikacije.

Lesu, modificiranemu z DMDHEU, se spremeni kemična zgradba. Specifični encimi gliv takšnih polimerov niso sposobni razgraditi. Znižana ravnovesna vlažnost z DMDHEU modificiranega lesa močno spremeni življenjske pogoje za glive.

Lesu, modificiranemu z DMDHEU, se močno zmanjša navlaževanje, s tem ravnovesna vlažnost, poveča pa se dimenzijska stabilnost. Zaradi dimenzijske stabilnosti lesa nastaja na površini manj razpok, preko katerih bi lahko prišlo do okužbe s sporami gliv. Manjša adsorpcija in s tem ravnovesna vlažnost (pod 20 %) pa preprečuje razvoj gliv.

Videlov (1989) je tretiral borove vzorce z vodno raztopino DMDHEU, z dodatkom katalizatorja $MgCl_2$. Modificiran les se je uporabil za testiranje biološke odpornosti. Še posebno dobre rezultate je dobil pri določanju odpornosti proti glivi rjave trohnobe *Coniophora puteana*. Vzrok za odpornost DMDHEU modificiranega lesa proti glivam rjave

trohnobe pripisuje spremembi kemijske strukture lesa in tudi toksičnosti substanc v lesu (Hill, 2006).

Videlov (1989) in Van der Zee s sodelavci (1998) poročata, da med zamreženjem DMDHEU z lesnimi polimeri pride do nastanka prostega formaldehida (Hill, 2006). Prosti formaldehid ima toksičen, kancerogen, alergen in mutagen učinek (Katović in Soljačić, 1983).

Posledico manjše okužbe z glivami modrivkami pripisujejo večji odpornosti modificiranega lesa z mDMDHEU proti UV-degradaciji (Xie in sod., 2005), saj se zmanjša dostopnost enostavno dostopnih produktov fotodegradacije (Shoeman in Dickinson, 1997).

Xie in sodelavci (2008) so tretirali beljavo rdečega bora z raztopino mDMDHEU, ki je vsebovala katalizator magnezijev klorid ($MgCl_2$). Vzorce so za 18 mesecev izpostavili zunanjim vremenskim pogojem. Ugotovili so, da modificirani vzorci z mDMDHEU ne preprečujejo okužbe z glivami modrivkami, vendar močno zmanjšajo obseg okužbe. Ključni dejavnik je močno zmanjšanje navlaževanja modificiranega lesa in s tem manjša ravnovesna vlažnost modificiranega lesa, kar preprečuje okužbo z glivami modrivkami in plesnimi (Xie in sod., 2008).

2.6.7.2 Dimenzijska stabilnost

Ugotovitve različnih avtorjev kažejo, da je DMDHEU modificiran les bolj dimenzijsko stabilen kot nemodificiran. Militz (1993) poroča o 5 do 75 % protikrčitveni učinkovitosti, Yasuda in Minato (1994) navajata 25 do 55 % protikrčitveno učinkovitost. Van der Zee in sodelavci (1998) so dosegli do 40 % protikrčitveno učinkovitost. Krause in sodelavci (2003) navajajo čez 50 % protikrčitveno učinkovitost.

Razlike v protikrčitveni učinkovitosti (ASE) pri različnih avtorjih pripisujemo različnim koncentracijam vodne raztopine DMDHEU, temperaturi modifikacije, času impregnacije, času modifikacije in uporabi različnih katalizatorjev pri postopku modifikacije lesa. Van der Zee in sodelavci (1998) navajajo, da je dimenzijska stabilnost z DMDHEU modificiranega lesa odvisna predvsem od koncentracije vodne raztopine DMDHEU in od uporabljenega katalizatorja.

2.6.7.3 Mehanske lastnosti – modul elastičnosti

Yasuda in Minato (1994) poročata, da se je modul elastičnosti DMDHEU modificiranega lesa znižal. Xie in sodelavci (2005) navajajo, da se natezna trdnost lesa, modificiranega z DMDHEU, zniža. Tomažič (2006) je uporabil nedestruktivno dinamično vibracijsko metodo za merjenje elastičnosti DMDHEU modificiranega lesa. Ugotovil je, da se povprečni elastični modul DMDHEU modificiranega lesa zmanjša, kar pomeni, da je pri enaki obremenitvi deformacija modificiranega lesa večja od deformacije nemodificiranega lesa. Mehanske lastnosti modificiranega lesa so močno odvisne od temperature modifikacije (Tomažič, 2006).

2.6.7.4 Ravnovesna lesna vlažnost in adsorpcija

Ravnovesna lesna vlažnost je odvisna predvsem od števila hidroksilnih skupin v celični steni in od velikosti por v celični steni. Ravnovesna vlažnost lesa modificiranega z DMDHEU je v primerjavi z nemodificiranim lesom nižja. Sprememba ravnovesne vlažnosti še posebej pride do izraza pri maksimalni vlažnosti, kjer v modificiranem lesu DMDHEU zavzame prostore v lumnih in mikroporah celične stene, ki ga bi sicer zapolnila voda (Krause in sod., 2003). Krause in sodelavci (2003) navajajo, da je ravnovesna lesna vlažnost odvisna od vrste in koncentracije uporabljenega katalizatorja. Uporaba magnezijevega klorida ($MgCl_2$) prispeva k dodatnemu vnosu hidrofilnih skupin v modificiran les.

Raziskave vlažnosti lesa kažejo, da DMDHEU reagent zelo malo vpliva na hidroksilne skupine lesnih polimerov, vendar zmanjša vlažnost lesa z zapolnitvijo vrzeli v celični steni. (Yasuda in sod., 1995).

2.6.7.5 Vpliv UV-svetlobe na nemodificiran les in z DMDHEU modificiran les

Daljša izpostavitve lesa zunanjim vremenskim pogojem, predvsem direktni sončni svetlobi povzroča temnenje površine lesa, ki je posledica kemijske degradacije lesnih polimerov in jo v največji meri povzročajo žarki UV. Vse glavne sestavine lesa so občutljive na UV-svetlobo, najbolj pa lignin, saj absorbira od 80 do 95 % žarkov UV (Tomažič, 2006).

Yusuf in sodelavci (1995) navajajo, da les, tretiran z DMDHEU, kaže izboljšane odpornosti pred naravnim in umetno pospešenim staranjem v primerjavi s kontrolnimi vzorci. Na z DMDHEU modificiranim lesu so bile opazne le manjše poškodbe (Hill, 2006).

Xie in sodelavci (2008) so za 18 mesecev izpostavili z mDMDHEU tretirane vzorce rdečega bora zunanjim vremenskim pogojem. Nemodificirani vzorci so močno posiveli, medtem ko so z mDMDHEU modificirani vzorci le blago posiveli. Zmanjšanje diskoloracije z mDMDHEU modificiranega lesa pripisujejo manjšemu obsegu fotodegradacije celične stene. Na nemodificiranem lesu so se pojavile daljše in globlje razpoke, medtem ko so bile te pri modificiranem lesu manjše in manj številne. Analiza površine modificiranih vzorcev je pokazala zmanjšanje hrapavosti in valovitosti v primerjavi z nemodificiranimi vzorci.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Vzorci lesa

Testni vzorci so bili izdelani iz beljave bora (*Pinus sylvestris*) in iz beljave smreke (*Picea abies*) dimenzij $90 \times 40 \times 10$ mm. Vzorci so imeli na spodnji strani na sredini 4 mm globok in 2 mm širok utor. Vrhna stran (testna stran) je imela zaokrožene robove z 2 mm radijem. Vzorci so bili izdelani v skladu s standardom SIST EN 152-1 (1988).

Standard SIST EN 152-1 (1988) predpisuje naslednje parametre: vzorci morajo biti brez grč, brez vidnih smolnih kanalov, brez razpok, imeti morajo čim bolj vzporedne branike, inklinacija branik med 0 in 45° . Les ne sme biti okužen z lesnimi glivami. Za preizkus smo uporabili 130 vzorcev.

3.1.2 Reagent za modifikacijo lesa

Kemijski reagent MELDUR EXP DMES (Melamin, Kočevje),
datum izdelave 11.7.2008,
proizvajalec: podjetje Melamin Kočevje.

Preglednica 5: Fizikalne in kemične lastnosti sredstva Meldur (Melamin, 2003)

FIZIKALNE IN KEMIČNE LASTNOSTI	
Videz	Prozorno rumenkasta tekočina
Vonj	Specifičen, rahlo po formaldehidu
Vrelišče	ca. 100°C
Parni tlak	ca. 23 hPa (pri 20°C)
Vrednost pH	6,0–8,5
Topnost v vodi	Neomejena
Relativna gostota (pri 20°C)	ca. 1,2 g/mL glede na gostoto vode
Vsebnost suhe snovi	41,88 %
Obstojnost pri 20 do 25°C	60 dni
Prosti formaldehid	Pod 1 %

3.1.3 Katalizator

Borova kislina (H_3BO_3) je bela kristalna snov. Različne koncentracije borove kisline dobimo z raztapljanjem z destilirano vodo.

3.1.4 Vakuumska tlačna komora

Kemična in termična modifikacija, je potekala v vakuumu. Uporabili smo vakuumsko tlačno komoro proizvajalca Kambič. Notranji obod komore je ogrevan s tremi grelci, ki so pritrjeni na obod komore. Vakuumiranje komore poteka z membransko črpalko. Program delovanja in temperaturo nastavljamo ročno in digitalno na komandni plošči. Na komandni plošči nam je omogočeno spremljanje razmer v komori, kot so: temperatura komore, temperatura v notranjosti lesa, tlak komore, vakuum komore. Podatke lahko izpisujemo v izbranem časovnem intervalu na igličnem tiskalniku.

Tehnični podatki:

dimenzija komore za modifikacijo:

- premer 210 mm
- globina 600 mm
- prostornina $0,031\text{ m}^3$

priključna moč	2000 W
grelci	210, 270 in 1025 W
temperaturno območje	5 °C nad sobno temperaturo do 200 °C
tlak	0,030 do 10 barov
vakuumaska črpalka	MZ 2C; Vacuubrand

Kontrolna in merilna oprema:

temperaturni regulator	DIGIGREM
temperaturna sonda	PT 100
merilec tlaka	- 1 do + 15 bar
elektronski senzor tlaka	ECO_TRONIC, - 1 do + 15 bar

3.1.5 Testne glive

Učinkovitost kemično in termično modificiranih vzorcev proti glivam modrivkam smo testirali po evropski standardni metodi EN 152-1 (1988). Za testiranje smo uporabili spore dveh vrst gliv modrivk:

- *Aureobasidium pullulans* (de Barry) Arnaud
ZIM L060 KPZL 103 (BFWS), 1980
Medij PDA/Parafin.
- *Sclerophoma pithyophila* (Corda) Hohn
ZIM L070 KPZL 115 (BFWS), 1980
Medij PDA/Parafin.

Spore gliv modrivk smo dobili iz banke glivnih kultur na Biotehniški fakulteti – Oddelek za lesarstvo – Katedra za patologijo in zaščito lesa.

3.1.6 Kemikalije, potrebne za pripravo tekočega hranilnega gojišča

Tekoče hranilno gojišče smo pripravili po standardu SIST EN 152-1 (1988). Za pripravo tekočega hranilnega gojišča potrebujemo:

- a) koncentrirani sladki ekstrakt (malt extract),
- b) citronsko kislino monohidrat ($C_6H_8O_7 \times H_2O$),
- c) raztopino NaOH,
 $NaOH \quad M = 39,997$
- d) raztopino HCl,
37 % HCl z gostoto 1,186 g/ml
 $M(HCl) = 36,5 \text{ g/mol.}$

pH vrednost dobljene raztopine smo preverili z napravo 827 pH Lab (Metrohm).

3.1.7 Premaz za zatesnitev čel vzorcev

SREDSTVO: EPOLOR

Masno razmerje (komponenta A in B) 9 : 1,

Razredčilo: EPOLOR HB,

Proizvajalec: Color Medvode.

3.2 METODE

3.2.1 Potek kemične modifikacije vzorcev

Vzorci so bili zaščiteni po dvostopenjskem postopku:

- a) kemična modifikacija z reagentom,
- b) utrjevanje pri povišani (150 °C, 170 °C in izjemoma sobni) temperaturi.

Reagent za kemično modifikacijo je bila vodna raztopina sredstva Meldur v dveh različnih koncentracijah (5 in 10 %) z in brez dodatka katalizatorja borove kisline (H_3BO_3) koncentracije 4 %.

Del vzorcev ni bil impregniran s kemijskim reagentom, temveč le termično modificiran (utrjen) pri povišani temperaturi.

Za vsak postopek smo uporabili po pet vzorcev iz lesa beljave smreke in bora:

a.) KEMIČNA MODIFIKACIJA

MELDUR 5 % koncentracija

- utrjevanje:
 - 150 °C
 - 150 °C + katalizator (H_3BO_3)
 - 170 °C + katalizator (H_3BO_3)
 - 170 °C
- brez utrjevanja:
 - sobna T + katalizator (H_3BO_3)

MELDUR 10 % koncentracija

- utrjevanje:
 - 150 °C
 - 150 °C + katalizator (H_3BO_3)
 - 170 °C + katalizator (H_3BO_3)
 - 170 °C
- brez utrjevanja:
 - sobna T + katalizator (H_3BO_3)

b.) TERMIČNA MODIFIKACIJA

150 °C

170 °C

c.) KONTROLA

kontrola absolutni vzorci

3.2.2 Priprava testnih vzorcev

Vzorci smo zbrusili z brusnim papirjem granulacije 120 in 150. Z brušenjem smo odstranili razna natrgana vlakna lesa, ki so nastala pri obdelavi vzorcev. S tem smo dosegli približno primerljivo kvaliteto površin vzorcev in preprečili odstopanje mas zaradi odpadanja delcev pri nadaljnjih postopkih obdelave. Vse vzorce smo oštevilčili z grafičnim pisalom in jih postavili v laboratorijski sušilnik za 24 ur pri temperaturi sušenja $103\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$, da so se posušili do absolutno suhega stanja. Sledilo je hlajenje vzorcev v eksikatorju in nato tehtanje vzorcev na laboratorijski tehtnici. Rezultate tehtanja smo podajali v gramih na dve decimalni mesti natančno (slika 6).



Slika 6: Laboratorijski sušilnik (levo). Eksikator in laboratorijska tehtnica (desno)

3.2.3 Priprava vodne raztopine Meldurja

Uporabljeni Meldur je vseboval 41,88 % suhe snovi. Iz izhodiščnega reagenta smo pripravili dve raztopini, 5 in 10 % koncentraciji sredstva Meldur, s katerima smo modificirali vzorce. Potrebna količina posamezne raztopine za impregnacijo je bila 4 L.

1.) Meldur 10 % koncentracija iz 41,88 s.s.

Enačba:

$$23,88\text{ g Meldur}_{10\%} + 76,12\text{ H}_2\text{O} = 100\text{ g }10\%\text{ raztopine} \quad \dots(3)$$

2.) Meldur 5 % koncentracija iz 41,88 s.s.

Enačba:

$$11,94 \text{ g Meldur } 5 \% + 88,06 \text{ H}_2\text{O} = 100 \text{ g } 5\% \text{ raztopine} \quad \dots(4)$$

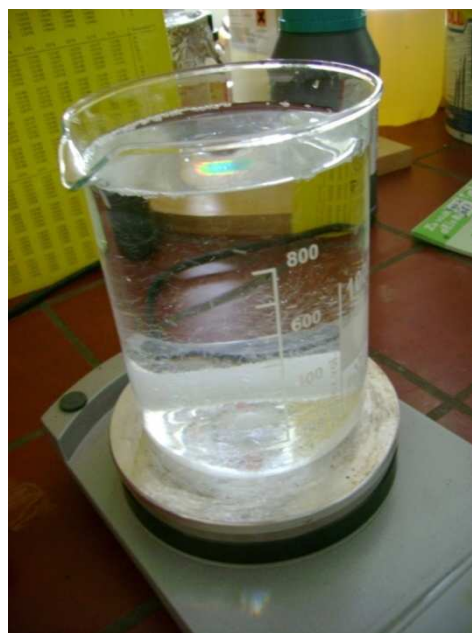
3.2.4 Priprava vodne raztopine katalizatorja

Uporabili smo katalizator borove kisline (H_3BO_3). Pripraviti je bilo potrebno 4 % raztopino katalizatorja H_3BO_3 . Potrebna količina 4 % raztopine H_3BO_3 , za modifikacijo s 5 in 10 % raztopino Meldurja, je bila 4000 g.

Enačba:

$$40 \text{ g B}_2\text{O}_3 + 960 \text{ g H}_2\text{O} = 1000 \text{ g } 4 \% \text{ raztopine H}_3\text{BO}_3 \quad \dots(5)$$

Borovo kislino v obliki trdih belih kristalnih delcev smo raztopili v destilirani vodi. H_3BO_3 je, zaradi velike mrežne energije, slabo topna v destilirani vodi, saj je čas topljenja zrnc znašal 1 uro in 50 min. Dobljena 4 % raztopina H_3BO_3 je imela izrazit vonj (slika 7).



Slika 7: Borova kislina (levo). 4 % raztopina H_3BO_3 (desno)

- Meldur 10 % koncentracija iz 41,88 % s.s. + katalizator H_3BO_3 4 % raztopina.

Enačba:

$$23,88 \text{ g MELDUR } 10\% + 25 \text{ g H}_3\text{BO}_3 \text{ 4 \% raztopina} + 51,12 \text{ g H}_2\text{O} = 100 \text{ g} \quad \dots(6)$$

- Meldur 5 % koncentracija iz 41,88 % s.s. + katalizator H_3BO_3 4 % raztopina.

Enačba:

$$11,94 \text{ g MELDUR}_{5\%} + 25 \text{ g H}_3\text{BO}_3 \text{ 4 \% raztopina} + 63,06 \text{ g H}_2\text{O} = 100 \text{ g} \quad \dots(7)$$

3.2.5 Kemična modifikacija vzorcev lesa s sredstvom Meldur

Za kemično modifikacijo vzorcev iz lesa smreke in bora smo uporabili štiri pripravke:

- Meldur 5% raztopina,
- Meldur 5% raztopina z dodatkom katalizatorja H_3BO_3 4% raztopina,
- Meldur 10% raztopina,
- Meldur 10% raztopina z dodatkom katalizatorja H_3BO_3 4% raztopina.

Vzorci iz lesa smreke in bora smo zložili v namenske posode za vakuumiranje (korita). Na dno korita smo postavili polietilensko mrežo. Nanjo smo naložili suhe vzorce. Vzorce smo po plasteh ločili z mrežo. Postopek smo ponovili tolikokrat, da smo dobili tri do štiri plasti vzorcev. Na zgornjo plast vzorcev smo ponovno položili mrežo in obtežili s svinčnimi utežmi. Naloga uteži je bila preprečitev plavanja vzorcev. Z ločevanjem vzorcev med sabo smo dosegli boljše zalitje z vodno raztopino. Vzorce smo prelili s pripravljeno raztopino sredstva Meldur. Vzorci so bili ves čas potopljeni v sredstvu Meldur (upoštevali smo tudi vpijanje sredstva v les) (slika 8).



Slika 8: Namestitev vzorcev za impregnacijo

Tako pripravljena korita smo postavili v vakuumsko-tlačno komoro, s katero smo izboljšali vpijanje sredstva v les. Vakuumiranje je trajalo toliko časa, dokler ni bil dosežen podtlak 0,935 mbar, pri katerem smo vakuumirali še dodatnih 10 minut. Z vakuumiranjem ustvarimo podtlak, s katerim omogočimo lažje prodiranje sredstva v celične lumne lesa. Zaradi hlapenja sredstva in izpusta zraka iz lumnov celic je v komori začel podtlak padati. 30 minut pred koncem postopka smo vključili vakuumsko črpalko, da smo ponovno dosegli podtlak 0,935 mbar. Celotni postopek vakuumiranja je trajal 60 minut. Postopek vakuumiranja smo za vsak tip reagentov ponovili ločeno štirikrat. Po končanem vakuumiranju smo korita vzeli iz komore in jih eno uro pustili na normalnem zračnem tlaku, nakar smo vzorce vzeli iz korit in jih narahlo obrisali. Sledilo je tehtanje vzorcev in beleženje podatkov. Izločili smo vzorce iz lesa bora (41–45; 46–50) in smreke (41–45; 46–50), katerih nadaljnji postopek utrjevanja je potekal pri sobnih pogojih. Ostale vzorce smo dali v sušilnik za tri dni pri temperaturi sušenja 45 °C (preglednica 6).

Preglednica 6: Oznake vzorcev bora in smreke pri različnih koncentracijah raztopine Meldur za modifikacijo

Vzorci smreke (od – do)	Vzorci bora (od–do)
1. Meldur 5 % raztopina	
1–5	1–5
11–15	11–15
2. Meldur 5 % raztopina z dodatkom katalizatorja H_3BO_3 4 % raztopina	
6–10	6–10
16–20	16–20
41–45	41–45
3. Meldur 10 % raztopina	
21–25	21–25
31–35	31–35
4. Meldur 10 % raztopina z dodatkom katalizatorja H_3BO_3 4 % raztopina	
26–30	26–30
36–40	36–40
46–50	46–50

3.2.5.2 Navzem raztopine Meldur po kemični modifikaciji

Navzem je količina kemičnega sredstva, ki jo les vpije pri postopku kemične modifikacije - impregnaciji. Poznamo suhi in mokri navzem. Mokri navzem izraža celotno količino vpitega sredstva (s topilom). S suhim navzemom pa podajamo količino vnesenega sredstva.

Navzem je odvisen od: drevesne vrste, strukturnih lastnosti vzorca, vlažnosti lesa, obdelanosti površine, vrste in sestave zaščitnega sredstva ter od postopka kemične modifikacije - impregnaciji. Navzem je eden od osnovnih podatkov, ki okarakterizirajo kvaliteto izvedene zaščite. Navzem mora biti dovolj visok, da zanesljivo prepreči okužbo z glivami ali napadi insektov.

Navzem smo določali s tehtanjem vzorcev pred postopkom zaščite (absolutno suhi) in po končani kemični modifikaciji – impregnaciji (prepojitev).

Enačba:

$$m_n = (m_2 - m_1) / V \quad (\text{kg/m}^3) \quad \dots(8)$$

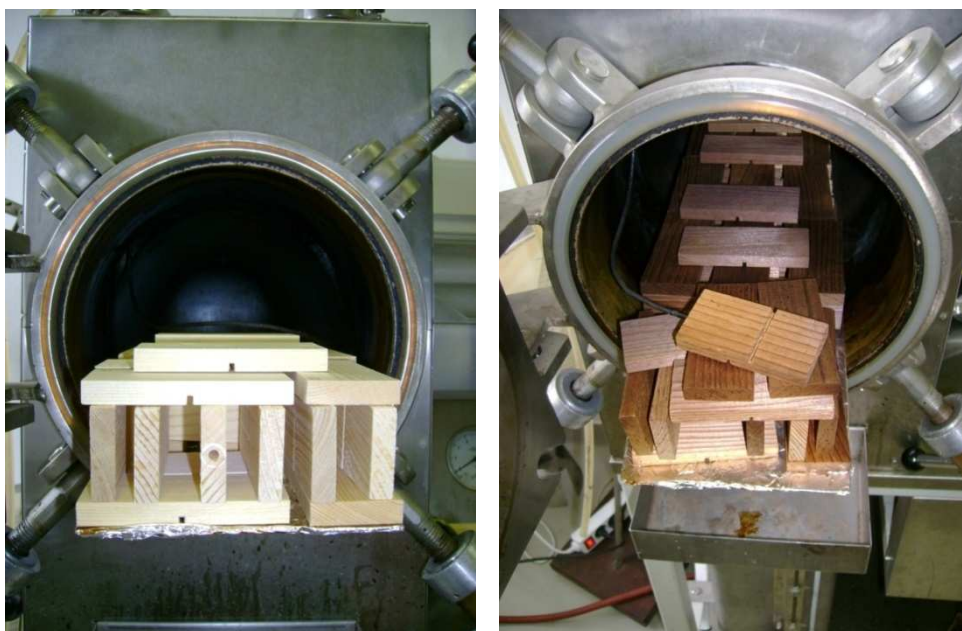
V = volumen vzorca

m_1 = masa absolutno suhih vzorcev

m_2 = masa kemično modificiranih – impregnaciji vzorcev

3.2.6 Postopek utrjevanja kemično modificiranega lesa

Posušene vzorce iz lesa bora in smreke smo zložili na kovinski pladenj ovit v alufolijo. Vzorce smo zložili tako, da je med njimi bil minimalni razmik. Tako pripravljen zložaj smo vstavili v vakuumsko-tlačno komoro. Zložaj smo prekrili z alufolijo, s katero smo preprečili kapljanje kondenzata s stropa komore na vzorce lesa. V zložaj smo vstavili tudi dodaten vzorec s sondo Pt 100. Dodaten vzorec je bil enakega preseka kot ostali vzorci. Med procesom kemične modifikacije smo s pomočjo temperaturne sonde spremljali temperaturo v notranjosti lesa (slika 9).



Slika 9: Modificirani vzorci pred (levo) in po termični modifikaciji (desno)

Postopek utrjevanja sredstva Meldur v lesu je potekal v treh fazah:

- a.) segrevanje do temperature utrjevanja,
- b.) proces utrjevanja pri konstantni temperaturi,
- c.) ohlajevanje lesa.

Parametre utrjevanja lesa (temperaturo komore, temperaturo v notranjosti lesa, tlak/podtlak in čas) smo beležili na papir v intervalu treh minut.

V prvi fazi smo v vakuumsko-tlačni komori izpostavili podtlak, ki je znašal 0,93 mbar in pričeli s postopnim segrevanjem komore, ki je trajalo približno 1 uro in 20 minut za ciljno temperaturo 150 °C in približno dve uri za ciljno temperaturo 170 °C. Podtlak v komori med utrjevanjem je začel padati zaradi sproščanja plinov iz lesa. Pri doseženemu nadtlaku smo ponovno vakuumirali in s tem preprečili pirolizo lesa. Naslednja faza se je začela, ko smo dosegli ciljno temperaturo utrjevanja. Utrjevanje lesa je potekalo tri ure pri konstantni temperaturi. V našem eksperimentu smo uporabili dve ciljni temperaturi, in sicer 150 in 170 °C. Po končanem utrjevanju lesa smo vakuumirali približno 10 minut, da smo odstranili preostanke vlage in plinaste produkte iz komore. Nato je sledila faza ohlajevanja, ki se je končala, ko je temperatura v notranjosti lesa padla pod 100 °C. V fazi ohlajevanja so bili vzorci ves čas v podtlaku.

Sledilo je naknadno sušenje vzorcev v sušilniku pri 103 ± 1 °C za 24 ur. Vzorce smo vzeli iz sušilnika in jih zložili v eksikator ter jih stehali. Rezultate tehtanja smo izrazili v gramih na dve decimalni mesti natančno.

Opisani postopek utrjevanja lesa smo uporabili za kemično modifikacijo vzorcev iz lesa bora in smreke:

a.) Kemična modifikacija pri temperaturi utrjevanja 150 °C.

- Meldur 5 % raztopina,
- Meldur 5 % raztopina z dodatkom katalizatorja H_3BO_3 4 % raztopina,
- Meldur 10 % raztopina,
- Meldur 10 % raztopina z dodatkom katalizatorja H_3BO_3 4 % raztopina.

b.) Kemična modifikacija pri temperaturi utrjevanja 170 °C.

- Meldur 5 % raztopina,
- Meldur 5 % raztopina z dodatkom katalizatorja H_3BO_3 4 % raztopina,
- Meldur 10 % raztopina,
- Meldur 10 % raztopina z dodatkom katalizatorja H_3BO_3 4 % raztopina.

c.) Termična modifikacija pri temperaturi modifikacije 150 °C.

d.) Termična modifikacija pri temperaturi modifikacije 170 °C.

Del vzorcev (kontrola) je bili le termično modificiran (utrjeni) pri povišani temperaturi.

3.2.7 Določanje spremembe mase zaradi vnosa reagenta

Sprememba mase zaradi vnosa reagenta (Weight Percent Change – WPC) se pojavi, ker se reagent veže na celične stene in zapolni lumne celic. WPC predstavlja odstotno povečanje ali zmanjšanje mase modificiranih vzorcev glede na njihovo začetno maso. Po drugi strani pa negativni WPC pomeni, da je prišlo do razgradnje lesne mase zaradi termične obdelave lesa.

Enačba:

$$WPC (\%) = [(m_m - m_o)/m_o] \times 100 \quad (\%) \quad \dots(9)$$

m_o = masa absolutno suhega nemodificiranega vzorca

m_m = masa absolutno suhega modificiranega vzorca po modifikaciji

Spremembo mase vzorcev zaradi vnosa reagenta (WPC) smo ugotavljali enkrat. Izvedli smo eno merjenje takoj po kemični modifikaciji.

3.2.8 Izpiranje vzorcev po SIST EN 84 (1997)

Po končanem postopku kemične modifikacije smo izvedli izpiranje/umetno staranje vzorcev smreke in bora po standardni metodi SIST EN 84 (1997). Izpiranje vzorcev je potekalo ločeno glede na različne koncentracije raztopine sredstva Meldur. Izpirali smo le kemično modificirane vzorce. Termično modificiranih in kontrolnih vzorcev nismo izpirali.

Vzorci smo zložili v namensko posodo za vakuumiranje, postopek je opisan v poglavju (3.2.5). Vzorce smo prelili z destilirano vodo v zadostni količini, da so ostali vzorci pod vodo tudi po vakuumiranju. Vzorce smo nato vakuumirali 20 minut (93 % vakuum) v vakuumsko-tlačni komori. Po končanem vakuumiranju smo vzorce pustili dve uri na normalnem zračnem tlaku. Vodo smo nato odlili ter vzorce ponovno prelili z destilirano vodo. Ponovna količina destilirane vode je bila odvisna od volumna vzorcev v posodi (petkratni volumen vzorcev v posodi). Vzorce smo pustili potopljene v vodi 14 dni. Vodo v tem obdobju smo zamenjali devetkrat. Prvič po koncu prvega dne ter drugič po koncu drugega dne. Preostalih sedem menjav vode smo izvedli v 12 dneh v intervalih, ki niso bili manjši od enega dne in večji od treh dni. Vzorce smo po končanem izpiranju postavili v sušilnik za tri dni pri temperaturi sušenja 45 °C (slika 10).



Slika 10: Izpiranje modificiranih vzorcev smreke in bora

3.2.9 Zaščita čel vzorcev

Standard EN 152-1 (1988) predvideva zaščito čel testnih vzorcev pred izpostavitvijo glivam modrivkam. Z zaščito obeh čel vzorca onemogočimo hiter prodor gliv modrivk skozi čelno površino v notranjost lesa.

Za premazovanje čel vzorcev smo uporabili premazno sredstvo EPOLOR. EPOLOR premazno sredstvo je sestavljeno iz dveh komponent. Pripraviti je bilo potrebno 100 g EPOLOR sredstva. Masno razmerje (komponenta A in B) je 9 : 1.

Izračun:

90 g komponente A + 10 g komponente B = 100 g EPOLOR premaznega sredstva ...(10)

Čela vzorcev smo premazali dvakrat, da smo zagotovili popolno prekritje por na čelni površini vzorca. Med prvim in drugim nanosom smo vzorce sušili v sušilniku pri 35 °C, dokler niso bila čela vzorcev suha na otip. Premazali smo vseh 130 vzorcev iz lesa bora in smreke (slika 11).



Slika 11: Zaščitena čela vzorcev smreke z EPOLOR premaznim sredstvom

3.2.10 Določanje odpornosti proti glivam modrivkam

3.2.10.1 Priprava vzorcev

Delovanju gliv modrivk smo izpostavili vzorce bora in smreke. Število vseh vzorcev je bilo 130 (kontrolni, kemično in termično modificirani):

a.) kemično modificirani vzorci s 5 in 10 % raztopino sredstva Meldur, z in brez dodatka 4 % katalizatorja H_3BO_3 pri temperaturi utrjevanja 150 °C in 170 °C,

- b.) kemično modificirani vzorci s 5 in 10 % raztopino, z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 brez utrjevanja (izpostavljeni sobnim pogojem),
- c.) termična modifikacija pri temperaturi modifikacije 150 °C in 170 °C,
- d.) kontrolni vzorci.

Rezultate površinskega obarvanja smo podali kot povprečje meritev na 5 vzorcih.

3.2.10.2 Priprava tekočega hranilnega gojišča

Tekoče hranilno gojišče smo pripravili po navodilih standarda SIST EN 152-1 (1988). Potrebno je bilo pripraviti 2500 mL tekočega hranilnega gojišča. V 2500 mL posodo smo zatehtali 50 g koncentriranega sladnega ekstrakta (maltexttract), nato smo dodali 31,25 g citronske kisline monohidrata, dolili 300 mL 1 M NaOH in 975 mL 0,1 M HCl. Vse skupaj smo razredčili z destilirano vodo na 2500 mL. Pripravljena raztopina je morala imeti vrednost pH 4,2. Vrednost pH raztopine smo preverili z napravo 827 pH Lab (Metrohn za merjenje pH vrednosti). pH smo uravnavali z dodajanjem bodisi raztopine NaOH (baza) ali pa raztopine HCl (kisline) (slika 12).



Slika 12: Maltexttract, citronska kislina, NaOH, raztopina HCl in raztopina NaOH

Pripravljeno hranilno raztopino smo nalili v predhodno sterilizirane elmajerice. V vsako elmajerico smo nalili 150 mL hranilne raztopine. Elmajerice smo pokrili s papirjem in jih z

vsebnostjo hranilne raztopine sterilizirali v avtoklavu 40 minut pri temperaturi 121 °C oziroma tlaku 1,5 bara.

V ohlajen medij smo v polovico elmajeric cepili kulturo glive *Aureobasidium pullulans*, v ostalo polovico pa kulturo glive *Sclerophoma pithyophila*. V vsako elmajerico smo dodali po dva cepiča izbrane glive. Površina vsakega cepiča je bila približno 1 cm². Inokulacija gliv je potekala pod sterilnimi pogoji v laminariju (sterilna komora), kar je preprečevalo okužbo s sporami iz zraka. Po vsakem posameznem cepljenju smo skalpel namočili v alkohol in nato obžgali nad gorilnikom, s tem smo zagotovili sterilnost za prenos cepiča. Nad gorilnikom smo obžigali tudi rob elmajeric in s tem zmanjšali verjetnost nezaželenne kontaminacije. .

Po cepljenju smo elmajerice zaprli z aluminijsko folijo in papirjem, vse skupaj pa pritrdili z gubicami. Tako pripravljena inkulirana gojišča smo postavili v komoro na stresalnik. Glivi sta preraščali sedem dni ob konstantnem stresanju 80 min⁻¹. Temperatura v komori je bila 25 °C. Po sedmih dneh oziroma ko so glive tvorile zadosti spor, smo nadaljevali s poizkusom (slika 13).



Slika 13: V laminariju (brezprašna komora) smo izvedli inkulacijo gojišča (levo) in glivna gojišča na stresalniku (desno)

3.2.10.3 Priprava Kollejevih steklenic, vzorcev in pribora

Pripraviti je bilo potrebno 130 Kollejevih steklenic. Kollejeve steklenice smo najprej sprali z etanolom. Po osužitvi Kollejevih steklenic je sledilo vstavljanje filter papirja na spodnjo stran

Kollejevih steklenic (utor). Kollejeve steklenice smo zaprli z aluminijasto folijo in s papirjem za avtoklaviranje ter pokrov pritrdili z gubicami. Pripravljene Kollejeve steklenice smo sterilizirali v avtoklavu 30 minut. Po avtoklaviranju smo jih zložili na delovni pult, da se ohladijo. Sterilizirali smo tudi potrebni pribor (dve 2000 mL čaši, 500 mL in 250 mL čaši, 15 mL merilni valj, filtre) v avtoklavu 20 minut. Opravili smo tudi sterilizacijo vzorcev. Po pet smo jih zavili v papir za avtoklaviranje. Vzorce smo sterilizirali v avtoklavu 15 minut. Avtoklaviranje je potekalo pri temperaturi 121 °C oziroma tlaku 1,5 bara (slika 14).



Slika 14: Avtoklava za sterilizacijo (desno). Pripravljene Kollejeve steklenice po avtoklaviranju (levo)

Pribor in vzorce smo po avtoklaviranju zložili v laminarij (brezprašna komora). Pred vnosom pribora in vzorcev v laminarij smo vključili sistem za prepihanje zraka. Po končanem vnosu smo prižgali UV-luč (sterilnost okolja) in jih pustili do naslednjega dne.

3.2.10.4 Priprava suspenzije spor in okužba vzorcev

Po preraščanju smo gojišče iz 14 elmajeric prefiltrirali skozi sterilno gazo v 2000 mL čaši. Obe glivi smo skupaj združili v razmerju 1:1. Dobili smo suspenzijo spor gliv modrivk za okužbo vzorcev. Iz 2000 mL čaše smo združeno gojišče prelil v 500 mL čašo in 250 mL čašo. 250 mL čaša je služila za pretakanje gojišča v 15 mL merilni valj. Vsako Kollejevo steklenico smo odprli (aluminijasto folijo in papir). Nad plinskim gorilnikom smo obžgali rob Kollejeve steklenice in vanjo nalili 15 mL suspenzije spor gliv modrivk. Nato smo pinceto namočili v etanol ter obžgali nad gorilnikom. S pinceto smo prijeli vzorec, ga pomočili v suspenzijo spor gliv modrivk (v 500 mL čaši) ter ga vstavili v Kollejevo steklenico. Paziti je bilo potrebno na pravilno orientacijo Kollejeve steklenice (na spodnji strani utor). Vzorec smo vstavili tako, da

je bila ploskev z utorom na papirju, ravna ploskev pa obrnjena navzgor. Rob Kollejeve steklenice smo ponovno obžgali nad gorilnikom, obžgali smo tudi pokrov alufolije. Kollejeve steklenice smo zaprli z alufolijo in papirjem ter zatesnili z gumicami. Postopek vstavljanja vzorcev v Kollejeve steklenice smo ponovili 129-krat.

Delo je potekalo v brezprašni komori pod sterilnimi pogoji (slika 15).



Slika 15: Laminarij s potrebnim priborom za okužbo vzorcev. Kollejeve steklenice z vsebnostjo 15 mL suspenzije gliv modrivk in z vstavljenim vzorcem

Kollejeve steklenice z vzorci smo zložili v rastno komoro. Pogoji v rastni komori so bili:

- temperatura komore 25 ± 1 °C,
- relativna zračna vlažnost 70 ± 5 %,
- čas izpostavitve vzorcev glivam modrivkam je bil šest tednov.

Po šestih tednih smo Kollejeve steklenice z vzorci vzeli iz rastne komore. Vzorce smo izolirali iz steklenic in jih očistili z vlažno krpo. Sledilo je ocenjevanje obsega in intenzivnosti obarvanja (slika 16).



Slika 16: Zložaj Kollejevih steklenic z vzorci v rastni komori (zgoraj)

3.2.11 Ocenjevanje pomodrelosti po standardni metodi SIST EN 152-1 (1988)

Po šesttedenski izpostavitvi sporam smo vizualno ocenili pomodrelost vzorcev in tako določili učinkovitost kemične in termične modifikacije (sliki 17 in 18). Stopnjo pomodrelosti smo ocenili z ocenami, predpisanimi v standardu. Ocenjujemo le zgornjo površino vzorca (preglednica 7).

Preglednica 7: Ocena pomodrelosti po standardu SIST EN 152-1 (1988)

OCENA	OPIS VZORCA
0	Površina ni pomodrela , madežev na površini ne opazimo.
1	Površina je minimalno in zato nepomembno pomodrela : največji dovoljeni premer madežev je 2 mm, vseh madežev ni več kot 10.
2	Les je pomodrel : če so madeži med seboj povezani in je pomodrelo do 1/3 zgornje površine vzorca. Če madeži med seboj niso povezani in je pomodrelo do 1/2 zgornje površine vzorca.
3	Les je močno pomodrel : če so madeži med seboj povezani in je pomodrelo več od 1/3 zgornje površine vzorca. Če madeži med seboj niso povezani in je pomodrelo več od 1/2 zgornje površine vzorca.

Kontrolni vzorci morajo dobiti oceno 3 (tudi ocena 2), da je test regularen. Učinkovitost sredstva Meldur pa določimo z ocenjevanjem modificiranih vzorcev. Učinkovitost sredstva Meldur je zadovoljiva, če pomodrelost modificiranih vzorcev ocenimo z 0 ali 1.



Slika 17: Vzorec izpostavljen sporam v Kollejevi steklenici (levo). Neočiščen vzorec hif po izpostavljenem šesttedenskem času v rastni komori (desno)

Izmerili smo tudi pomodrelost notranjosti vzorcev. Vzorce smo prežagali 30 mm z vsakega čela. Na obeh dobljenih prečnih površinah smo na treh mestih (10 mm od stranskega roba in na sredini) izmerili globino neobarvanega dela. Natančnost merjenja je bila $\pm 0,5$ mm. Ocenjevanja globinskega obarvanja nismo v celoti izvedli zaradi prevelike potemnelosti modificiranih vzorcev (slika 18).



Slika 18: Kontrolni vzorci bora (levo). Modificirani vzorci bora (desno)

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 NAVZEM VZORCEV

Po prvi stopnji kemične modifikacije – impregnaciji smo gravimetrično določili mokri navzem sredstva Meldur različnih koncentracij v lesu smreke in bora. Glavni parameter pri kemični modifikaciji, ki je vplival na mokri navzem, sta bili sestava impregnacijskega sredstva Meldur in lesna vrsta.

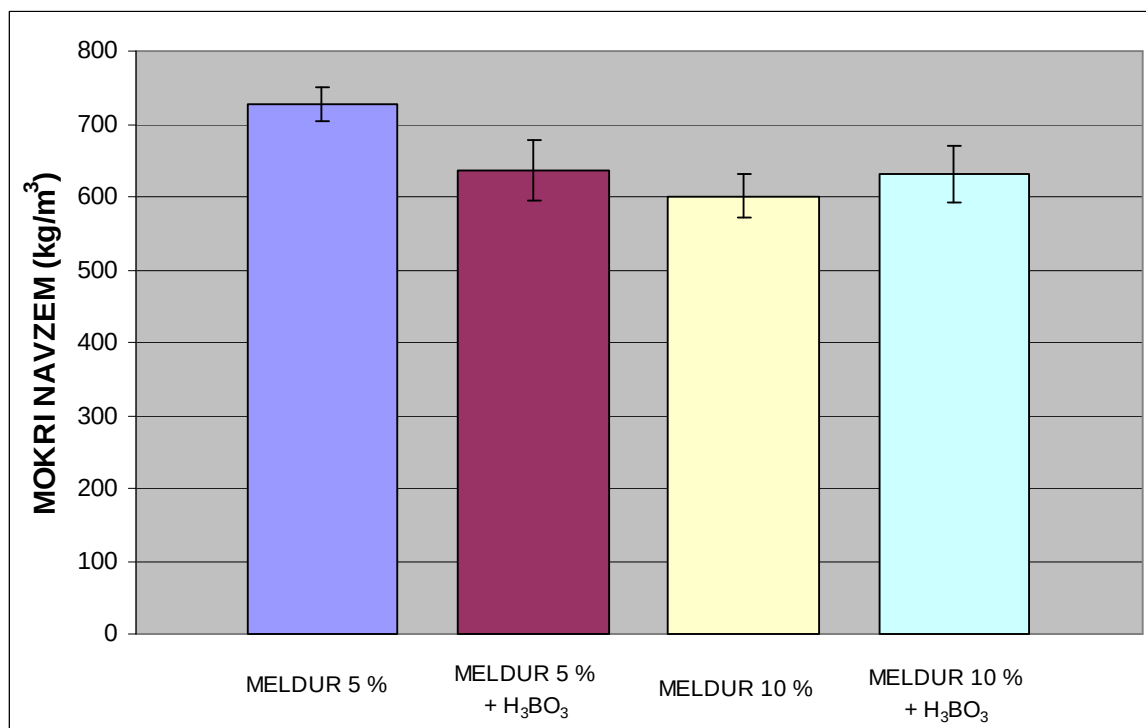
Vzorci iz lesa smreke so med kemično modifikacijo v povprečju vpili od 601 do 727 kg/m³ sredstva Meldur z ali brez katalizatorja (preglednica 8). Vzorci iz lesa bora pa so med kemično modifikacijo v povprečju vpili od 749 do 780 kg/m³ sredstva Meldur z in brez katalizatorja (preglednica 8). Vzorci iz lesa smreke so med kemično modifikacijo s 5 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem in 10 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja dosegli nižje povprečne mokre navzeme od vzorcev lesa bora, modificiranih z enakima koncentracijama sredstva Meldur (preglednica 8).

Preglednica 8: Povprečne vrednosti mokrega navzema reagenta v vzorce iz lesa smreke in bora v odvisnosti od koncentracije sredstva Meldur. V oklepajih so podani standardni odkloni za posamezno vrednost

PARAMETRI IMPREGNACIJE (% raztopine)	MOKRI NAVZEM (kg/m ³)	
	VZORCI IZ LESA SMREKE	VZORCI IZ LESA BORA
Meldur 5 %	727 (23,4)	739 (38,8)
Meldur 5 % + H ₃ BO ₃	637 (42,2)	749 (52,3)
Meldur 10 %	601 (30,3)	767 (48,3)
Meldur 10 % + H ₃ BO ₃	632 (38,4)	780 (42,2)

Vzorci iz lesa smreke (slika 19), prepojeni s 5 % raztopino sredstva Meldur, so v povprečju dosegli višji mokri navzem kot vzorci iz lesa smreke, prepojeni z raztopino z višjo koncentracijo sredstva Meldur z in brez dodatka katalizatorja. Vzorci iz lesa smreke, prepojeni z 10 % raztopino sredstva Meldur ter s 5 in 10 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom katalizatorja dosegajo primerljive povprečne mokre navzeme (slika 19).

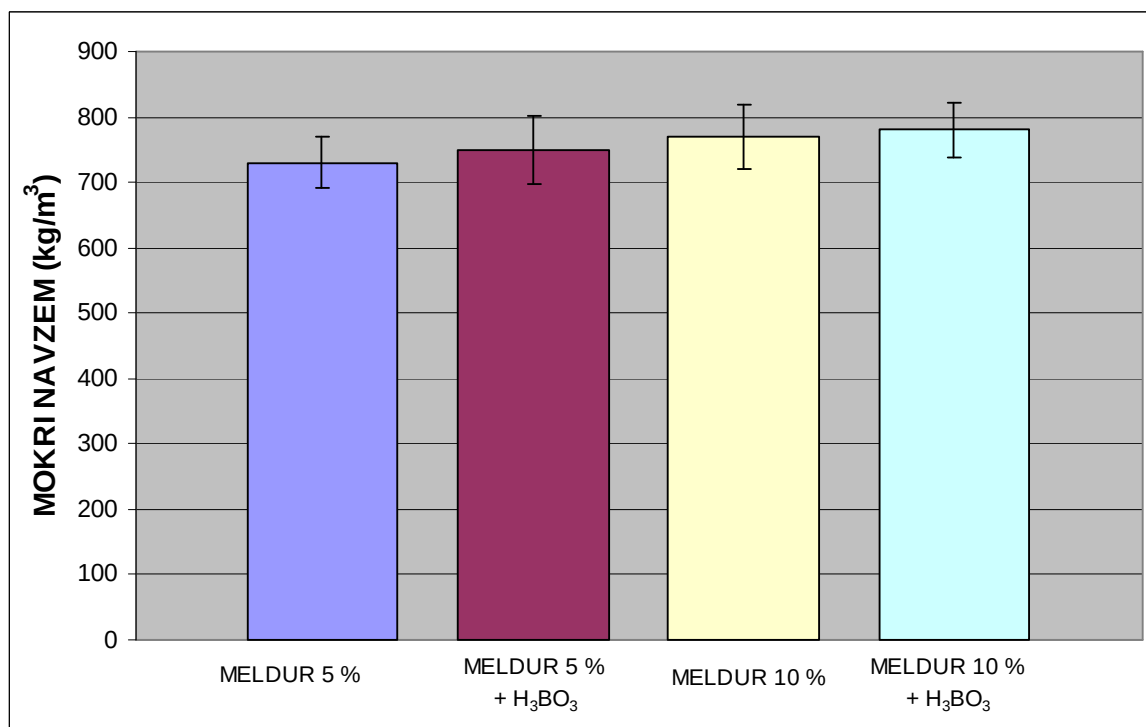
Po podatkih v standardu EN 350-2 (1995) ima beljava smrekovine slabšo permeabilnost, zato verjetno dosegamo višje povprečne mokre navzeme z nižjimi koncentracijami vodnih raztopin. Vendar je za smrekovino značilna velika variabilnost navedene lastnosti.



Slika 19: Mokri navzem vodnih raztopin v smrekove vzorce v odvisnosti od sestave reagenta

Vzorci iz lesa bora so v povprečju dosegli primerljive mokre navzeme pri vseh koncentracijah raztopin sredstva Meldur. Iz slike 20 je razvidno, da so vzorci iz lesa bora dosegli višje povprečne mokre navzeme z višjimi koncentracijami sredstva Meldur. Vendar so standardni odkloni med posameznimi koncentracijami sredstva Meldur preveliki zato ne moremo sklepati, da med posameznimi navzemi obstajajo statistično značilne razlike (slika 20).

Po podatkih v standardu EN 350-2 (1995) ima beljava borovine dobro impregnabilnost, kar se odraža v višjih navzemih.



Slika 20: Mokri navzem vodnih raztopin v borove vzorce v odvisnosti od sestave reagenta

Rezultati mokrega navzema kažejo, da so navzemi pri vzorcih iz lesa smreke in bora s sredstvom Meldur različnih koncentracij, konstantni. Do razlike v mokrem navzemu prihaja le pri vzorcih iz lesa smreke, kemično modificiranih s 5 % raztopino sredstva Meldur.

Mokri navzem je bil odvisen od sestave vodnih raztopin sredstva Meldur, od strukturnih lastnosti uporabljenih vzorcev ter od uporabljenega postopka kemične modifikacije – impregnaciji.

4.2 SPREMEMBA MASE TERMIČNO IN KEMIČNO MODIFICIRANIH VZORCEV

Spremembo mase vzorcev (WPC) zaradi vnosa in vezave reagenta ter zmanjšanja mase zaradi termičnega razkroja smo ugotavljali enkrat. Izvedli smo eno merjenje takoj po kemični/termični modifikaciji. V preglednici 9 so prikazane povprečne vrednosti spremembe mas kemično in termično modificiranih vzorcev iz lesa smreke in bora.

Najvišjo negativno spremembo mas smo zabeležili pri vzorcih, ki so bili termično modificirani pri temperaturi modifikacije 150 in 170 °C (preglednica 9). Sprememba mas pri vzorcih iz lesa smreke je bila 1,11 % pri temperaturi modifikacije 150 °C in 8,11 % pri temperaturi modifikacije 170 °C (preglednica 9; sliki 21 in 22). Sprememba mas pri vzorcih iz

lesa bora je bila 2,09 % pri temperaturi 150 °C in 6,96 % pri temperaturi 170 °C (preglednica 9; sliki 21 in 22). Z uporabo visokih temperatur predvidevamo, da je prišlo do večje kemijske spremembe lesa in s tem do delne razgradnje ter izgube mase.

Rep s sodelavci (2004) navaja, da so imeli vzorci iz lesa smreke, modificirani pri temperaturi med 190 in 230 °C, izgubo mase med 3,5 in 24 %. Pazelt in sodelavci (2002) navajajo, da je bila izguba mase iz lesa smreke med 0,5 in 7,2 % pri maksimalni temperaturi modifikacije med 132 in 165 °C. Naši podatki so torej povsem primerljivi z vrednostmi iz literature.

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez dodatka katalizatorja dosegajo približno enako spremembo mas pri temperaturi utrjevanja 150 °C (preglednica 9; slika 22). Predvidevamo, da dodatek katalizatorja v vodni raztopini ni bistveno pospeševal reakcije vezave reagenta v celično steno. Pri obeh vrednostih vodne raztopine je dosežena približno enaka stopnja modifikacije (slika 22).

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem pri temperaturi utrjevanja 170 °C in kemično modificirani vzorci iz lesa bora z 10 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C so dosegli večji povprečni odstotek povečanja mase (WPC) kot kemično modificirani vzorci iz lesa bora brez katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C (preglednica 9; slika 22). Predvidevamo, da je katalizator pospeševal reakcijo vezave reagenta v celično steno lesa. Delovanje katalizatorja se odraža v doseženi višji stopnji modifikacije (slika 22).

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 % raztopino sredstva Meldur pri temperaturi utrjevanja 170 °C so dosegli približno enak povprečni WPC kot kemično modificirani vzorci iz lesa bora z 10 % raztopino sredstva Meldur pri temperaturi utrjevanja 170 °C (preglednica 9; slika 22). Predvidevamo, da višja koncentracija vodne raztopine ne izkazuje višjega WPC (slika 22). Očitno je, da je število reakcijskih mest, pri katerih pride do reakcije med reagentom in funkcionalnimi skupinami lesa, omejeno.

Vzorci iz lesa smreke, kemično modificirani s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 150 °C, so dosegli približno enak povprečni WPC (preglednica 9; slika 22). Vzorci iz lesa smreke kemično modificirani z 10 % raztopino

sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 150 °C, so dosegli prav tako v povprečju približno enak WPC (preglednica 9; slika 21). Predvidevamo, da katalizator ni bistveno pospeševal premreženja reagenta s funkcionalnimi skupinami celične stene lesa pri temperaturi utrjevanja 150 °C (slika 21).

V povprečju enak WPC so dosegli tudi vzorci iz lesa smreke, kemično modificirani s 5 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem pri temperaturi utrjevanja 170 °C, in vzorci iz lesa smreke kemično modificirani z 10 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 170 °C (preglednica 9; slika 21). Predvidevamo, da z višjimi koncentracijami vodnih raztopin in utrjevanjem reagenta pri 170 °C ne dosegamo višje stopnje WPC za posamezno vodno raztopino (slika 21). Predvidevamo, da je številno reakcijskih mest, pri katerih pride do reakcije med reagentom in funkcionalnimi skupinami lesa, omejeno.

Največja razlika v odstotnem povečanju/zmanjšanju mas (WPC) med vzorci iz lesa smreke in bora, kemično modificirani s 5 in 10 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem, je pri temperaturi utrjevanja 170 °C (preglednica 9; sliki 21 in 22). Medtem ko so vzorci iz lesa smreke in bora, kemično modificirani s 5 in 10 % raztopino sredstva Meldur pri temperaturi utrjevanja 170 °C, dosegli približno enako povprečno spremembo mas (preglednica 9; sliki 21 in 22). Iz navedenih rezultatov sklepamo, da razlika v količini mokrega navzema vodnih raztopin med vzorci iz lesa smreke in bora ni bistveno vplivala na doseženi višji WPC. Predvidevamo, da je pod vplivom katalizatorja prišlo do večje vezave reagenta v celično steno lesa bora, saj je bil dosežen večji WPC kot pri vzorcih iz smrekovega lesa (sliki 21 in 22).

Vzorci iz lesa smreke in bora so v povprečju dosegli približno enak WPC pri kemični modifikaciji s 5 in 10 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 150 °C (preglednica 9; sliki 21 in 22). Predvidevamo, da razlika v zgradbi vzorcev iz lesa smreke in bora ni imela bistvenega vpliva na vezavo reagenta, saj je bila dosežena približno enaka stopnja modifikacije.

Bižal (2008) navaja, da so imeli vzorci iz lesa bora, kemično modificirani s 5 % raztopino sredstva Meldur pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C, povečanje mase zaradi vnosa reagenta (WPG) med 4,31 in 5,38 %. Vzorci iz lesa bora, kemično modificirani z 20 %

raztopino sredstva Meldur pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C, WPG med 31,44 in 26,04 %. Vzorci iz lesa smreke, kemično modificirani s 5 % raztopino sredstva Meldur pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C, WPG med 5,19 in 5,35 %. Vzorci iz lesa, smreke kemično modificirani z 20 % raztopino sredstva Meldur pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C, WPG med 32,78 in 34,11 %.

Preglednica 9: Sprememba mase po kemični/termični modifikaciji vzorcev iz lesa smreke in bora v odvisnosti od koncentracije reagenta Meldur in temperature utrjevanja

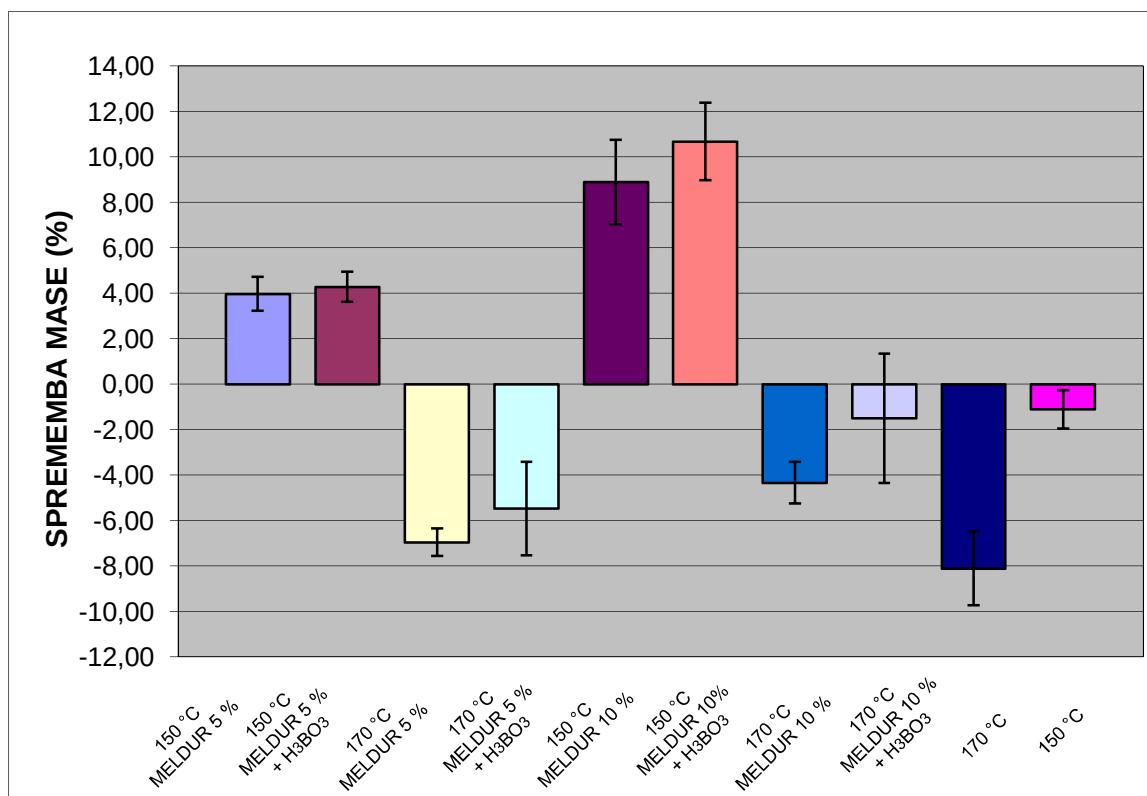
PARAMETRI MODIFIKACIJE (raztopina Meldurja / T modifikacije)	SPREMEMBA MASE (%)	
	Modificirani vzorci iz lesa smreke	Modificirani vzorci iz lesa bora
	KEMIČNA MODIFIKACIJA	
5 % / 150 °C	3,98 (0,8)	3,06 (0,8)
5 % + H ₃ BO ₃ / 150 °C	4,29 (0,7)	4,57 (1,2)
5 % / 170 °C	-6,95 (0,6)	-4,84 (2,2)
5 % + H ₃ BO ₃ / 170 °C	-5,46 (2,1)	-0,34 (1,7)
10 % / 150 °C	8,90 (1,9)	7,38 (1,1)
10 % + H ₃ BO ₃ / 150 °C	10,68 (1,7)	9,77 (0,4)
10 % / 170 °C	-4,33 (0,9)	-4,30 (1,5)
10 % + H ₃ BO ₃ / 170 °C	-1,50 (2,8)	-0,27 (2,5)
	KONTROLA	
150 °C	-1,11 (0,8)	-2,09 (0,3)
170 °C	-8,11 (1,6)	-6,96 (1,5)

Najvišji povprečni odstotek povečanja mase (WPC) smo dobili pri temperaturi utrjevanja 150 °C pri vzorcih iz lesa smreke, kemično modificiranih z 10 % koncentracijo sredstva Meldur s katalizatorjem (WPC 10,68 %), in vzorcih iz lesa smreke, kemično modificiranih z 10 % koncentracijo sredstva Meldur (WPC 8,9 %). Veliko nižji povprečni WPC smo dobili pri vzorcih iz lesa smreke, kemično modificiranih s 5 % raztopino sredstva Meldur z s katalizatorjem (WPC 4,29 %) in vzorcih iz lesa smreke, kemično modificiranih s 5 % raztopino sredstva Meldur (WPC 3,98 %) (slika 21).

Negativen povprečni odstotek povečanja mase (WPC) smo dobili pri temperaturi utrjevanja 170 °C pri enakih koncentracijah raztopine sredstva Meldur kot pri temperaturi utrjevanja 150 °C. Najnižjo vrednost WPC smo dobili s 5 % raztopino sredstva Meldur (WPC -6,95 %), s katalizatorjem se je vrednost WPC malenkost povečala (WPC -5,46 %). Višji WPC smo dobili z 10 % raztopino sredstva Meldur (WPC -4,33 %), ki se je povečal s katalizatorjem (WPC -1,5 %). Vrednosti WPC so negativne zaradi termične degradacije lesa, ki je nastopila pri temperaturi utrjevanja 170 °C. Posledica degradacije je sprememba mase, ki smo jo deloma nadomestili z vnosom reagenta Meldur in katalizatorja (slika 21).

Termično modificirani vzorci iz lesa smreke so dobili povprečno spremembo mase -1,11 % pri temperaturi modifikacije 150 °C in -8,11 pri temperaturi modifikacije 170 °C (slika 21). Vzorci iz lesa smreke imajo nižjo povprečno spremembo mase pri temperaturi modifikacije 150 °C (slika 21) kot termično modificirani vzorci iz lesa bora pri temperaturi modifikacije 150 °C (slika 22).

Termično modificirani vzorci iz lesa smreke pri temperaturi modifikacije 170 °C dosegajo približno enako spremembo mase kot kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 170 °C (slika 21). Predvidevamo, da nižja koncentracija vodne raztopine ne pripomore k doseganju višjih WPC-jev (slika 21).



Slika 21: Sprememba mase vzorcev smreke v odvisnosti od koncentracije reagenta in temperature utrjevanja. Izjema so termično modificirani vzorci smreke pri temperaturi modifikacije 150 in 170 °C

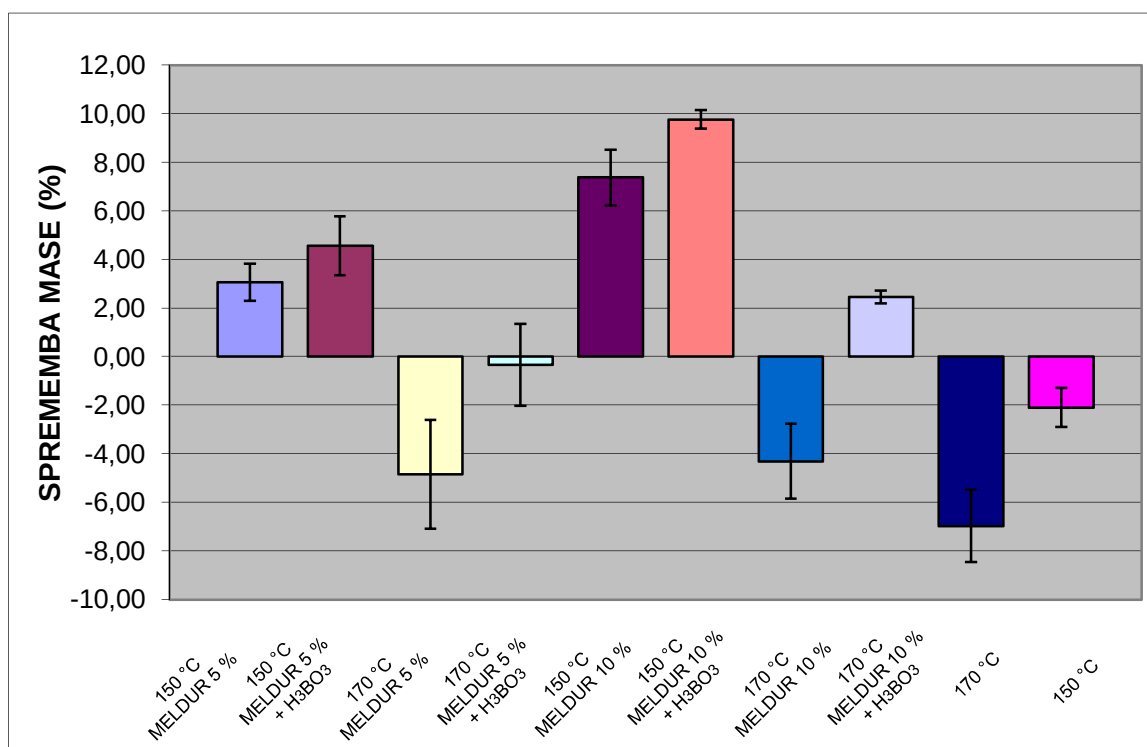
Najvišji odstotek povečanja mase (WPC) smo dobili pri temperaturi utrjevanja 150 °C. Najvišjo povprečno vrednost WPC smo dobili pri vzorcih iz lesa bora, kemično modificiranem z 10 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem (WPC 9,77 %), in pri vzorcih iz lesa bora, kemično modificiranih z 10 % raztopino sredstva Meldur (WPC 7,38 %). Povprečna vrednost WPC se zniža za več kot polovico pri 5 % raztopini sredstva Meldur s katalizatorjem (WPC 4,57 %) in pri 5 % raztopini sredstva Meldur (WPC 3,06 %) (slika 22).

Negativen povprečni odstotek povečanja mase (WPC) smo dobili pri temperaturi utrjevanja 170 °C. Najnižjo povprečno vrednost WPC imajo vzorci iz lesa bora, kemično modificirani s 5 % raztopino (WPC -6,95 %) in z 10 % raztopino (WPC -4,30 %) sredstva Meldur. Višji povprečni WPC imajo vzorci iz lesa bora, kemično modificirani s 5 % raztopino s katalizatorjem (WPC -0,34 %). Pri vzorcih iz lesa bora, kemično modificiranih z 10 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem, pa smo dobili pozitivno povprečno vrednost WPC, ki je znašal 2,46 % (slika 22).

Termično modificirani vzorci iz lesa bora so dobili povprečno spremembo mase -2,09 % pri temperaturi modifikacije 150 °C in -6,69 pri temperaturi modifikacije 170 °C (slika 22).

Vzorci iz lesa bora, termično modificirani pri temperaturi modifikacije 170 °C, imajo približno enako povprečno spremembo mase kot termično modificirani vzorci iz lesa smreke pri temperaturi modifikacije 170 °C (sliki 21 in 22).

Termično modificirani vzorci iz lesa bora pri temperaturi modifikacije 170 °C dosegajo približno enako povprečno spremembo mas kot kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 in 10 % raztopino sredstva Meldur pri temperaturi utrjevanja 170 °C (slika 22). Predvidevamo, da nižja koncentracija vodne raztopine ne pripomore k doseganju višjih WPC-jev (slika 22).



Slika 22: WPC vzorcev bora v odvisnosti od koncentracije reagenta in temperature utrjevanja. Izjema so termično modificirani vzorci bora pri temperaturi modifikacije 150 in 170 °C

4.3 BARVNA SPREMEMBA VZORCEV

Les zaradi uporabljenih visokih temperatur modifikacije spremeni barvo. Barvna sprememba je v tesni povezavi s časom in temperaturo modifikacije. Les bora in smreke (sliki 23 in 24) se je pri temperaturi 150 °C obarval rjavo ter pri temperaturi 170 °C temno rjavo (sliki 25 in 26).

Učinek koncentracije sredstva Meldur (5 in 10 % in to z in brez dodatka katalizatorja) na stopnji obarvanja ni viden. Barvno spremembo modificiranih vzorcev smo ocenili vizualno.



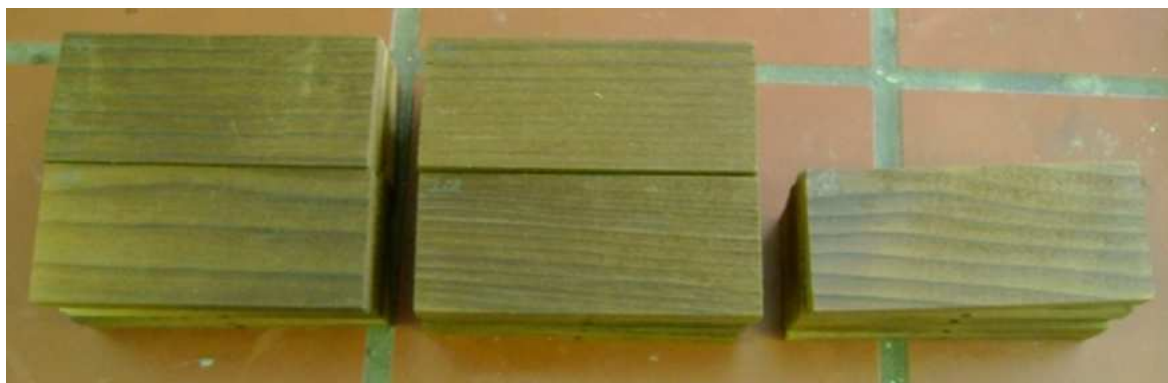
Slika 23: Kemično modificirani vzorci bora pri temperaturi modifikacije 150 °C. Meldur 5 % (zgoraj levo), Meldur 5 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj levo). Meldur 10 % (zgoraj sredina), Meldur 10 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj sredina). Termično modificirani vzorci bora pri temperaturi modifikacije 150 °C (desno)



Slika 24: Kemično modificirani vzorci bora pri temperaturi modifikacije 170 °C. Meldur 5 % (zgoraj levo), Meldur 5 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj levo). Meldur 10 % (zgoraj sredina), Meldur 10 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj sredina). Termično modificirani vzorci bora pri temperaturi modifikacije 170 °C (desno)



Slika 25: Kemično modificirani vzorci smreke pri temperaturi modifikacije 150 °C. Meldur 5 % (zgoraj levo), Meldur 5 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj levo). Meldur 10 % (zgoraj sredina), Meldur 10 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj sredina). Termično modificirani vzorci smreke pri temperaturi modifikacije 150 °C (desno)



Slika 26: Kemično modificirani vzorci smreke pri temperaturi modifikacije 170 °C. Meldur 5 % (zgoraj levo), Meldur 5 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj levo). Meldur 10 % (zgoraj sredina), Meldur 10 % z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (spodaj sredina). Termično modificirani vzorci smreke pri temperaturi modifikacije 170 °C (desno)

Nekateri modificirani vzorci so se med sabo razlikovali v barvi. Razlike v barvi so verjetno prihajale zaradi neenakomerne porazdelitve temperature v komori. Vakuumsko-tlačna komora namreč nima ventilatorja, ki bi pospešil kroženje zraka v komori.

4.4 OCENA POMODRELOSTI

Učinkovitost zaščitnega sredstva Meldur proti glivam modrivkam smo ugotavljali po standardu SIST EN 152-1 (1988).

4.4.1 Pomodrelost smrekovih vzorcev

Kontrolni vzorci iz lesa smreke

Kontrolni vzorci smrekovine so dobili povprečno oceno 2,8 (SIST EN 152-1). Ocena pomodrelosti (SIST EN 152-1) je večja kot 2, kar pomeni, da je test regularen (preglednica 10; sliki 27 in 28).

Termična modifikacija vzorcev iz lesa smreke pri temperaturi modifikacije 150 in 170 °C

Vzorci iz lesa smreke, termično modificirani pri 150 °C, niso odporni na obarvanje z glivami modrivkami (SIST EN 152-1: 1988), saj so dosegli povprečno oceno 3, medtem ko so vzorci, termično modificirani pri 170 °C, dosegli povišano odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami (ocena pomodrelosti 1,6) (preglednica 10; sliki 27 in 28). Predvidevamo, da vzorci, termično modificirani pri višji temperaturi, dosegajo večjo kemično spremembo lesa in s tem izkazujejo boljšo odpornost pred okužbo z glivami modrivkami.

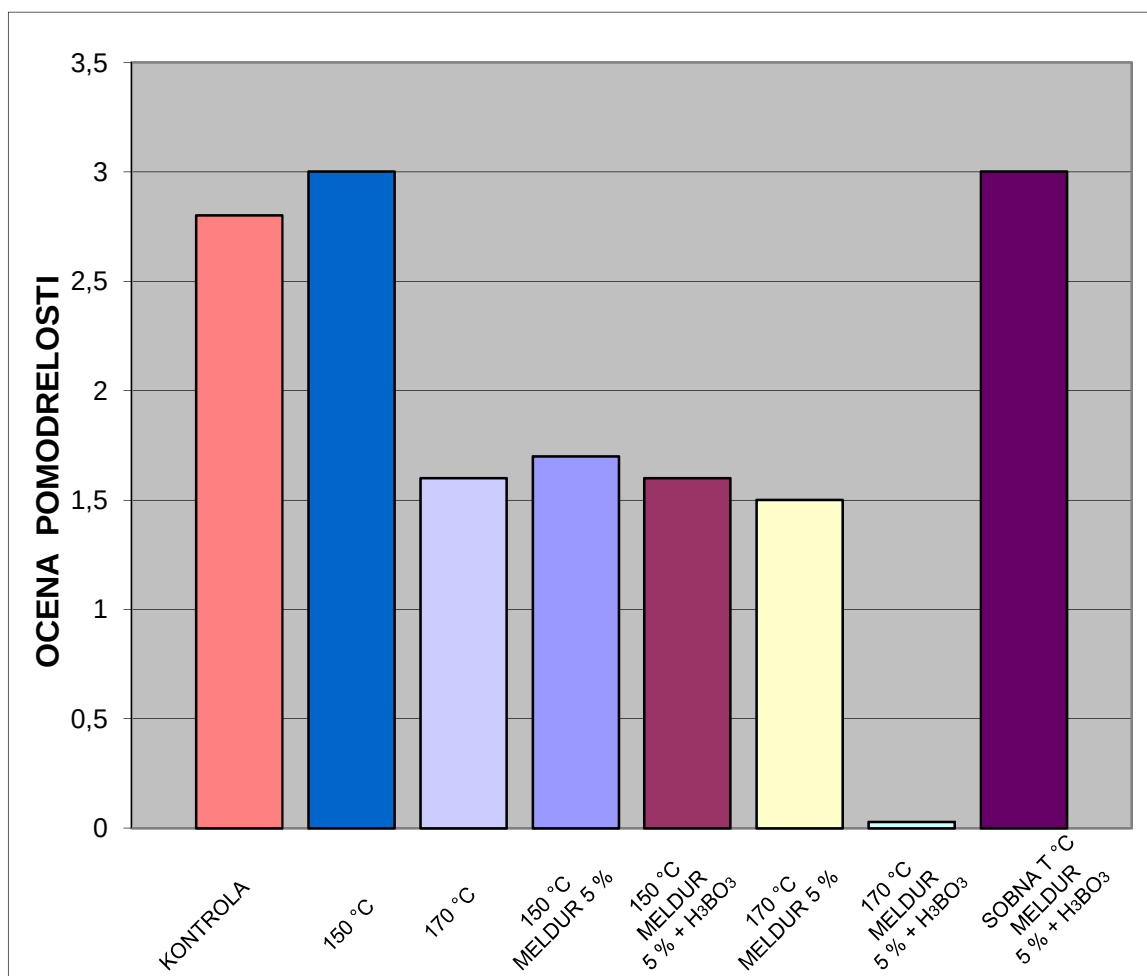
Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez dodatka katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C

Vzorci iz lesa smreke, kemično modificirani s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja (stopnja pomodrelosti 1,6 in 1,7) pri temperaturi utrjevanja 150 °C, in kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s 5 % raztopino sredstva Meldur (stopnja pomodrelosti 1,5) pri temperaturi utrjevanja 170 °C kažejo enako odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kot termično modificirani vzorci pri temperaturi modifikacije 170 °C (stopnja pomodrelosti 1,6) (slika 27). Iz rezultatov sklepamo, da vzorci, kemično modificirani s katalizatorjem pri temperaturi utrjevanja 150 °C, in vzorci, kemično modificirani brez katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 170 °C, verjetno ne dosegajo zadostne kemične spremembe lesa, saj niso odporni proti okužbi z glivami modrivkami.

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s 5 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem pri temperaturi utrjevanja 170 °C so dosegli dobro odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 0) (slika 27). Predvidevamo, da kemično modificirani vzorci s katalizatorjem in povišano temperaturo utrjevanja 170 °C dosegajo zadostno kemično spremembo lesa, saj so dobro odporni pred okužbo z glivami modrivkami.

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s 5 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom katalizatorja brez utrjevanja

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s 5 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem niso odporni na obarvanje z glivami modrivkami, saj so dosegli povprečno oceno pomodrelosti 3 (slika 27). Predvidevamo, da sta se med postopkom izpiranja/staranja reagent in katalizator v večji meri izprala iz lesa.



Slika 27: Pomodrelost vzorcev smrekovine, termično in kemično modificiranih s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri 150 in 170 °C ter pri sobnih pogojih

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke z 10 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom katalizatorja brez utrjevanja

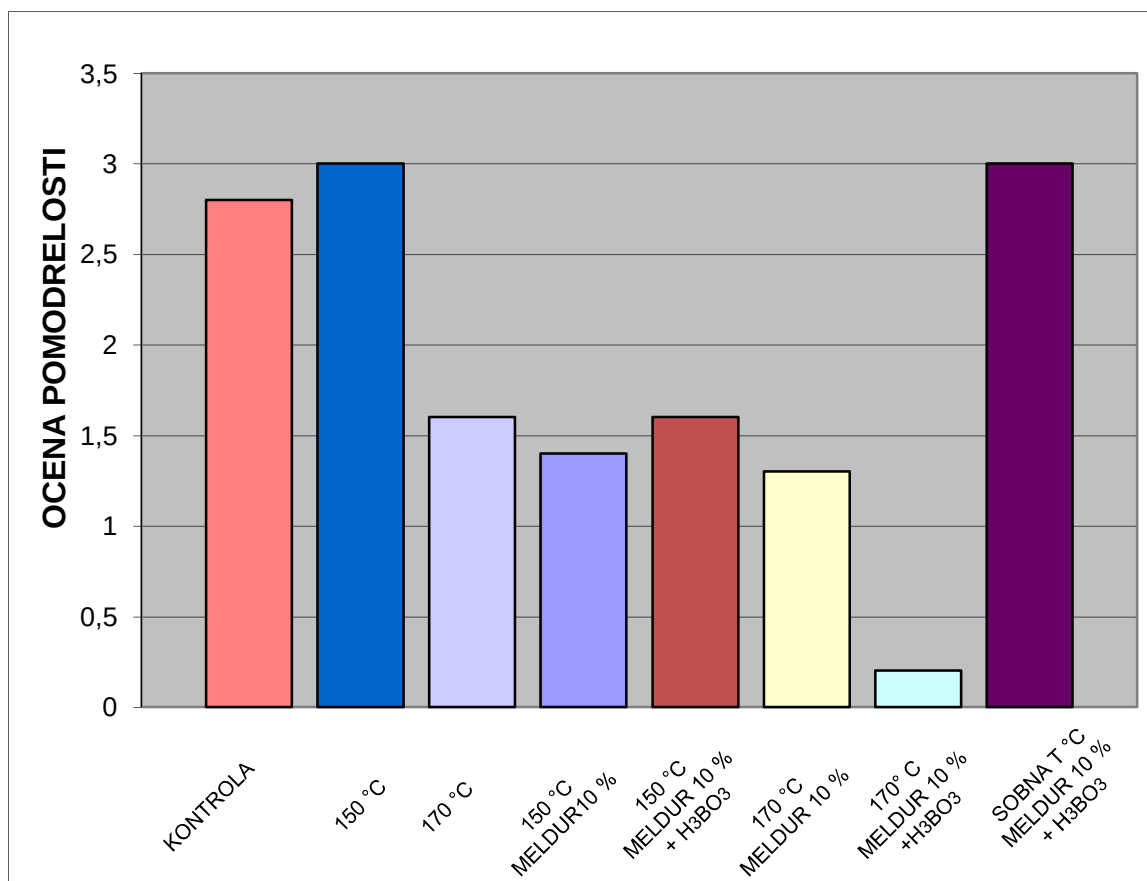
Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke z 10 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem niso odporni na obarvanje z glivami modrivkami, saj so dosegli povprečno oceno pomodrelosti 3 (slika 28). Predvidevamo, da kemično modificirani vzorci z višjo

koncentracijo vodne raztopine brez utrjevanja ne dosegajo povečane odpornosti pred obarvanjem z glivami modrivkami. Reagent in katalizator sta se verjetno v večji meri izprala iz vzorcev lesa med postopkom spiranja/staranja.

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke z 10 % raztopino sredstva Meldur z in brez dodatka katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke z 10 % koncentracijo sredstva Meldur z in brez katalizatorja (stopnja pomodrelosti 1,4 in 1,6) pri temperaturi utrjevanja 150 °C kažejo približno enako odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kot kemično modificirani vzorci iz lesa smreke z 10 % raztopino sredstva Meldur (stopnja pomodrelosti 1,3) pri temperaturi utrjevanja 170 °C (slika 28). Iz rezultatov predvidevamo, da kemično modificirani vzorci pri temperaturi utrjevanja 170 °C ne dosegajo zadostne kemične spremembe lesa, saj so enako dovzetni na okužbo z glivami modrivkami kot kemično modificirani vzorci z in brez katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 150 °C.

Vzorci iz lesa smreke, kemično modificirani z 10 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem (stopnja pomodrelosti 0,2) pri temperaturi utrjevanja 170 °C, dosegajo enako stopnjo obarvanosti kot vzorci iz lesa smreke, kemično modificirani s 5 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem (stopnja pomodrelosti 0) pri temperaturi utrjevanja 170 °C (sliki 27 in 28). Predvidevamo, da kemično modificirani vzorci s katalizatorjem dosegajo zadostno kemično spremembo lesa.



Slika 28: Pomodrelost vzorcev smrekovine, termično in kemično modificiranih z 10 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri 150 in 170 °C ter pri sobnih pogojih

Glede na dobljene rezultate sklepamo, da kemično modificirani vzorci iz lesa smreke z 10 % raztopino sredstva Meldur kažejo približno enako odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kot kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s 5 % raztopino sredstva Meldur (preglednica 10). Predvidevamo, da kemično modificirani vzorci z višjo koncentracijo vodne raztopine ne dosegajo povečane kemične spremembe lesa.

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s 5 in 10 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H₃BO₃ dosegajo enako odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami pri temperaturi utrjevanja 150 °C (stopnja pomodrelosti 1,6). Medtem ko kemično modificirani vzorci iz lesa smreke z 10 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H₃BO₃ (stopnja pomodrelosti 0,2) pri temperaturi utrjevanja 170 °C kažejo dobro odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami, kot kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s 5 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H₃BO₃ (stopnja pomodrelosti 0) pri enaki temperaturi utrjevanja (preglednica 10). Predvidevamo, da kemično

modificirani vzorci z višjo koncentracijo vodne raztopine ne dosegajo povečane kemične spremembe lesa.

Termično modificirani vzorci iz lesa smreke pri temperaturi 170 °C (stopnja pomodrelosti 1,6) kažejo bistveno boljšo odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kot termično modificirani vzorci iz lesa smreke pri temperaturi 150 °C, ki niso odporni pred obarvanjem z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 3) (preglednica 10). Predvidevamo, da termično modificirani vzorci pri temperaturi modifikacije 170 °C dosežejo večjo kemično spremembo lesa.

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke brez utrjevanja reagenta s 5 in 10 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 ne kažejo odpornosti proti glivam modrivkam (stopnja pomodrelosti 3) (preglednica 10). Predvidevamo, da sta se iz kemično modificiranih vzorcev lesa med postopkom izpiranja/staranja v večji meri izprala reagent in katalizator.

Dobro odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kažejo kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s 5 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (stopnja pomodrelosti 0) pri temperaturi utrjevanja 170 °C ter kemično modificirani vzorci iz lesa smreke z 10 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (stopnja pomodrelosti 0,2) pri temperaturi utrjevanja 170 °C. Predvidevamo, da kemično modificirani vzorci s katalizatorjem pri temperaturi utrjevanja 170 °C dosegajo zadostno kemično spremembo lesa.

Preglednica 10: Ocena pomodrelosti smrekovih vzorcev. V oklepajih so podani standardni odkloni

PARAMETRI MODIFIKACIJE (raztopina Meldurja / T modifikacije)	OCENA POMODRELOSTI	
	MELDUR 5 % KONCENTRACIJA	MELDUR 10 % KONCENTRACIJA
	KEMIČNA MODIFIKACIJA	
UTRJEVANJE 150 °C	1,7 (0,4)	1,4 (0,4)
UTRJEVANJE 150 °C + H ₃ BO ₃	1,6 (0,5)	1,6 (0,5)
UTRJEVANJE 170 °C	1,5 (0,4)	1,3 (0,6)
UTRJEVANJE 170 °C + H ₃ BO ₃	0 (0)	0,2 (0,3)
BREZ UTRJEVANJA + H ₃ BO ₃	3 (0)	3 (0)
	KONTROLA	
150 °C	3 (0)	
170 °C	1,6 (0,5)	
Absolutna kontrola	2,8 (0,4)	

4.4.2 Pomodrelost borovih vzorcev

Kontrolni vzorci iz lesa bora

Kontrolni vzorci iz lesa bora so dobili povprečno oceno 3 (les je močno pomodrel). Ocena je večja kot 2, kar pomeni, da je test regularen (preglednica 11; sliki 29 in 30).

Termična modifikacija vzorcev iz lesa bora pri temperaturi modifikacije 150 in 170 °C

Vzorci iz lesa bora, ki so termično modificirani pri temperaturi modifikacije 150 °C, nimajo bistveno povečane odpornosti pred obarvanjem z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 2,2). Vzorci, ki so bili modificirani pri temperaturi 170 °C, so dobro odporni pred obarvanjem z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 0) (slika 29). Predvidevamo, da so termično modificirani vzorci pri temperaturi modifikacije 170 °C dosegli zadostno kemično spremembo lesa.

Pavlič (2009) navaja, da so imeli vzorci iz beljave bora, termično modificirani po oljnem postopku pri temperaturi modifikacije 220 °C, oceno pomodrelosti 0 (SIST EN 152-1 (1996) – obrnjena metoda).

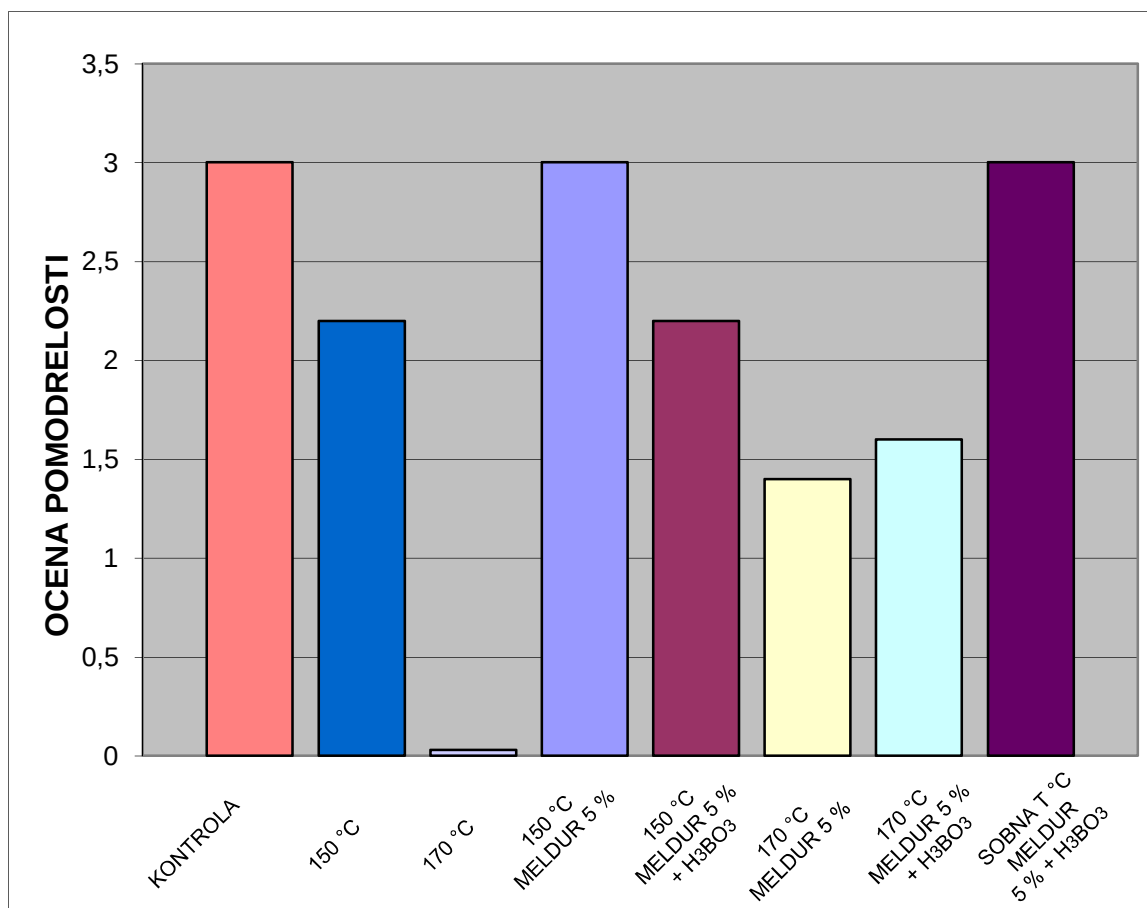
Kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez dodatka katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 % raztopino sredstva Meldur (stopnja pomodrelosti 3) pri temperaturi utrjevanja 150 °C dosegajo večjo stopnjo pomodrelosti kot termično modificirani vzorci pri temperaturi modifikacije 150 °C (stopnja pomodrelosti 2,2). Medtem ko kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem (stopnja pomodrelosti 2,2) pri temperaturi utrjevanja 150 °C dosegajo enako stopnjo pomodrelosti kot termično modificirani vzorci iz lesa bora pri temperaturi modifikacije 150 °C (stopnja pomodrelosti 2,2) (slika 29). Predvidevamo, da je reagent pospeševal okužbo z glivami modrivkami, medtem ko je katalizator deloval fungicidno proti glivam modrivkam.

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja (stopnja pomodrelosti 1,4 in 1,6) pri temperaturi utrjevanja 170 °C dosegajo višjo stopnjo pomodrelosti kot termično modificirani vzorci iz lesa bora pri temperaturi modifikacije 170 °C (stopnja pomodrelosti 0) (slika 29). Predvidevamo, da sta reagent in katalizator pospeševala okužbo z glivami modrivkami. Predvidevamo, da se je pri kemično modificiranih vzorcih s katalizatorjem med postopkom izpiranja/staranja v večji meri izpral katalizator iz lesa. Nizke vsebnosti koncentracije katalizatorja naj bi verjetno pospeševale dovzetnost na okužbo z glivami modrivkami.

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom katalizatorja brez utrjevanja

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem H_3BO_3 niso odporni na obarvanje z glivami modrivkami, saj so dosegli povprečno oceno pomodrelosti 3 (slika 29). Predvidevamo, da sta se med postopkom izpiranja/staranja reagent in katalizator v večji meri izprala iz lesa.



Slika 29: Pomodrelost vzorcev borovine, termično in kemično modificiranih s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri 150 in 170 °C ter pri sobnih pogojih

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora z 10 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom katalizatorja brez utrjevanja

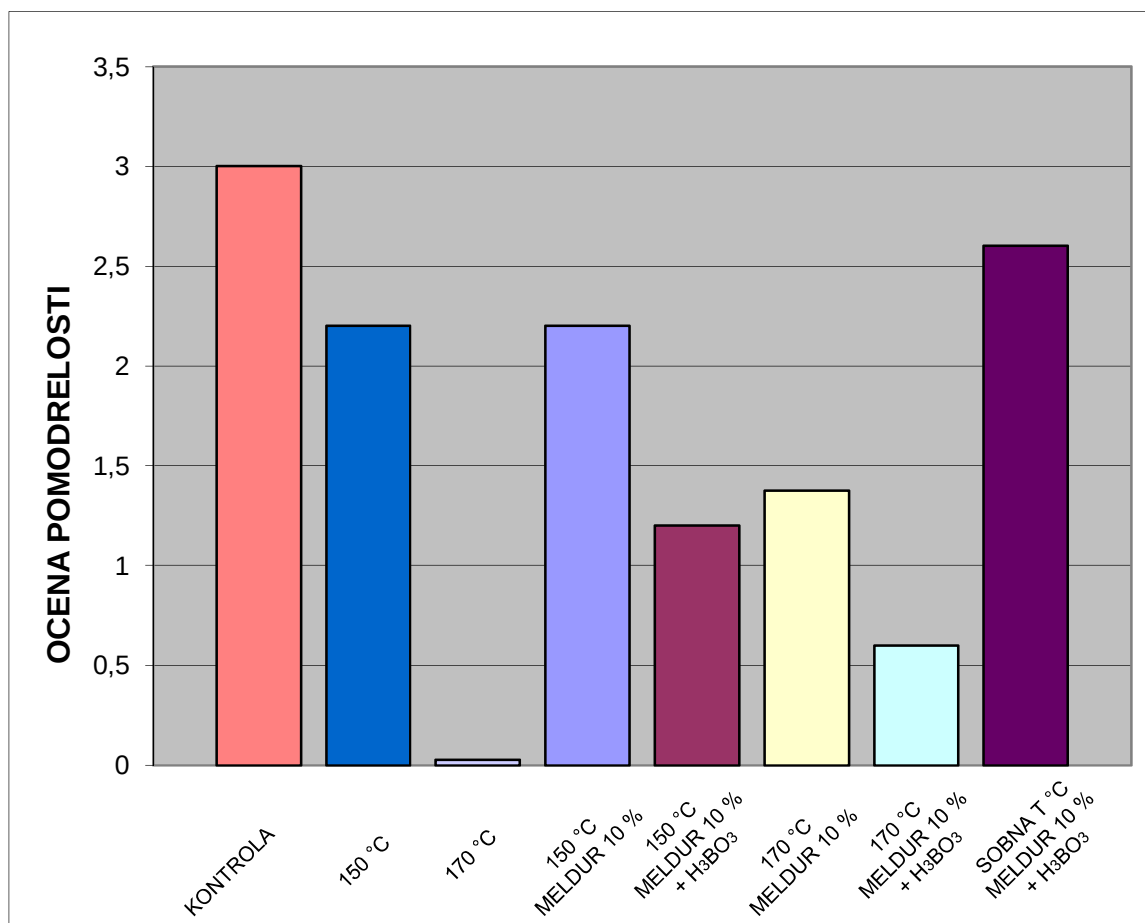
Kemično modificirani vzorci iz lesa bora z 10 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem H₃BO₃ niso bistveno odporni pred obarvanjem z glivami modrivkami, saj so dosegli povprečno oceno pomodrelosti 2,6 (slika 30). Kemično modificirani vzorci z višjo koncentracijo vodne raztopine ne dosegajo povečane odpornosti pred obarvanjem z glivami modrivkami. Predvidevamo, da sta se med postopkom izpiranja/staranja reagent in katalizator v večji meri izprala iz lesa.

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora z 10 % raztopino sredstva Meldur z in brez dodatka katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora z 10 % raztopino sredstva Meldur (stopnja pomodrelosti 2,2) pri temperaturi utrjevanja 150 °C kažejo enako stopnjo pomodrelosti kot termično modificirani vzorci pri temperaturi modifikacije 150 °C (stopnja pomodrelosti 2,2).

Medtem ko kemično modificirani vzorci iz lesa bora z 10 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem (stopnja pomodrelosti 1,2) pri temperaturi utrjevanja 150 °C kažejo bistveno povečano odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami (slika 30). Predvidevamo, da kemično modificirani vzorci brez katalizatorja niso dosegli zadostne kemične spremembe lesa.

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora z 10 % raztopino sredstva Meldur (stopnja pomodrelosti 1,4) pri temperaturi utrjevanja 170 °C kažejo enako stopnjo pomodrelosti kot kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 % raztopino sredstva Meldur (stopnja pomodrelosti 1,4) pri temperaturi utrjevanja 170 °C (sliki 29 in 30). Vzorci iz lesa bora kemično modificirani z 10 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem (stopnja pomodrelosti 0,6) pri temperaturi utrjevanja 170 °C, kažejo bistveno povečano odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami, medtem ko termično modificirani vzorci pri temperaturi modifikacije 170 °C dosegajo dobro odpornost proti glivam modrivkam (stopnja pomodrelosti 0) (slika 30). Predvidevamo, da kemično modificirani vzorci z višjo koncentracijo vodne raztopine pri temperaturi utrjevanja 170 °C ne dosegajo povečane kemične spremembe lesa. Predvidevamo, da se je med postopkom izpiranja/staranja v večji meri izpral katalizator iz lesa. Predvidevamo, da je nižja koncentracija katalizatorja pospeševala dovzetnost kemično modificiranih vzorcev na glive modrivke.



Slika 30: Pomodrelost vzorcev borovine, termično in kemično modificiranih z 10 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri 150 in 170 °C ter pri sobnih pogojih

Glede na dobljene rezultate sklepamo, da kemično modificirani vzorci iz lesa bora z 10 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 kažejo povečano odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kot kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (preglednica 11). Odpornost kemično modificiranih vzorcev iz lesa bora pri obeh temperaturah utrjevanja 150 in 170 °C z 10 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem se izboljša za eno stopnjo glede na stopnje pomodrelosti pri 5 % koncentraciji sredstva Meldur s katalizatorjem (preglednica 11). Predvidevamo, da so kemično modificirani vzorci z višjo koncentracijo vodne raztopine s katalizatorjem pri obeh temperaturah utrjevanja 150 in 170 °C dosegli večjo kemično spremembo lesa.

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 % raztopino sredstva Meldur niso odporni pred obarvanjem z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 3) pri temperaturi utrjevanja 150 °C. Medtem ko pa kemično modificirani vzorci iz lesa bora z 10 % raztopino sredstva Meldur

kažejo povišano odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 2,2) pri temperaturi utrjevanja 150 °C (preglednica 11). Predvidevamo, da kemično modificirani vzorci z višjo vodno raztopino pri isti temperaturi utrjevanja 150 °C dosegajo povečano kemično spremembo lesa.

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 in 10 % raztopino sredstva Meldur kažejo enako stopnjo pomodrelosti (1,4) pri temperaturi utrjevanja 170 °C (preglednica 11). Predvidevamo, da kemično modificirani vzorci z višjo koncentracijo vodne raztopine pri isti temperaturi utrjevanja 170 °C ne dosegajo povečane kemične spremembe lesa.

Termično modificirani vzorci borovine pri 150 °C ne kažejo bistvene odpornosti pred obarvanjem z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 2,2), medtem ko so termično modificirani vzorci borovine pri 170 °C dobro odporni pred obarvanjem z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 0) (preglednica 11). Predvidevamo, da je z višjo temperaturo prišlo do zadostne kemične spremembe zgradbe lesa in s tem do povečanja biološke odpornosti proti glivam modrivkam.

Kemično modificirani vzorci brez utrjevanja reagenta s 5 (stopnja pomodrelosti 3) in 10 % (stopnja pomodrelosti 2,6) raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 ne kažejo odpornosti proti glivam modrivkam (preglednica 11). Predvidevamo, da sta se iz kemično modificiranih vzorcev lesa med postopkom izpiranja/staranja v večji meri izprala reagent in katalizator.

Dobro odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kažejo vzorci iz lesa bora, termično modificirani pri 170 °C (stopnja pomodrelosti 0), nekoliko slabšo odpornost pa kažejo kemično modificirani vzorci iz lesa bora z 10 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 (stopnja pomodrelosti 0,6) pri temperaturi utrjevanja 170 °C (preglednica 11). Predvidevamo, da se je med postopkom izpiranja/staranja v večji meri izpral katalizator iz lesa. Predvidevamo, da je nižja koncentracija katalizatorja pospeševala dovzetnost kemično modificiranih vzorcev na glive modrivke.

Tomažič (2006) navaja, da so imeli vzorci iz beljave bora, kemično modificirani s 30 % vodno raztopino DMDHEU, ki je vsebovala katalizator magnezijev klorid, pri temperaturi

utrjevanja 120 °C, oceno pomodrelosti 2 (SIST EN 152-2: 1996). Po obrnjeni metodi SIST EN-2 (1996) so imeli vzorci iz lesa bora oceno pomodrelosti 1–2.

Preglednica 11: Ocena pomodrelosti borovih vzorcev. V oklepajih so podani standardni odkloni

PARAMETRI MODIFIKACIJE (raztopina Meldurja / T modifikacije)	OCENA POMODRELOSTI	
	MELDUR 5 % KONCENTRACIJA	MELDUR 10 % KONCENTRACIJA
	KEMIČNA MODIFIKACIJA	
UTRJEVANJE 150 °C	3 (0)	2,2 (0,8)
UTRJEVANJE 150 °C + H ₃ BO ₃	2,2 (0,4)	1,2 (0,4)
UTRJEVANJE 170 °C	1,4 (0,9)	1,4 (0,5)
UTRJEVANJE 170 °C + H ₃ BO ₃	1,6 (0,5)	0,6 (0,5)
BREZ UTRJEVANJA + H ₃ BO ₃	3 (0)	2,6 (0,5)
	KONTROLA	
150 °C	2,2 (0,4)	
170 °C	0 (0)	
Absolutna kontrola	3 (0)	

4.4.3 Primerjava ocen pomodrelosti med vzorci iz lesa smreke in bora

Termično modificirani vzorci iz lesa smreke in bora pri temperaturi modifikacije 150 in 170 °C

Termično modificirani vzorci iz lesa smreke pri temperaturi 150 (stopnja pomodrelosti 3) in 170 °C (stopnja pomodrelosti 1,6) dosegajo slabšo odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kot termično modificirani vzorci iz lesa bora pri temperaturi modifikacije 150 (stopnja pomodrelosti 2,2) in 170 °C, katerih vzorci so dobro odporni proti obarvanju z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 0) (preglednici 10 in 11; slike 28 in 30).

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke in bora s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez dodatka katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke pri temperaturi utrjevanja 150 °C (stopnja pomodrelosti 1,7) kažejo višjo odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kot kemično modificirani vzorci iz lesa bora pri temperaturi utrjevanja 150 °C (stopnja pomodrelosti 3) (preglednici 10 in 11; slike 27 in 29).

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s katalizatorjem pri temperaturi utrjevanja 150 °C (stopnja pomodrelosti 1,6) kažejo višjo odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kot kemično modificirani vzorci iz lesa bora s katalizatorjem pri temperaturi utrjevanja 150 °C (stopnja pomodrelosti 2,2) (preglednici 10 in 11; slike 27 in 29).

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke pri temperaturi utrjevanja 170 °C (stopnja pomodrelosti 1,5) kažejo približno enako dovzetnost na okužbo z glivami modrivkami kot kemično modificirani vzorci iz lesa bora pri temperaturi utrjevanja 170 °C (stopnja pomodrelosti 1,4) (preglednici 10 in 11; slike 27 in 29).

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s katalizatorjem pri temperaturi utrjevanja 170 °C (stopnja pomodrelosti 0) so dobro odporni pred obarvanjem z glivami modrivkami, medtem ko kemično modificirani vzorci iz lesa bora s katalizatorjem pri temperaturi utrjevanja 170 °C (stopnja pomodrelosti 1,6) kažejo bistveno slabšo odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami (preglednici 10 in 11; slike 27 in 29).

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke in bora z 10 % raztopino sredstva Meldur z in brez dodatka katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke pri temperaturi 150 °C (stopnja pomodrelosti 1,4) kažejo višjo odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kot kemično modificirani vzorci iz lesa bora pri temperaturi utrjevanja 150 °C (stopnja pomodrelosti 2,2) (preglednici 10 in 11; slike 28 in 30).

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s katalizatorjem pri temperaturi utrjevanja 150 °C (stopnja pomodrelosti 1,6) kažejo slabšo odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kot kemično modificirani vzorci iz lesa bora s katalizatorjem pri temperaturi utrjevanja 150 °C (stopnja pomodrelosti 1,2) (preglednici 10 in 11; slike 28 in 30).

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke in bora pri temperaturi utrjevanja 170 °C kažejo približno enako odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 1,3 in 1,4) (preglednici 10 in 11; slike 28 in 30).

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke in bora s katalizatorjem pri temperaturi utrjevanja 170 °C (stopnja pomodrelosti 0,2 in 0,6) so dobro odporni pred obarvanjem z glivami modrivkami (preglednici 10 in 11; slike 28 in 30).

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke in bora s 5 in 10 % raztopino sredstva Meldur s katalizatorjem brez utrjevanja

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke in bora so po standardu SIST EN 152-1 (1988) dovzetni na okužbo z glivami modrivkami. (preglednici 10 in 11; slike 27, 28, 29 in 30).

Termično modificirani vzorci bora pri temperaturi modifikacije 150 in 170 °C kažejo boljšo odpornost pred okužbo z glivami modrivkami kot termično modificirani vzorci iz lesa smreke pri temperaturi modifikacije 150 in 170 °C.

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C izkazujejo boljšo odpornost pred okužbo z glivami modrivkami kot kemično modificirani vzorci iz lesa bora s 5 % raztopino sredstva Meldur z in brez katalizatorja. Izjema so vzorci iz lesa bora, kemično modificirani s 5 % raztopino sredstva Meldur pri temperaturi utrjevanja 170 °C, saj dosegajo približno enako stopnjo pomodrelosti kot vzorci iz lesa smreke.

Kemično modificirani vzorci iz lesa bora in smreke z 10 % koncentracijo sredstva Meldur z in brez katalizatorja pri temperaturi utrjevanja 170 °C izkazujejo približno enako odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami.

5 SKLEPI

Na podlagi rezultatov te naloge sklepamo, da kemično modificirani vzorci iz lesa bora z 10 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C izkazujejo boljšo odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami kot kemično modificirani vzorci borovine s 5 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 pri temperaturi utrjevanja 150 in 170 °C.

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke z 10 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 pri temperaturi utrjevanja 170 °C ne izkazujejo boljše odpornosti pred obarvanjem z glivami modrivkami kot kemično modificirani vzorci smrekovine s 5 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 pri temperaturi utrjevanja 170 °C. Vzorci so dobro odporni pred obarvanjem z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 0,2 in 0).

Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke izkazujejo dobro odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami že s 5 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 pri temperaturi utrjevanja 170 °C (stopnja pomodrelosti 0). Medtem ko kemično modificirani vzorci iz lesa bora z 10 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom 4 % katalizatorja H_3BO_3 pri temperaturi utrjevanja 170 °C izkazujejo zadovoljivo odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 0,6).

Izjema so termično modificirani vzorci iz lesa bora, modificirani pri temperaturi 170 °C, saj dosegajo odlično odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami (stopnja pomodrelosti 0).

Iz dobljenih rezultatov lahko samo predvidevamo, do kakšnih sprememb pride v lesu ob vnosu reagenta in katalizatorja. Potrebne bi bile nadaljnje raziskave vpliva reagenta in katalizatorja na kemično spremembo lesa.

6 POVZETEK

Z zaščito se življenjska doba lesnih izdelkov podaljšuje za nekajkratno vrednost naravne trajnosti lesa. Zaradi varovanja narave se vse bolj izpopolnjujejo in uvajajo postopki, ki povzročajo manjše tveganje za ljudi in okolje.

Termična in kemična modifikacija lesa predstavlja nov okolju prijazen način zaščite. Postopek modifikacije je zasnovan tako, da se spremeni osnovna struktura gradnikov celične stene (celuloza, hemiceluloza in lignin). Z modifikacijo lesa dosežemo večjo odpornost proti abiotičnim in biotičnim dejavnikom razkroja.

V diplomski nalogi smo ugotavljali odpornost kemično in termično modificiranega lesa proti glivam modrivkam. Predstavljeni so možni parametri kemične in termične modifikacije in spremenjene lastnosti modificiranega lesa. Pri kemični modifikaciji smo kot modifikacijsko sredstvo uporabili sredstvo na osnovi N-metilolnih spojin – Meldur-DMES. Sredstvo se pridobiva iz vodotopne smole DMDHEU (dimetiloldihidroksietilenurea), ki se že vrsto let uporablja za zamreženje celuloze v bombažnih tkaninah.

Vzorci smo pripravili iz beljave lesa bora in beljave lesa smreke po standardu SIST EN 152-1 (1988). Vzorci smo utrjevali v vakuumski komori pri različnih koncentracijah kemične modifikacije v kombinaciji s katalizatorjem in temperaturo. Del kemično modificiranih vzorcev smo pred izpostavitvijo glivam izprali po standardu SIST EN 84 (1997). Tekoče gojišče za glive modrivke smo pripravili po standardu SIST EN 152-1 (1988) in test izvedli z dvema glivama *Aureobasidium pullulans* in *Sclerophoma pithyophila*. Po šesttedenski izpostavitvi smo vzorcem vizualno določili pomodrelost površine, kot to določa standard SIST EN 152-1 (1988). Izvedli smo primerjavo med kemično modifikacijo in termično modifikacijo na odpornost postopka proti glivam modrivkam.

S testiranjem smo prišli do ugotovitev, da je pri večji koncentraciji modifikacijskega sredstva in pri višji temperaturi utrjevanja dosežena večja stopnja odpornosti proti obarvanjem z glivami modrivkami. Kemično modificirani vzorci iz lesa smreke pri temperaturi utrjevanja 170 °C so dosegli dobro odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami s 5 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom katalizatorja. Medtem ko so kemično modificirani vzorci iz lesa bora pri

temperaturi utrjevanja 170 °C dosegli zadovoljivo učinkovitost pred obarvanjem z glivami modrivkami z 10 % raztopino sredstva Meldur z dodatkom katalizatorja.

Izjema so vzorci beljave bora, modificirani pri temperaturi 170 °C, ki so brez kemične modifikacije dosegli odlično odpornost pred obarvanjem z glivami modrivkami.

7 VIRI

- Ashaari Z., Barnes H.M., Vasishth R.C., Nicholas D.D., Lyon D.E. 1900. Effect of Aques on Polymer Treatments on Wood Properties. Par I: Treatability and Dimensional Stability. The international Research Group on Wood Preservation, Document No.: IGR/WP 3610
- Benko R. 1987. Patologija lesa, lesna fitopatologija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 122 str.
- Bižal U. 2008. Higroskopnost in dimenzijska stabilnost lesa modificiranega z derivatom imidazola. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 55 str.
- Gorišek Ž. 2009. Dimenzijsko delovanje lesa. V: LES; zgradba in lastnosti: njegova variabilnost in heterogenost. Oven P. in Čufar K. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 99-107
- Gorišek Ž. 1994. Sušenje lesa. Ljubljana, Lesarska založba, Zveza društev inženirjev in tehnikov lesarstva Slovenije: 235 str.
- Hill CAS. 2006. Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes. Chichester, John Wiley & Sons Ltd., Chichester: 239 str.
- Hrastnik D. 2005. Odpornost modificiranega in površinsko obdelanega lesa proti lesnim glivam. Diplomsko naloga. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 37 str.
- Hribar M. 2001. Modifikacija beljave smreke z acetamidom. Diplomsko naloga. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 59 str.
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. Les 57, (11): 57–62
- Jamsa S., Viitaniemi P. 2001. Heat treatment of wood – better durability without Chemicals. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A. O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 17-22
- Katović D., Soljačić I. 1983: Formaldehid – toksičnost i primjena u tekstilnoj industriji. Tekstil, 32(4): 225-234
- Kervina-Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, Biotehniška Fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 126 str.
- Krause A., Jones D., Van der Zee., Holger M. 2003. Interlace Treatment-Wood Modification with N-Methylol Compounds. V: Proceedings of The First European Conference on Wood Modification. European Thematic Network for Wood Modification, Ghent, 3-4 apr. 2003. Van Acker J., Hill C. (ur.). Ghent, Ghent University: 317-327

- Kumar S. 1994. Chemical modification of wood. *Wood and Fiber Science*, 26(2): 270-280
- Lesar B. 2005. Analiza termično modificiranega lesa z infrardečo spektroskopijo in termično analizo. Diplomsko naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška Fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 60 str.
- Lesar B., Humar M. 2007. Borove spojine za zaščito lesa II. del: Vezava v les ter fungicidne in insekticidne lastnosti. *Revija Les*, 59 (9-10): 216-222
- Lesar B., Humar M. 2007. Borove spojine za zaščito lesa I. del: Zgodovina in toksične lastnosti. *Revija Les*, 59 (7-8): 176-179
- Melamin D.D. 2003. Varnostni list – MELDUR EXP DMES: 4 str.
- Militz H., Tjeerdsma B. 2001. Heat Treatment of wood by the PLATO-PROCESS. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 23-33
- Militz H. 1993. Treatment of timber with water soluble dimethylol resins to improve their dimensional stability and durability. *Wood Sci Technol*, 27:347-355
- Militz, H., Beckers, E.P.J and Homan, W.J. (1997). Modification of solid wood: research and practical potential. International Research Group on Wood Preservation, Document No., IRG/WP 97-40098
- Militz H. 2002. Thermal treatment of wood: European Processes and their background. International Research Group on Wood preservation, Document No.: IRG/WP 02-40241: 18 str.
- Nicholas, D.D. and Williams, A.D. 1987. Dimensional stabilisation of wood with dimethylol compounds. International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 3412
- Patzelt M., Stringel R., Teischinger A. 2002. Thermische Modifikation von Holz und deren Einfluss auf ausgewählte Holzeigenschaften, V: Modifiziertes Holz: Eigenschaften und Märkte. Teischinger A., Stingel R. (ur.). Wein, LIGNOVISINEN: 101-147
- Pavlič M. 2009. Lastnosti površinskih premazov v odvisnosti od interakcij s termično modificiranim lesom. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta: 171 str.
- Petersen H. 1985. Identification of Free Formaldehyde in Finishes and finishing liquors and on sensitized or finished fabrics. *Melliand Textilberichte Sept.*: 756-768

- Rapp A.O., Sailer M. 2001. Oil heat treatment of wood in Germany – state of the art, V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 43-60
- Rep G., Pohleven F., Bučar B. 2004. Characteristics of thermally modified wood in vacuum. International Research Group on Wood preservation, Document No.: IRG/WP 04-40287: 9 str.
- Rep G., Pohleven F. 2002. Wood modification – a promising method for wood preservation = Modifikacija drva – obečavajuća metoda za zaščito drva. Drvena industrija, 52(2): 71-76
- Ribič T. 2006. Odpornost s silicijevimi spojinami modificiranega lesa proti modrenju. Diplomaska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 34 str.
- Sailer M., Rapp A. O., Leithoff H. 2000. Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment. International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 00-40162: 12 str.
- Schmidt O. 2006. Wood and Tree Fungi: biology, damage, protection and use. Berlin New York, Springer cop.: 334 str.
- Schoeman M. W., Dickinson D.J. 1997. Growth of *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud on lignin breakdown products at weathered wood surfaces. Mycologist, 11: 168-172
- SIST EN 152-1. Test methods for wood preservatives; Laboratory method for determining the protective effectiveness of a preservative treatment against blue stain in service. Part 2: Application by methods other than brushing. 1988: 37 str.
- SIST EN 84. Wood preservatives; Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing; Leaching procedure. 1996: 7 str.
- SIST EN 335 – 2. Durability of wood and wood-based products; Definition of Hazard classes of biological attack; Part 2: Application to solid wood = Trajnost lesa in lesnih izdelkov–Definicija razredov izpostavitve pred biološkim napadom 2. del: Uporaba pri masivnem lesu. 1995: 8 str.
- SIST EN 333 – 2. Durability of wood and wood-based products; Definition of hazard classes of biological attack; Part 2: Application to solid wood=Trajnost lesa in lesnih izdelkov–Definicija razredov izpostavitve pred biološkim napadom 2. del: Uporaba pri masivnem lesu. 1995: 8 str.

- SIST EN 350 – 2. Durability of wood and wood-based products/ Natural durability of solid wood- Part 1: Guide to the principles of testing and classification of the natural durability of wood, Trajnost lesa in lesnih izdelkov-Naravna trajnost masivnega lesa- 2 del: Naravna odpornost in možnost zaščite izbranih pomembnih evropskih vrst lesa. 1995.
- Soljačić I., Katović D. 1992. Obrada protiv gužvanja celuloznih materiala i problematika formaldehida. Tekstil, 41: 545-554
- Syrjanen T., Oy K. 2001. Production and Classification of heat treated wood in Finland. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.). Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 7-15
- Teischinger A., Stingl R. 2002. Modifiziertes Holz: Eigenschaften und Märkte. Wien, Universität für Bodenkultur Wien: 260 str.
- Tisovec A. 2008. Fungicidna učinkovitost lesa, modificiranega s sredstvom Meldur. Diplomsko naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška Fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 46 str.
- Tiemann, H.D. 1915. The effect of different methods of drying on the strength of wood. Lumber World Review, 28(7), 19-20
- Tjeerdsma B.F., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P., Militz H. 1998 a,b. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. Holz als Roh- und Werkstoff, 56(3): 149-153
- Tjeerdsma B.F., Stevens M., Militz H. 2000. Durability aspects of (Hydro)thermal treated wood. International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 00-40160: 10 str.
- Tomažič M. 2006. Premazi za zunanjo uporabo na lesu, modificiranim z derivatom imidazola. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 144 str.
- Tomazič M., Kricej B., Pavlic M., Petrič M., Krause A., Militz H. 2004. Interaction of Exterior Finishes with DMDHEU Treated Pine Wood. Developments for a sustainable future: 25-27 October 2004 Hague, Netherlands: Congress papers. Hague; Teddington: Paint research association, cop. 2004, str. 1-10 (Paper11)
- Van der Zee M.E., Backers E.P.J., Militz H. 1998. Influence of concentration, catalyst, and temperature on dimensional stability of DMDHEU modified scots pine. The international Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 98-4011

- Vernois M., 2001. Heat treatment of wood in France – state of the art. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A. O. (ur.). Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 35-42
- Videlov, C. L. 1989: Biological degradation resistance of pinewood treated with dimethylol components. International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP/ 89–3528
- Vončina B., Bezek D., Majcen le Marechal A. 2002. Eco-friendly durable press finishing of textile interlinings. *Fibres Text*, 10(3): 68-71
- Waldemar J. Homan, Andre J.M. Jorissen 2004. Wood modification developments. Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands. *Heron*, 4(4): 361-384
- Weaver, J.W., Nielson, J.F. and Goldstein, I.S. 1960. Dimensional stabilization of wood with aldehydes and related compounds. *Forest Products Journal*, 10(6): 306-310
- Xie Y, Krause A, Mai C., Militz H, Richter K., Urban K., Evans P.D. 2005. Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea. *Polym Degrad Stabil*, 89(2): 189-199
- Xie Y., Krause A., Militz H., Mai C. 2006. Coating performance of finishes on wood modified with an N-methylol compound. *Prog. Org. Coat*, 57(4): 291-300
- Xie Y., Krause A., Militz H., Mai C. 2008. Weathering of uncoated and coated wood treated with methylated 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea (mDMDHEU). *Let.*, 66(6): 455-464
- Yasuda R., Minato K., 1994. Chemical modification of wood by non – formaldehyde cross – linking reagent – Part 1. Improvement of dimensional stability and acoustic properties. *Wood Science and Technology*, 28(2): 101-110
- Yasuda R., Minato K., Norimoto M., 1995. Moisture adsorption thermodynamics of chemically modified wood. *Holzforschung*, 49: 548-554
- Yusuf S., Imamura Y., Takahashi M., Minato K. 1995. Weathering Properties of Chemically Modified Wood with Some Cross-Linking Agents and Its Decay Resistance after Weathering. *Mokuzai Gakkaishi*, 41(8): 785-793
- Zydex. 2002. http://www.zydexindustries.com/msds_zycofor_wf.htm (16. okt. 2002)
- Zaman A., Alen R., Kotilainen R. 2000. Thermal behaviour of scots pine (*pinus sylvestris* and silver birch (*Betula pendula*) at 200-230 °C. *Wood and fiber science*, 32: 139-143

ZAHVALA

Zahvalil bi se mentorju prof. dr. Francu Pohlevnu za pomoč in strokovno vodenje pri izdelavi diplomskega dela ter doc. dr. Mihi Humarju za opravljeno recenzijsko delo. Prav tako bi se zahvalil univ. dipl. kem. Gregorju Repu ter dr. Črtomirju Tavzesu za vse nasvete, izkušnje in pomoč pri izvajanju tega dela.

Zahvaljujem se tehnični sodelavki Andreji Klinar in uni. dipl. ing. Boštjanu Lesarju za pomoč pri opravljanju poizkusov.

Velika zahvala gre tudi vsem neimenovanim, ki so na kakršen koli način pripomogli k nastajanju tega diplomskega dela.

Najlepša zahvala gre staršem, za vsa leta podpore, za dobro voljo in večni optimizem.

HVALA

Janez Rot