

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Klavdija SMOLKO

ODPORNOST PROTI GLIVAM S SILICIJEVIMI
SNOVMI MODIFICIRANEGA LESA

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2006

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Klavdija SMOLKO

ODPORNOST PROTI GLIVAM S SILICIJEVIMI SNOVMI MODIFICIRANEGA LESA

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

RESISTANCE OF WOOD, MODIFIED WITH SILICON SUBSTANCES, TO FUNGI

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2006

Diplomsko delo je zaključek visokošolskega študija lesarstva. Večji del diplomske naloge je bil opravljen na inštitutu za biologijo in tehnologijo lesa (Institut für Holzbiologie und Holztechnologie) na fakulteti za gozdarstvo in ekologijo gozda (Fakultät für Forstwissenschaft und Waldökologie) univerze Georg-August v Göttingenu v okviru organizacije Socrates/Erasmus. Drugi del pa na Katedri za patologijo in zaščito lesa ter na Katedri za tehnologijo lesa Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval prof. dr. Franca Pohlevna in za recenzenta prof. dr. Marka Petriča.

Mentor: prof. dr. Franc Pohleven

Recenzent: prof. dr. Marko Petrič

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Klavdija Smolko

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI)

ŠD	Vs
DK	630*841.1
KG	modifikacija lesa/silicij/fungicidna odpornost/mini-blok test/vodno steklo/test ENV 807
AV	SMOLKO, Klavdija
SA	POHLEVEN, Franc (mentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2006
IN	ODPORNOST S SILICIJEVIMI SNOVMI MODIFICIRANEGA LESA PROTI GLIVAM
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	XIII, 68 str., 65 sl., 8 pregl., 1 pril., 33 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Vzorci rdečega bora in bukve smo modificirali s sredstvi na osnovi silicija. Uporabili smo več različnih raztopin. Da bi ugotovili fungicidno odpornost, smo vzorce izpostavili trem lesnim glivam: kletni gobi (<i>Coniophora puteana</i>), hišni gobi (<i>Poria placenta</i>) in pisani ploskocevki (<i>Trametes versicolor</i>). Ugotavljali smo tudi odpornost na mehko trohnobo, bakterije in modul elastičnosti lesa. Najmanjša izguba modula elastičnosti po modifikaciji in osmih tednih izpostavljenosti zemlji je bila pri borovih vzorcih, modificiranih z nerazredčenim sredstvom metiltrietoksisilana; pri bukvi pa pri vzorcih, modificiranih z nerazredčenim sredstvom tetraetoksisilana. Z vodnim steklom pa smo opravili tudi test izpiranja po EN 84 in skušali ugotoviti, ali čas utrjevanja vpliva na odpornost na glive. Mikroskopske raziskave so pokazale tipične znake trohnob. Ugotovili smo, da sta modifikacijski sredstvi SMK2100 (100 %) in HS2090 (20 %) vidno prisotni v celicah. Mini-blok test z glivama <i>Coniophora puteana</i> in <i>Poria placenta</i> ni uspel, s <i>Trametes versicolor</i> pa je pokazal, da je najbolj odporno modifikacijsko sredstvo PTEO; tu je bila izguba mase vzorcev manjša od 10 %.

KEY WORDS DOCUMENTATION (KWD)

DN	Vs
DC	630*841.1
CX	wood modification/silicon/fungicidal activity/mini-block test method/water glass/ENV 807
AU	SMOLKO, Klavdija
AA	POHLEVEN, Franc (supervisor)/PETRIČ, Marko (co-advisor)
PP	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB	University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY	2006
TI	RESISTANCE OF WOOD, MODIFIED WITH SILICON SUBSTANCES, TO FUNGI
DT	Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO	XIII, 68 p., 65 fig., 8 tab., 1 ann., 33 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	Pine and beech samples were modified using various silicon chemicals. To find out fungicidal resistance the samples were exposed to 3 wood fungi: <i>Coniophora puteana</i>, <i>Poria placenta</i> and <i>Trametes versicolor</i>. Resistance to soft rot, bacteria and dynamic module of elasticity were studied also. After the modification and 8 weeks long exposition to soil beds, the smallest loss of elasticity module was found at pine samples, modified with MTES (100 %); and with TEOS (100 %) at beech. To find out whether the fixation time has any influence on fungi, EN 84 washing out test with water glass was performed. Microscopic research showed typical signs of either soft, brown or white rot. Modification means SMK2100-100 % and HS2090-20 %) were observed in the cells. Mini-block test with <i>Coniophora puteana</i> and <i>Poria placenta</i> did not succeed. The test with <i>Trametes versicolor</i> proved PTEO to be the most resistant modification means, the mass loss of the samples was less than 10 %.

KAZALO VSEBINE

	Str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI)	III
KEY WORDS DOCUMENTATION (KWD)	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO SLIK	VIII
KAZALO PREGLEDNIC	XII
KAZALO PRILOG	XIII
1 UVOD	1
1.1 UVOD V MODIFIKACIJO LESA	1
1.2 NAMEN NALOGE	2
2 SPLOŠNI DEL	3
2.1 TROHNOBE LESA	3
2.1.1 Rjava trohnoba	3
2.1.2 Bela trohnoba	4
2.1.3 Mehka trohnoba	5
2.1.4 Bakterije	6
2.2 LESNE GLIVE	8
2.2.1 Kletna goba (<i>Coniophora puteana</i>)	8
2.2.2 Bela hišna goba (<i>Poria placenta</i>)	8
2.2.3 Pisana ploskocevka (<i>Trametes versicolor</i>)	8
2.3 MODIFIKACIJA LESA	9
2.3.1 Osnove modifikacije lesa	9
2.3.2 Pregled zgodovine modifikacije lesa	9
2.3.3 Modifikacija lesa kot nova veja zaščite lesa	10
2.3.4 Parametri, ki vplivajo na modifikacijo	10
2.3.4.1 Vrsta lesa	10
2.3.4.2 Temperatura	10
2.3.4.3 Čas modifikacije lesa	11
2.3.4.4 Kemična modifikacija	11
2.3.4.5 Katalizator	13
2.3.5 Reagenti in postopki kemične modifikacije	14
2.3.5.1 Etrenje	14
2.3.5.2 Estrenje	15
2.3.5.3 Sililiranje	15

2.3.5.3.1	Nastanek uretanske vezi	16
2.3.5.3.2	Organosilani	16
2.3.6	Termična modifikacija	18
2.3.7	Encimska modifikacija	18
2.4	LASTNOSTI MODIFICIRANEGA LESA	19
2.4.1	Odpornost proti glivam in insektom	19
2.4.2	Dimenzijska stabilnost	19
2.4.3	Zunanji vremenski vplivi na modificiran les	20
2.4.4	Mehanske lastnosti	20
2.4.5	Akustične lastnosti	20
2.5	SILICIJEVE SNOVI	21
2.5.1	Silicij in spojine silicija	21
2.5.1.1	Silicijev(IV) oksid – silicijev dioksid SiO ₂	22
2.5.1.2	Silikati	23
2.5.1.3	Siloksani	23
2.5.2	Vodno steklo	23
3	MATERIALI IN METODE DE LA	24
3.1	MATERIALI	24
3.1.1	Kemikalije za modifikacijo	24
3.2	METODE DE LA	28
3.2.1	Vsebnost vlage	28
3.2.2	Navzem – WPG (Weight percent gain):	28
3.2.3	Določanje izgube mase zaradi razkroja	28
3.2.4	Izračun izgube mase in x-vrednosti	28
3.2.5	Mikrotom in mikroskopska raziskava vzorcev	29
3.2.5.1	Izdelava preparatov	29
3.2.5.2	Barvanje preparatov	30
3.2.5.3	Vklopni mediji	31
3.2.5.4	Svetlobna mikroskopija	31
3.2.6	Modifikacija	31
3.2.7	Odpornostni testi	32
3.2.7.1	Mini blok test	32
3.2.7.2	Test po standardu ENV 807 in določanje modula elastičnosti	32
3.2.7.2.1	Karakteristike modula elastičnosti	34
3.2.7.2.2	Testiranje	34
3.2.7.3	Izpiranje vzorcev po standardu EN 84	35
4	REZULTATI TESTOV	37
4.1	NAVZEM	37
4.1.1	Navzem (WPG) pri vzorcih, ki smo jih kasneje izpostavili glivi <i>Coniophora puteana</i> – kletna goba	37
4.1.2	Navzem (WPG) pri vzorcih, ki smo jih kasneje izpostavili glivama <i>Trametes versicolor</i> in <i>Poria placenta</i>	38
4.1.3	Navzem vzorcev, ki smo jih kasneje testirali po standardu ENV 807	39

4.2	FUNGICIDNA AKTIVNOST SILICIJEVIH SNOVI	40
4.2.1	Fungicidna aktivnost silicijevih snovi proti <i>Coniophora puteana</i> – kletna goba	40
4.2.2	Fungicidna aktivnost silicijevih snovi proti <i>Trametes versicolor</i> za listavce in <i>Poria placenta</i> za iglavce	42
4.2.2.1	Fungicidna aktivnost silicijevih snovi proti <i>Trametes versicolor</i>	42
4.2.2.2	Fungicidna aktivnost silicijevih snovi proti <i>Poria placenta</i>	43
4.2.3	Fungicidna aktivnost vodnega stekla, po izpiranju, proti <i>Trametes versicolor</i> in <i>Poria placenta</i>	44
4.2.4	Fungicidna aktivnost silicijevih snovi, testiranih po standardu ENV 807	45
4.2.4.1	Izguba mase	45
4.2.5	Fungicidna aktivnost silicijevih snovi, testiranih po standardu ENV 807, in modul elastičnosti	47
4.3	MIKROSKOPSKA RAZISKAVA VZORCEV	51
4.3.1	Mikroskopija	51
4.3.1.1	Mehka trohnoba	51
4.3.1.2	Rjava trohnoba	57
4.3.1.3	Bela trohnoba	59
4.3.2	Bakterije	61
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	62
5.1	RAZPRAVA	62
5.2	SKLEPI	64
6	POVZETEK	65
7	VIRI	66
7.1	CITIRANI VIRI	66
7.2	DRUGI VIRI	68

ZAHVALA

RPILOGE

KAZALO SLIK

	Str.
Slika 1: Vrste in načini razkroja lesa (h – hifa, b – rjava trohnoba, w – bela trohnoba, s – soft rot (mehka trohnoba), m – srednja lamela, p – primarna stena, S ₁ – sloj S ₁ , S ₂ – sloj S ₂ , S ₃ – sloj S ₃ , w _a – bradavičasti sloj) (Mai in Militz 2001)	3
Slika 2: Nastanek in rast vdolbin zaradi gliv mehke trohnobe v vlaknih in traheidah (Mai in Militz 2001)	6
Slika 3: Trije tipi okužbe bakterij na piknjah (Mai in Militz 2001)	7
Slika 4: Nekaj primerov direktnih sprememb komponent lesa s kemično modifikacijo (Jones 2001)	12
Slika 5: Acetiliranje (Jones 2001)	13
Slika 6: Postopke indirektnih sprememb izvajajo v vakuumsko tlačnih kotlih (Jones 2001)	13
Slika 7: Etrenje lesa z metilkloridom (Militz in sod. 1997)	14
Slika 8: Estrenje lesa z alkil anhidridi (Militz in sod. 1997)	15
Slika 9: Sililiranje lesa z alkil silanom (Militz in sod. 1997)	15
Slika 10: Reakcija lesa z monoizocianati (Militz in sod. 1997)	16
Slika 11: Prikaz reakcije z organosilani in reakcije s tetraetoksisilanom (Sebe in Brook 2001)	16
Slika 12: Reakcija med lesom in organosilani; a : reakcija z bis (3 – trimetilsililpropanojske kisline) anhidrid, b : reakcija z bis (2 – trimetilsililmetilpentadinojske kisline) anhidrid, c : reakcija z trimetilsililetanon (Sebe in Brook 2001)	17
Slika 13: Sililiranje v treh korakih (Sebe in Brook 2001)	18
Slika 14: Termična modifikacija (Jones 2001)	18
Slika 15: Vpliv na strukturo lesa z encimi (Jones 2001)	19
Slika 16: Silicij (http://projekt.svarog.org , 2002)	21
Slika 17: Mikrotom	30
Slika 18: Test ENV 807	33

Slika 19: Grindo Sonic - naprava za merjenje frekvence, iz katere potem izračunamo modul elastičnosti	35
Slika 20: Navzem pri boru po modifikaciji lesa s silicijevimi snovmi	37
Slika 21: Navzem silicijevih sredstev v odstotkih pri boru	38
Slika 22: Navzem silicijevih sredstev v odstotkih pri bukvi	38
Slika 23: Navzem modifikacijskih sredstev v odstotkih	39
Slika 24: Izpostavljeni vzorci lesa gobi <i>Coniophora puteana</i> po prestavitvi na novo kulturo in osmih tednih preraščanja	40
Slika 25: Mini blok test - <i>Coniophora puteana</i> , po prestavitvi na novo kulturo in osmih tednih preraščanja	41
Slika 26: Mini blok test - izguba mase in navzem modifikacijskega sredstva v odstotkih pri bukvi	42
Sliki 27 in 28: Izpostavljeni vzorci lesa gobi <i>Trametes versicolor</i> po šestih tednih preraščanja	43
Sliki 29 in 30: Izpostavljeni vzorci lesa gobi <i>Poria placenta</i> po sedmih tednih izpostavljenosti	43
Slika 31: Mini blok test - izguba mase pri bukvi, modificirani z vodnim steklom	44
Slika 32: Vzorci, modificirani s sredstvi, pri katerih je bila izguba mase najmanjša	45
Slika 33: Vzorci, modificirani s sredstvi, pri katerih je bila izguba mase največja	46
Slika 34: Padec vrednosti modula elastičnosti po osmih tednih pri boru , modificiranega s 50 % raztopinami in nerazredčenimi sredstvi	47
Slika 35: Padec vrednosti modula elastičnosti po osmih tednih pri bukvi , modificirani z nerazredčenimi sredstvi	48
Slika 36: Vzorci rdečega bora po osmih tednih izpostavljenosti zemlji	48
Slika 37: Kontrolni vzorci bukve po osmih tednih izpostavljenosti zemlji	49
Slika 38: Vzorci rdečega bora, modificirani z vodnim steklom, po osmih tednih izpostavljenosti zemlji	50
Sliki 39 in 40: Vzorci, modificirani s sredstvom HS2909 (20 %) in izpostavljeni zemlji in tako glivam mehke trohnobe	51

Slika 41: Vzorec, modificiran s sredstvom HS2909 (6 %), ki pa ni bil izpostavljen zemlji in tako glivam mehke trohnobe, je pa prav tako vidno prisotno sredstvo v lumnu celice	52
Sliki 42 in 43: Vzorca, modificirana s sredstvom SMK2100 (100 %) in izpostavljena zemlji in tako glivam mehke trohnobe	52
Slika 44: Vzorec, modificiran s sredstvom SMK2100 (100 %) in izpostavljen zemlji in tako glivam mehke trohnobe	53
Sliki 45 in 46: Mikroskopska preparata vzorca bora po izpostavitvi zemlji in s tem neposredno glivam mehke trohnobe. Sliki prikazujeta značilne vdolbine v sekundarni steni pri rdečem boru (les iglavcev); vdolbine so v S ₂ -sloju sekundarne stene.	53
Sliki 47 in 48: Mikroskopska preparata vzorca bora po izpostavitvi zemlji in s tem neposredno glivam mehke trohnobe. Lise so v S ₂ -sloju sekundarne stene in imajo spiralno postavitvev, ki se sklada s fibrilnim kotom.	54
Sliki 49 in 50: Mikroskopska preparata vzorca bora po izpostavitvi zemlji in s tem neposredno glivam mehke trohnobe. Na sliki 49 so označene hife, ki so prerezane prečno; druga slika – slika 50 – pa prikazuje hifo, ki se nahaja v lumnu celice.	54
Slika 51: Mikroskopski preparat vzorca bora po izpostavitvi zemlji in s tem neposredno glivam mehke trohnobe. Slika prikazuje preplet hif v tangencialnem prerezu.	55
Sliki 52 in 53: Mikroskopska preparata vzorca bora po izpostavitvi zemlji in s tem neposredno glivam mehke trohnobe. Sliki prikazujeta tipičen razkroj mehke trohnobe v prečnem prerezu. Značilne so vdolbine v sekundarni steni – S ₂ sloj. Medtem sta srednja lamela in S ₃ sloj ostala nedotaknjena.	55
Sliki 54 in 55: Vzorci bora po 21 tednih izpostavitvi v zemlji. Slika 54 prikazuje nespolni tros (konidij), ki se nahaja v lesu rdečega bora, okuženega z glivo mehke trohnobe. Druga slika – slika 55 – pa prikazuje spore v lesu rdečega bora, okuženega z glivo mehke trohnobe.	56
Slika 56: Les rdečega bora, modificiran s TEOS, po izpostavitvi gobi <i>Poria placenta</i> (rjava trohnoba)	57
Slika 57: Les rdečega bora, modificiran s TEOS, po izpostavitvi gobi <i>Poria placenta</i> (rjava trohnoba)	58
Sliki 58 in 59: Les rdečega bora, modificiran z MTES, po izpostavitvi gobi <i>Poria placenta</i> (rjava trohnoba)	58
Sliki 60 in 61: Les bukve, ki ni bil modificiran z nobenim sredstvom, je pa bil izpostavljen glivi <i>Trametes versicolor</i> (bela trohnoba)	59

- Slika 62: Bela trohnoba na vzorcu bukve, modificiranega z vodnim steklom. S puščico je prikazan tipičen razkroj celične stene, to je erozije v celični steni in nastanek luknje. 60
- Slika 63: Bela trohnoba na vzorcu bukve, modificiranega z vodnim steklom. S puščicami so prikazana mesta, kjer se pojavlja razkroj celične stene, značilna za belo trohno in kjer bi v kasnejši fazi prišlo do nastanka luknje. 60
- Slika 64: Vzorci bora po 21 tednih izpostavitve zemlji. Razkroj torusa in marga, ki ga povzročajo bakterije 61
- Slika 65: Vzorci bora po 21 tednih izpostavitve zemlji. Razkroj lesa, ki ga povzročajo tunnelske bakterije. 61

KAZALO PREGLEDNIC

	Str.
Preglednica 1: Splošne lastnosti silicija	22
Preglednica 2: Fizikalne lastnosti silicija	22
Preglednica 3: Kemijske in strukturne lastnosti silicija	22
Preglednica 4: Različne silicijeve snovi ter njihove karakteristike	25
Preglednica 5: Modifikacijska sredstva za mini blok test proti <i>Coniophora puteana</i>	26
Preglednica 6: Modifikacijska sredstva, ki so bila uporabljena za test po ENV 807 in vzorce velikosti 5 mm × 15 mm × 40 mm	27
Preglednica 7: Mini blok test	42
Preglednica 8: Mini blok test – <i>Trametes versicolor</i>	44

KAZALO PRILOG

Priloga 1: Originalni seznam snovi iz preglednice 6

1 UVOD

1.1 UVOD V MODIFIKACIJO LESA

Les je eden izmed najpomembnejših in vsestransko zelo uporaben material in je človekov sopotnik že od samega nastanka civilizacije. Zaradi dokaj dobrih fizikalnih in mehanskih lastnosti je uporaba lesa zelo razširjena v lesni industriji, gradbeništvu, rudarstvu, ladjedelništvu in drugje. Slabost lesa pa je, da pod vplivom biotičnih dejavnikov (glive, insekti) in abiotičnih dejavnikov (temperatura, vlaga, UV sevanje) začne hitro propadati. Zato je potrebno les zaščititi in povečati njegovo kvaliteto, odpornost in uporabnost.

Zaščita lesa ima dolgo zgodovino. Že pred 2000 leti so gradbeni les potapljali v morsko vodo in ga premazovali z raznimi olji. Med leti 1630 in 1830 so se kot zaščitna sredstva za les pojavili prvi kemični pripravki. Med leti 1830 in 1840 pa so razvili metode za industrijsko zaščito lesa, kot so kijaniziranje, Burettov ter Bethellov postopek. Boucherie postopek je bil uveden še pred letom 1900, v prejšnjem stoletju pa še Rüpingov kotelski postopek ali postopek praznih celic in Lowryev postopek. Najnovejša pa sta oscilacijski postopek in plinski kotelski postopek z metilboratom.

Z različnimi postopki in sredstvi lahko podaljšamo življenjsko dobo lesnim izdelkom. Tako z zaščito lesa zmanjšamo zahtevo po zamenjavi z novim lesom, kar pripomore k ohranitvi gozdov.

Če je le mogoče, se pri zaščiti lesa izogibamo kemičnim zaščitnim sredstvom. Osveščenost za okolje in v zadnjem času tudi zakonodaja narekujeta razvoj novih zaščitnih sredstev, ki naj bi delovala čim bolj selektivno na škodljivce, ne pa na človeka, hkrati pa bi bila biološko razgradljiva. Vendar pa kemična zaščita mnogokrat edina učinkovito podaljšuje življenjsko dobo lesnega izdelka. Danes so na tržišču različna kemična sredstva za zaščito, ki se med seboj razlikujejo po kemični sestavi, delovanju in lastnostih. Mnoga od njih škodujejo človeku in so okoljsko oporečna. Zaradi tega so nekatera, še pred kratkim množično uporabljena sredstva, danes prepovedana (lindan, penaklorofenol, endosulfan, organokositrove spojine). Zato proizvajalci kemičnih zaščitnih sredstev veliko sredstev in časa vlagajo v razvoj novih kemičnih sredstev in postopkov zaščite, ki bi čim manj obremenjevali okolje, hkrati pa bi učinkovito zaščitili lesne proizvode (Pohleven in Petrič 1992).

Danes raziskave v svetu na področju zaščite lesa intenzivno potekajo v dveh glavnih smereh:

- razvoj in uveljavljanje biološke zaščite,
- razvoj novih kemičnih sredstev in postopkov zaščite, ki bi bili čim manj škodljivi za človeka in okolje. Med temi je zelo pomembna modifikacija lesa.

V zadnjih letih se izvaja veliko poskusov in raziskav na področju modifikacije lesa. Modifikacijo izvajamo z namenom izboljšanja lastnosti lesa. S spreminjanjem naravnih polimerov v celični steni lahko vplivamo na lastnosti lesa: odpornost, dimenzijsko in UV stabilnost. Olesenelo celično steno lahko spremenimo s termično ali kemično modifikacijo ter encimsko obdelavo. V nekaterih evropskih državah se termično modificiran les že pojavlja na tržišču. Postopek modifikacije je zahteven in težko izvedljiv že zaradi posebnih komor in višjih temperatur modificiranja. Pomembno je tudi razlikovati modifikacijo od impregnacije. Razlika je v samem postopku, vezavi sredstev v les in ostanku strupenih substanc, ki pri impregnaciji ostanejo v lesu. Poleg tega potrebujemo pri impregnaciji

fiksator, ki fiksira sredstvo v celične stene. Po modifikaciji naj bi se sredstvo, ki ni reagiralo v fazi sušenja, izločilo iz lesa, fiksator pa ni potreben.

»Modificirati« pomeni nekaj spremeniti, preoblikovati ali prilagoditi. Modificirano stanje je stanje elementa ali spojine, v katerem ima ta drugačne fizikalne lastnosti kot v drugem stanju. V našem primeru smo les modificirali s silicijevimi snovmi in tako spremenili kemično sestavo olesenele celične stene.

1.2 NAMEN NALOGE

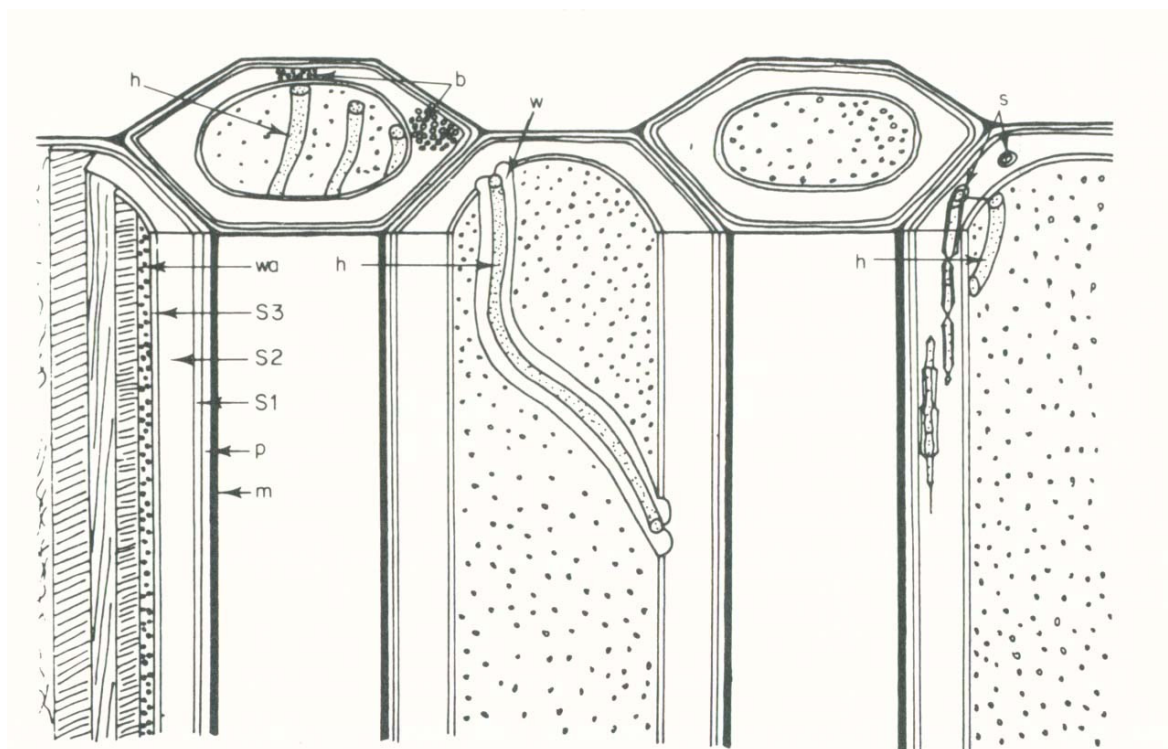
Raziskave naj bi ugotovile, do kakšne stopnje mora biti les modificiran s silicijevimi snovmi, da spremeni njegove lastnosti. Raziskave so se sprva koncentrirale na silicijeve snovi, ki se uporabljajo v tekstilni, gradbeni in papirni industriji, kasneje pa tudi še na druge silicijeve spojine. Na osnovi strukturnih podobnosti z organskimi spojinami se spojine vežejo na strukturo celuloze lesa. S tem zasedejo proste hidroksilne skupine in spreminjajo celulozno verigo.

Z modifikacijo se spremeni sorpcijska razmerja, izboljša se dimenzijska stabilnost kot tudi trajnost lesa.

2 SPLOŠNI DEL

2.1 TROHNOBE LESA

Poznamo tri različne tipe trohnobe, ki povzročajo razkroj lesa: rjavo, belo in mehko trohno. Vsaka gliva, ki povzroča razkroj lesa, lahko povzroča samo en tip razkroja lesa (slika 1).



Slika 1: Vrste in načini razkroja lesa (h – hifa, b – rjava trohnoba, w – bela trohnoba, s – soft rot (mehka trohnoba), m – srednja lamela, p – primarna stena, S₁ – sloj S₁, S₂ – sloj S₂, S₃ – sloj S₃, w_a – bradavičasti sloj) (Mai in Militz 2001)

2.1.1 Rjava trohnoba

Rjava oz. destruktivna trohnoba obarva les rjavo. Glive, ki povzročajo rjavo trohno, razkrajajo celulozo in hemicelulozo. Lignin, ki je rjav, ostane v lesu – od tod tudi ime. Na podlagi spremembe vlage, krčenja in nabrekanja lesa se začnejo delati razpoke v obliki prizem (imenujemo jo tudi prizmatična trohnoba). V končni fazi razkroja ostane samo še rdečerjava, krhka, drobljivo lomljiva snov. Ponavadi se pojavlja na lesu iglavcev. V nasprotju z belo trohno je porazdeljena po lesu enakomerno.

Redko pa se pojavi rjava luknjasta trohnoba, ki se pojavi na mestih, kjer je razkrojen del obdan z zdravim lesom. Pri rjavi trohnobi težko razgradljivi lignin ostane, zato 30 % organske mase gozdnih tal sestavlja les z rjavo trohno. Zaradi poroznosti navzame nase več vode (in mineralnih snovi) kot pa zdrav les. Les z rjavo trohno je zaradi visoke vsebnosti modificiranega lignina zelo odporen na biološki razkroj in lahko preživi v zemlji

več stoletij.

Od približno 1700 vrst Basidiomycetes – prostotrošnic severne Amerike je bilo samo 120 vrst (7 %) povzročiteljc rjave trohnobe. Glive rjave trohnobe se pojavijo na stoječem in posekanem lesu, kakor tudi v jedrovini in beljavi. Tako je rjava trohnoba najbolj pogosta v notranjem in stavbnem pohištvu.

Glive rjave trohnobe razkrajajo kristale celuloze – kar opazimo s polariziranim svetlobnim mikroskopom in se svetlo sveti. Razkroj olesenelih celičnih sten gre iz hif v lumnu v S_3 sloj, ki vsebuje zelo veliko lignina in se upira okužbi. Sloj S_2 pa se zelo hitro razkroji. Združena srednja lamela se razkroji zadnja.

Mikroskopske značilnosti razkroja:

- a) Celice so kolabirane in valovite, čeprav v celičnih stenah ni nobene brazde ali luknje. Tudi hif ni videti. V kasnejši stopnji razkroja so traheide in smolni kanali polni micelija.
- b) Hife prodirajo pretežno skozi piknje, v nadaljnji stopnji razkroja tudi skozi sloj S_2 – si naredijo luknje. Novejše raziskave so tudi pokazale, da razgradijo lignin v srednji lameli in v kotih celične stene. Tukaj sta zastopana dva tipa hif:
 - hife, ki imajo sposobnost, da lignin razgradijo in metabolizirajo
 - hife, ki modificirajo strukturo lignina (npr. demetilacija), vendar pa lignina ne morejo razgraditi.

Pri nekaterih tipih hif demetilacija poteče tako hitro kot razgradnja celuloze. Sprememba lignina v srednji lameli in v kotih celic s pomočjo osmijevega tetraoksida (OsO_4) in kalijevega manganala (VII) ($KMnO_4$). V zdravem lesu gradi OsO_4 celulozo, $KMnO_4$ pa lignin. Ko pride do demetilacije lignina, nastaneta dve sosednji hidroksilni skupini, na kateri se lahko potem veže OsO_4 . Raziskave so pokazale, da je srednja lamela pri razkroju lignina odpornejša kot pa sekundarna stena.

Najpogostejše glive rjave trohnobe ne morejo popolnoma razkrajati celuloze. Pri redkih vrstah gliv, ki pa imajo sposobnost razgradnje celuloze, morajo imeti vlakna celuloze direkten kontakt z lesom. Iz tega lahko zaključimo, da določeni deli lesa dajo pobudo za razgradnjo celuloze. To je lahko povezano s predhodno ali pa istočasno razgradnjo hemiceluloze. Tudi lignin lahko vpliva na razkroj celuloze, npr. s produkcijo celuloze.

2.1.2 Bela trohnoba

Glive bele trohnobe razgrajujejo poleg celuloze in hemiceluloze tudi lignin. Razkroj se začne v trakovnem parenhimu in hife se potem razširijo skozi piknje ali pa direktno skozi celično steno. Razkroj posameznih komponent lesa lahko poteka vzporedno ali pa zaporedno. Razkroj lignina je vendarle v ospredju. Belo trohnobo povzročajo predvsem prostotrošnice, redkeje zaprtotrošnice. Hife gliv bele trohnobe zrastejo tik ob sloj S_3 . Tam delujejo encimi, ki s sluzasto plastjo obdajajo hife. Razkroj opazimo samo neposredno okrog hif. S tem ko se razkroj veča, se hife pomikajo globlje v celično steno. Sekundarna stena bo tako bolj razkrojena kot S_3 sloj, primarna stena in srednja lamela. Zato nastanejo tipične lisaste cone ali luknje.

Razgradnja celične stene se lahko začne tudi z luknjami v sekundarni steni, ki se v

kasnejšem razkroju spremenijo v velike vdolbine v steni.

Belo trohnobo najdemo pogosteje na listavcih in to kot parazite na stoječih drevesih in tudi kot saprofite na podrtem lesu. Redkeje pa jih najdemo na gradbenem lesu.

Pri enaki izgubi mase se trdnost lesa zmanjša manj kot pa pri rjavi trohnobi, ker je razkrojene manj celuloze. Pri hkratnem pojavu pa polimerizacijska stopnja pada počasneje in kontinuirano.

Dimenzijska stabilnost ostane enaka, razpoke in prizmatične razpoke se ne pojavijo. Kasneje postane les mehek, nitast in gobast.

Tipičen potek razkroja celične stene je erozija celične stene iz smeri lumna proti srednji lameli. Pri tem so komponente celične stene razgrajene istočasno (simultano). Okrog hif se pojavijo področja lis. To erozijsko korito pod hifami gre globlje v sekundarno steno in postopoma razkroji S_3 , S_2 in S_1 sloj. Vdolbine bodo postajale vedno večje, tako da bo tam, kjer je celična stena polna hif, nastala velika vdolbina. Ligninsko bogati vogali celic so pri razgradnji najdlje vidni. V zadnji stopnji razkroja pa so edini del celice, ki ostane. Kristalinični deli celuloze, lignina in hemiceluloze bodo prav tako razgrajeni v zaporedju od S_3 do S_1 .

Pri drugem tipu razkroja bo lignin najprej (selektivno) razgrajen v vseh slojih celice. To povzroči luknje v strukturi celice. Popoln razkroj ligninsko bogate srednje lamele povzroči ločitev celic drugo od druge. Sekundarna stena ostane nespremenjena. Kljub temu, da je lignin razkrojen, ni videti nobenih peg, erozijskih korit ali stanjšanih delov. V okuženem lesu iglavcev so traheide srednje lamele kompletno razkrojene, ohranjena pa je integrirana celična stena. Vlakna parenhimske celice so pogosto v celoti razkrojene. Nekatere selektivne glive razkrojevalke pustijo lignin v kotih celic. Kristalinična celuloza ni razgrajena.

2.1.3 Mehka trohnoba

Mehko trohnobo povzročajo glive, ki se pojavijo na lesu, izpostavljenemu visoki vlažnosti, največkrat v kontaktu z zemljo. Razkrajja predvsem celulozo. Tako ima podobne značilnosti kot rjava trohnoba. Vlažen les se obarva temno in na površini ima trhlo-mehki videz ali pa je spolzek. Suh les se drobi v obliki prizem s finimi razpokami. Videti je kot površina rjavega premoga. Povzročiteljic mehke trohnobe je približno 300 različnih vrst gliv iz skupine Ascomycotina in Deuteromycotina.

V osnovi razlikujemo dva tipa razkroja celične stene:

- I. vdolbine se pojavijo znotraj celične stene
- II. razkroj (erozija) sekundarne stene iz lumna do srednje lamele.

Glive mehke trohnobe povzročajo ali tip I ali kombinacijo tipa I in II. Gliv, ki povzročajo izključno samo tip II, ne prištevamo h glivam mehke trohnobe, kajti ta tip pripada bolj beli trohnobi.

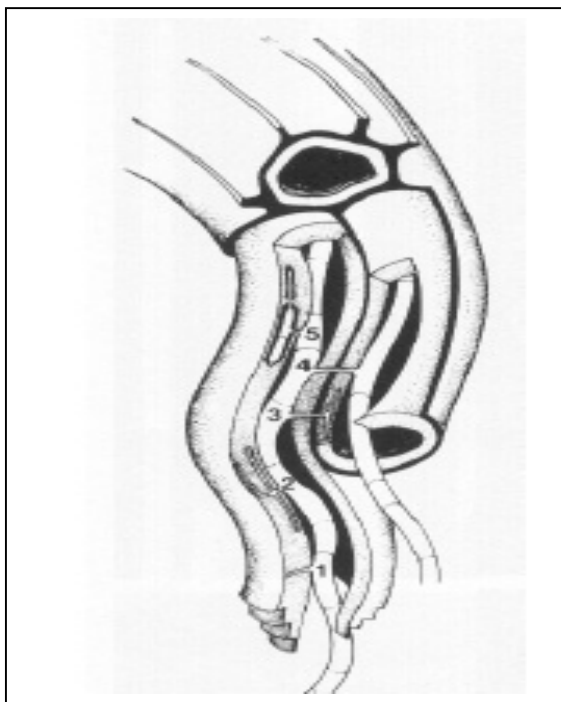
Vdolbine v sekundarni steni se razlikujejo glede na vrsto glive in lesni substrat. V literaturi najdemo opisanih 14 vrst vdolbin. Njihova usmerjenost zavisi od mikrofibilarne strukture različnih slojev celične stene. Pri nastajanju vdolbin sta prizadeti najmanj dve plasti z

različno orientacijo mikrofibril.

Schwarze in Baum (2000) sta dokazala, da različne prostotrosnice v reakcijskih conah bukovega lesa tvorijo vdolbine v celični steni in jih uvrščamo k mehki trohnobi, saj tudi bakterije tvorijo tunele v celični steni.

Glive mehke trohnobe, ki v lesu listavcev povzročajo razkroj tipa I in II, v lesu iglavcev povzročajo samo tip I. Običajno je les listavcev močnejše okužen kot les iglavcev. Razkroj lesa iglavcev z glivami mehke trohnobe je manjši v primerjavi z rjavo trohnobo. Tako kot ogljikovi hidrati bo tudi lignin razkrojen. V lesu listavcev se ogljikovi hidrati hitreje razgradijo kot lignin, v lesovih iglavcev pa se lignin razgradi hitreje.

Slika 2 prikazuje nastanek vdolbin v vlaknih (les listavcev) oz. v traheidah (les iglavcev) (1). Hife v lumnu delajo luknje v sekundarni steni. Te (premera 0,5 μm) prodirajo iz S_3 in se raztezajo v S_2 sloj (2). Drobne hife so usmerjene k mikrofibrilam celuloze in rastejo ali v eno smer (L – obliki) ali v obeh smereh (T – oblika) (3). Drobne hife lahko tudi prodrejo skozi sekundarno steno in srednjo lamelo v sosednjo celico, kjer se v S_2 sloju pojavi L – ali T – oblika hif (4). Vdolbine v sloju S_2 nastanejo vzdolž mikro hif s pomočjo encimov. Ko so vdolbine velike, se tudi premer hif poveča in drobne hife na koncu postanejo velike.



Slika 2: Nastanek in rast vdolbin zaradi gliv mehke trohnobe v vlaknih in traheidah (Mai in Militz 2001)

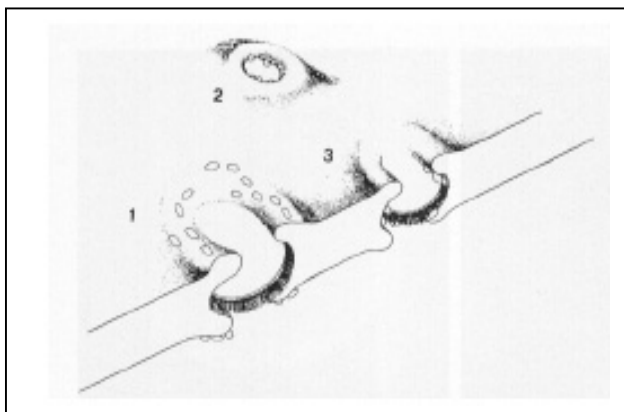
2.1.4 Bakterije

Bakterije so primarni naseljenci lesa v zemeljskem in vodnem ekosistemu, kjer bomo našli tudi na poznejše stadije razkroja. Naseljujejo vlakna parenhimskih celic v golosemenkah in kritosemenkah. V iglavcih se naselijo tudi v smolne kanale, epifitne celice in druge parenhimске celice. Predvsem prizadenejo beljavo, okužijo pa so tudi

vlakna v jedrovini. Bakterije lahko tudi razkrajajo obokane piknje, kjer pa ločimo tri različne tipe razkroja.

Poznamo tri tipe okužbe pikenj (slika 3):

- I. Bakterije po naključju erodirajo obokane piknje, tako da so videti perforirane. Erozijska poteka iz površja lumna ali iz pikenjske kamrice.
- II. Bakterije so koncentrirane po robu obokane piknje, ker so piknje aspirirane in zaprte. Erozijska na robu obokane piknje nastane blizu torusa. Margo in torus se lahko razgradita, kar lahko pripelje do deaspiriranih pikenj.
- III. Okužba poteka iz obokane piknje. Okužba vodi k zgubanemu izgledu (t.i. »Lacy borders«, »Spitzengesäumte Höfe«). Ta okužba na periferiji obokane piknje lahko pripelje do odstranitve obokane piknje, marga in torusa.



Slika 3: Trije tipi okužbe bakterij na pikenjah (Mai in Militz 2001)

Ločimo pa tudi dva tipa bakterij, ki razgrajujejo celično steno: erozijske bakterije in tunelske bakterije. Erozijske bakterije povzročajo erozijo (razjede), ki se deli v dva dela:

- I. takšno, ki povzroča razjede v terciarni steni ali v S_3 sloju (to so predvsem bacili) in
- II. takšno, ki povzroča globoke žlebe v lumnih, ki potekajo vse od sekundarne stene pa do srednje lamele (predvsem kok bakterije – to so bakterije v obliki kroglice).

Možno je tudi, da srečamo oba tipa hkrati.

Ena od naslednjih skupin bakterij v lesu so nitaste bakterije, ki rastejo micelijsko. To so pionirski organizmi, ki delujejo sinergično, kar pomeni istočasno delovanje, sodelovanje oz. medsebojno dopolnjevanje dveh ali več hkrati. Te bakterije pripravljajo pot za druge organizme, tako da razgrajujejo trahejne zapore ali pa fenole.

2.2 LESNE GLIVE

2.2.1 Kletna goba (*Coniophora puteana*)

Okužuje vse vrste lesa listavcev in iglavcev. Razvije se na trebušni strani okuženega lesa, pa tudi po vlažnih stenah. V začetku je micelij kot bela pajčevinasta prevleka, pozneje postane rumeno rjav, ko ostari, pa črno rjave barve. Trosovnica je bradavičasta, premer bradavic je približno 5 mm. Trosnjaki so jajčasti in bledorumene barve ter se redko pojavijo. Spore pa elipsaste.

Optimalna temperatura za razvoj je 23 °C – 24 °C, mejne temperature pa so od 3 °C – 38 °C. Za njen razvoj je potrebna visoka vlažnost lesa med 50 % - 60 %, min. pa 24 %. Raste zelo hitro. Povzroča temno rjavo trohnobo in destruktivno trohnobo lesa, povzroča pa tudi razpad opeke in betona.

Je najnevarnejša gliva in je zelo občutljiva na sušenje ter ne regenerira, če se osušen les spet navlaži.

2.2.2 Bela hišna goba (*Poria placenta*)

Pojavlja se kot razkrojevalka lesa v stavbah, najdemo pa jo tudi na lesu, ki je na prostem ali v stiku z zemljo. Večinoma jo najdemo na zelo vlažnem lesu iglavcev, še posebno, če se na njem nabira vlaga v obliki kapljic.

Na okuženem lesu se na trebušni strani pojavi belo podgobje. Iz podgobja se razvijejo bele hife, ki so lahko debele do 4 mm. Te ostanejo prožne in se ne lomijo niti takrat, ko so suhe. Trosnjaki so kožasti. Mladi so beli, ko ostarijo, pa postanejo rumenkasti do opečno rdeči in so prirasli na les kot debela koža ali blazinica. Trosovnica vsebuje značilne kotaste cevčice nepravilnih, oglatih oblik, velikih do 5 mm. S prostim očesom jih vidimo kot nepravilne, mnogokotne pore. Trosnjaki so plutovinasti. Trosi so cilindrični do elipsasto ovalni.

Optimalna pogoja za razvoj bele hišne gobe sta temperatura 27 °C in vlaga lesa 40 %. Bela hišna goba prenese tudi do pet let trajajoče sušno obdobje in nato spet oživi.

Bela hišna goba povzroča rjavo destruktivno trohnobo. Če se les okuži z belo hišno gobo, zelo hitro izgublja upogibno trdnost. Zanimivo je, da se udarna odpornost močno zmanjša že takrat, ko komaj zaznamo kakšno izgubo mase. Veliko škode povzroča predvsem na tehničnem lesu.

2.2.3 Pisana ploskocevka (*Trametes versicolor*)

Večinoma jo najdemo na lesu listavcev, predvsem bukvi, pa tudi na iglavcih. V glavnem okužijo beljavo, pri bukvi tudi jedrovino. Pogosto se pojavi na stebrih, drogovi, žaganem lesu. Optimalna temperatura za razvoj je 26 °C in vlažnost lesa 40 % - 45 %.

Povzroča belo trohnobo pa tudi piravost. Takrat je les preprežen s temno rjavimi do črnimi progami.

Je substratna gliva, ki nima površinskega podgobja. Trosnjaki imajo obliko balkončkov,

debelin do 3 mm, s premerom 6 cm, često se prekrivajo kot strešniki. Zgornji del je rahlo dlakav, svilenega leska, obarvan v koncentričnih conah rumenkasto, rjavkasto, rdečkasto, sivo, črnkasto, na robu belkasto. Himenij (spodnja stran) je bel oz. rumenkasto bel s finimi okroglimi porami premera 0,2 mm in usnjat. Pod dlakavo, baržunasto površino leži zelo trd sloj temne barve, ki je značilen za to glivo.

2.3 MODIFIKACIJA LESA

Modifikacija lesa je sodoben način zaščite lesa, ki predstavlja dobro preventivno zaščito lesa, tudi za najzahtevnejše razrede ogroženosti. Postopek modifikacije lesa je zelo zahteven in kompleksen način obdelave lesa.

Pri procesu modifikacije se spremeni polimerna struktura celične stene lesa. V največ primerih reakcij se les obnaša kot alkohol. Glede na naravo substance, s katero les modificiramo, poznamo več različnih tipov reakcij.

2.3.1 Osnove modifikacije lesa

Les je kompleksen material, zgrajen pretežno iz celuloze, hemiceluloz in lignina. Eden izmed najpomembnejših povezovalnih elementov teh gradnikov so prisotne hidroksilne skupine. Polimerne strukture v celični steni in hidroksilne skupine pogojujejo mehanske in kemične lastnosti, kot so adsorpcija in desorpcija vode ter s tem povezana nabrekanje in krčenje, dovzetnost na škodljivce ter odpornost lesa proti razgradnji z UV žarki. Večina hidroksilnih skupin z lahkoto veže vodo. Če na njih izvedemo kemično reakcijo, je ta proces otežen in tako les postane bolj stabilen, spremenijo pa se tudi druge specifične lastnosti lesa.

2.3.2 Pregled zgodovine modifikacije lesa

V zadnjih nekaj desetletjih se je v lesnopredelovalni industriji v Evropi za izdelavo stavbnega pohištva in izdelkov v stiku z zemljo uporabljalo velike količine trajnih in odpornih vrst lesa iz tropskih gozdov. Glavni vzrok za to je kvaliteta tropskih vrst zaradi:

- a) majhne grčavosti
- b) ničte razpokanosti
- c) enakomerne rasti
- d) homogenosti zgradbe

Seveda pa je uporaba tropskega lesa iz tropskega deževnega gozda v zadnjih letih deležna mnogih kritik naravovarstvenikov. Vse to je pripeljalo do znatnega zmanjšanja uporabe tropskega lesa. Zaradi tega pa je porasla poraba nekaterih lesnih vrst, ki prihajajo iz krajev severno od ekvatorja. Med te vrste uvrščamo smreko (*Picea abies*), bor (*Pinus sylvestris*) in macesen (*Larix decidua*). Glavna pomanjkljivost pri uporabi teh vrst lesa je slaba odpornost. Zato je potrebno les preventivno kemično zaščititi in tako povečati odpornost, kar predstavlja večje stroške.

2.3.3 Modifikacija lesa kot nova veja zaščite lesa

Modifikacija lesa je zelo kompleksen in interdisciplinaren proces. Zato je razvoj na tem področju dokaj težak in zahteven. Zaradi nepoznavanja procesov in reakcij na nivoju celične stene in omejenega znanja ter razumevanja kompleksnosti zgradbe in sestave celične stene je kemična modifikacija lesa še vedno omejena na laboratorijske raziskave in se še ni uveljavila v praksi (Militz in sod. 1997).

Pri višjih temperaturah lahko modifikacijo izvajajo le zelo izobraženi in izkušeni strokovnjaki. Zato se uvajajo novi postopki in standardi, ki dajejo večje možnosti bolj specializiranega in usmerjenega raziskovanja modifikacije lesa.

Pogosto pa je še vedno potrebno, zaradi agresivnosti posameznih kemikalij in nizkih točk vrenja, vse delati v avtoklavih.

2.3.4 Parametri, ki vplivajo na modifikacijo

Stopnja modifikacije lesa je odvisna od vrste faktorjev. Na lastnosti modificiranega lesa pa najbolj vpliva postopek modifikacije. Da zagotovimo izboljšanje lastnosti lesa, mora biti sleherni segment modifikacije dobro proučen (Militz in sod. 1997).

2.3.4.1 Vrsta lesa

Za modifikacijo so zelo pomembne lastnosti lesne vrste. Zaželena je visoka stopnja permeabilnosti lesa oziroma zmožnosti vpijanja sredstva, da sredstvo prepoji celotno maso lesa.

Nepermeabilni lesni vrsti, kot sta evkaliptus in macesen, bosta imeli pri istih parametrih znatno nižji odstotek navzema sredstva in nižjo stopnjo modifikacije, kot pa na primer beljava bora (Beckers in Militz 1994).

Prav tako ima velik vpliv na zmožnost modifikacije kemična sestava lesa. Lesni ekstraktivi lahko reagirajo s kemičnimi substancami sredstva in tako znatno povečajo porabo sredstva za modifikacijo lesa. Spremenijo lahko tudi pH sredstva, kar je pri procesu modifikacije nezaželeno. Celo razlika pri porazdelitvi lignina v beljavi, glede na ostali del lesnega tkiva, lahko vpliva na drugačno porazdelitev funkcionalnih skupin po acetilaciji med ligninom in hemicelulozo (Beckers in Militz 1994).

Pri preučevanju modifikacije z novimi sredstvi je priporočljivo pri prvih poizkusih uporabiti lesno vrsto z manj ekstraktivnimi snovmi in boljšo permeabilnostjo.

2.3.4.2 Temperatura

Kemične reakcije s hidroksilnimi (OH) funkcionalnimi skupinami potekajo navadno hitreje pri višjih temperaturah, od 70 °C do 120 °C. Seveda previsoke temperature niso zaželene zaradi stroškov in same narave lesa. Višja temperatura pri nekaterih sistemih modifikacije zagotavlja boljše lastnosti modificiranega lesa celo pri uporabljeni nižji koncentraciji aktivne komponente.

Temperature nad 140 °C pa ponavadi povzročajo degradacijo lesnega polimera, posebno ob prisotnosti kislinskih katalizatorjev in drugih kislinskih stranskih produktov, ki

nastajajo pri modifikaciji lesa (npr. klorovodikova kislina med etrenjem z alkil kloridom).

2.3.4.3 Čas modifikacije lesa

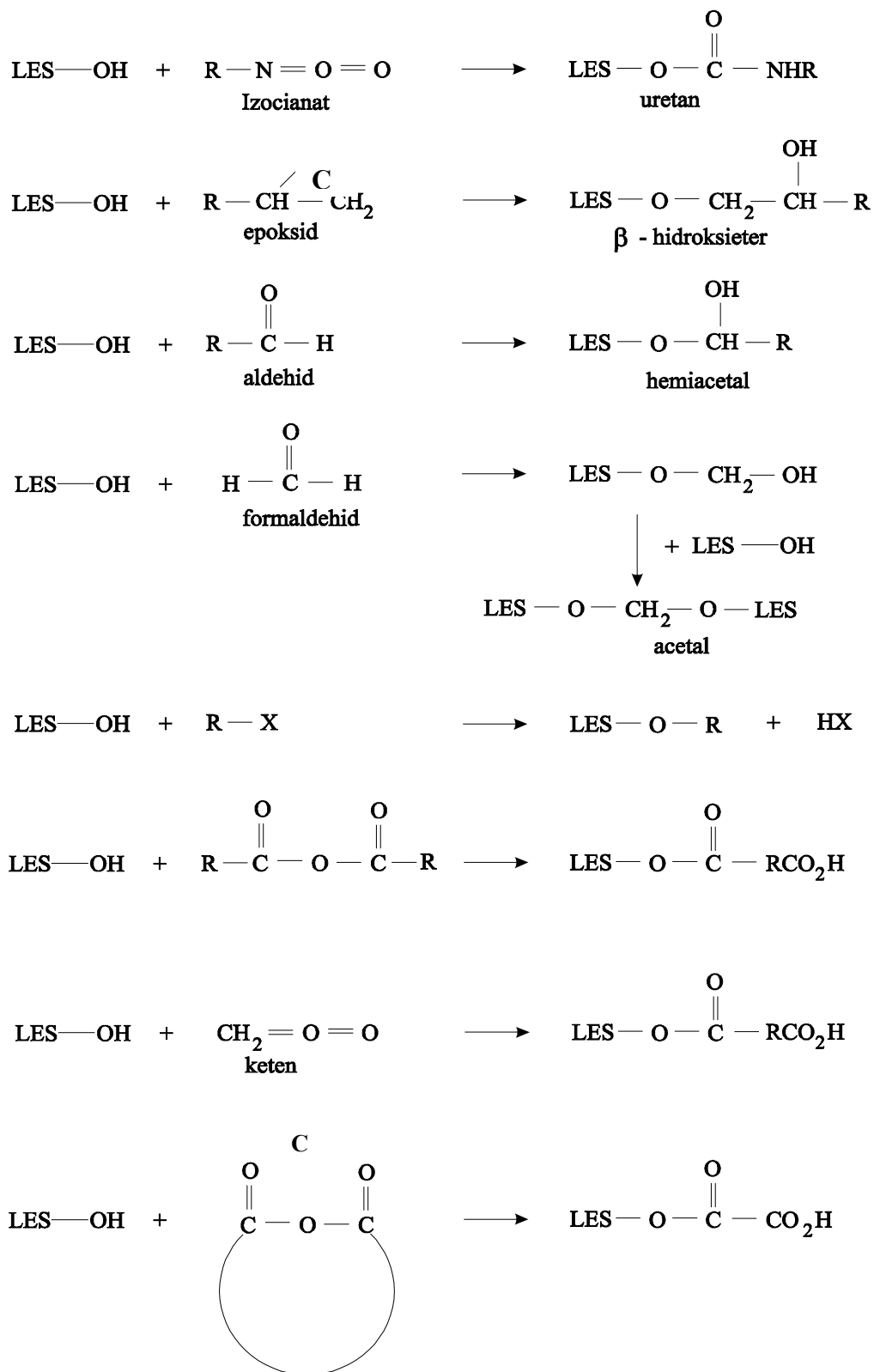
Prodiranje kemikalije v les ter segrevanje lesa je zelo odvisno od časa modifikacije. Največ raziskav modifikacije lesa poteka v smeri ugotavljanja časa, potrebnega za tvorbo kemične vezi med sredstvom in elementi celične stene.

Pri poskusih, da bi ugotovili optimalen čas za proces modifikacije lesa, so uporabili princip acetiliranja lesa (Beckers in Militz 1994). Omenjene raziskave in poskusi segrevanja z mikrovalovi so pokazali, da se zgodi v prvih desetih minutah največ reakcij med sredstvom in celično steno. Trajanje modifikacije lesa pa je odvisno še od velikosti vzorcev, pritiska, viskoznosti kemikalije in drugih faktorjev.

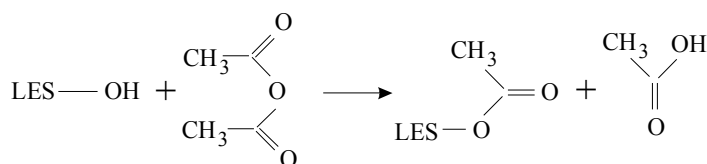
2.3.4.4 Kemična modifikacija

Kemična modifikacija lesa je postopek, pri katerem les obdelujemo s kemikalijami, ki povzročajo spremembe znotraj celičnih struktur. Najverjetnejša mesta za nastanek kemične vezi med reagentom in lesnimi polimeri so hidroksilne skupine, ki so najbolj reaktivne. Hidroksilne skupine so lahko primarne in sekundarne. Reakcija lahko poteče tako na celulozi, hemicelulozah ali ligninu, saj vsi trije polimeri vsebujejo hidroksilne skupine. Če pogledamo natančneje, lahko večinoma govorimo o reakcijah na primarnih hidroksilnih skupinah, ki so bolj reaktivne od sekundarnih (Rep in Pohleven 2001). Najbolj dovzetne hidroksilne skupine so na poliozah, ki tvorijo amorfne predele v celični steni. Celulozne verige v kristaliničnih področjih so zaradi intermolekulskih vezi tesno stisnjene skupaj. Njihove hidroksilne skupine so zato težko dostopne. Kemični reagenti reagirajo zato najprej s hemiceluloznimi, šele nato s celulozo in nazadnje z ligninom.

Pri kemični modifikaciji gre za proces (slika 4), kjer les izpostavimo kemikalijam in pri tem poteče kemična reakcija. V lesu lahko pride do velikih sprememb, ki pa so odvisne od vrste reakcije in dodanih kemikalij. Rezultat so nove kovalentne vezi pa tudi močne križne povezave. Uporabimo lahko več vrst reagentov. Med najbolj uveljavljenimi postopki je acetiliranje (slika 5), pri čemer nastane estrska vez.



Slika 4: Nekaj primerov direktnih sprememb komponent lesa s kemično modifikacijo (Jones 2001)



Slika 5: Acetiliranje (Jones 2001)

Kemikalije pa lahko na lesu izzovejo le posredne (indirektne) spremembe, pri čemer se kemikalija le adsorbira v les, vendar pa ne reagira z lesom kemično kot pri impregnaciji (slika 6). Namesto kovalentnih vezi se lahko tvorijo slabe vodikove vezi ali Van Der Waal-ove vezi. Kljub temu pa se lastnosti lesa spremenijo. V širšem pomenu besede bi bil primer takšne modifikacije tudi impregnacija s pripravki, ki so toksični za škodljivce.



Slika 6: Postopke indirektnih sprememb izvajajo v vakuumsko tlačnih kotlih (Jones 2001)

2.3.4.5 Katalizator

Veliko kemičnih modifikacij lesa je izvedenih s pomočjo katalizatorjev. Uporaba katalizatorjev je odvisna od kemične spojine, ki jo za modificiranje uporabljamo. Nekatere reakcije s polimeri celične stene so lahko izvedene tudi brez katalizatorja, kot na primer oksidacije lesa z natrijevim jodatom (Chen in Rowell 1994) in modifikacije z uporabo posameznih anhidridov (Goethals in Stevens 1994). Metil izocianat reagira s celično steno lesa prav tako brez katalizatorja (Rowell in Ellis 1981).

2.3.5 Reagenti in postopki kemične modifikacije

Reagenti, ki jih uporabljamo pri modifikaciji, naj bi bili sposobni v prvi fazi reagirati s primarnimi hidroksilnimi skupinami in se v drugi fazi povezati med seboj. Poznamo več značilnih tipov reakcij, ki lahko pri modifikaciji potečejo v lesu.

- Etrenje
 - benziliranje,
 - alkiliranje,
 - cianoetiliranje,
 - hidroksimetiliranje.
- Estrenje
 - acetiliranje,
 - aciliranje z višjimi alifatskimi kislinami in njihovimi anhidridi,
 - aciliranje z anhidridi dikarboksilnih kislin,
 - estrenje z epoksidi.
- Sililiranje z organskimi silani
- Modificiranje z izocianati
- Oksidacija

Obstajajo pa tudi različne druge kombinacije med omenjenimi in drugimi kemičnimi reakcijami (Rep in Pohleven 2001).

2.3.5.1 Etrenje

Med etrenjem se vodik v hidroksilni skupini polimera celične stene zamenja z alkilno skupino. Formira se etrska vez, ki lahko nastane pri reakciji z alkil halogenidi ali epoksidi. Za nastanek etrske vezi na hidroksilni skupini lahko uporabimo alkil kloride, epoksidge, aldehide, ketone in nekatere druge reagente (slika 7).

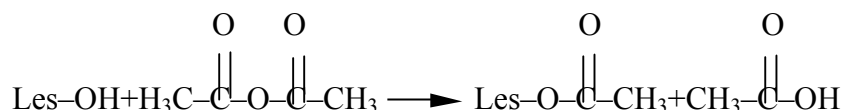


Slika 7: Etrenje lesa z metilkloridom (Militz in sod. 1997)

Pri reakciji z aldehidi in ketoni dobimo hemiacetale, ki so ponavadi zelo nestabilni in reaktivni.

2.3.5.2 Estrenje

Estri nastanejo pri reakciji lesa s karboksilnimi kislinami ali z anhidridi teh kislin. Estrske vezi so podvržene reakcijam s kislinami in z bazami oz. hidrolizi. Najbolj raziskana je reakcija s kislinskim anhidridom. Med procesom acetiliranja se oblikuje estrska vez med hidroksilno skupino in reagentom.

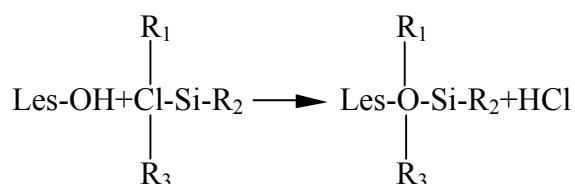


Slika 8: Estrenje lesa z alkil anhidridi (Militz in sod. 1997)

Večina hidroksilnih skupin je po reakciji oviranih, zaradi česar je higroskopnost lesa nižja. Poveča se dimenzijska stabilnost lesa. Z acetiliranjem (slika 8), lahko povečamo dimenzijsko stabilnost do 80 % (Goldstein in sod. 1961). Acetilirani vzorci, premazani s transparentnim alkidnim premazom ali brez premaza, so bolj stabilizirani kot netretirani kontrolni vzorci (Placket in sod. 1992). Prav tako so acetilirani vzorci vremensko bolj odporni kot netretirani kontrolni vzorci (Placket in sod. 1992).

2.3.5.3 Sililiranje

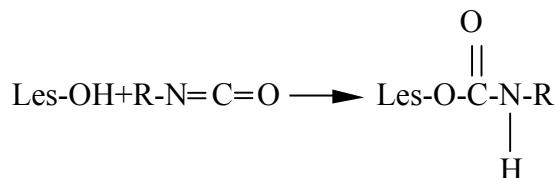
Nekatere drevesne vrste vsebujejo več elementa silicija kot druge. To dejstvo je vodilo znanstvenike v raziskave modifikacije lesa s silicijevimi spojinami. Ena izmed možnosti sililiranja je reakcija z alkil halogensilani, z lesom reagirajo zelo intenzivno (slika 9).



Slika 9: Sililiranje lesa z alkil silanom (Militz in sod. 1997)

2.3.5.3.1 Nastanek uretanske vezi

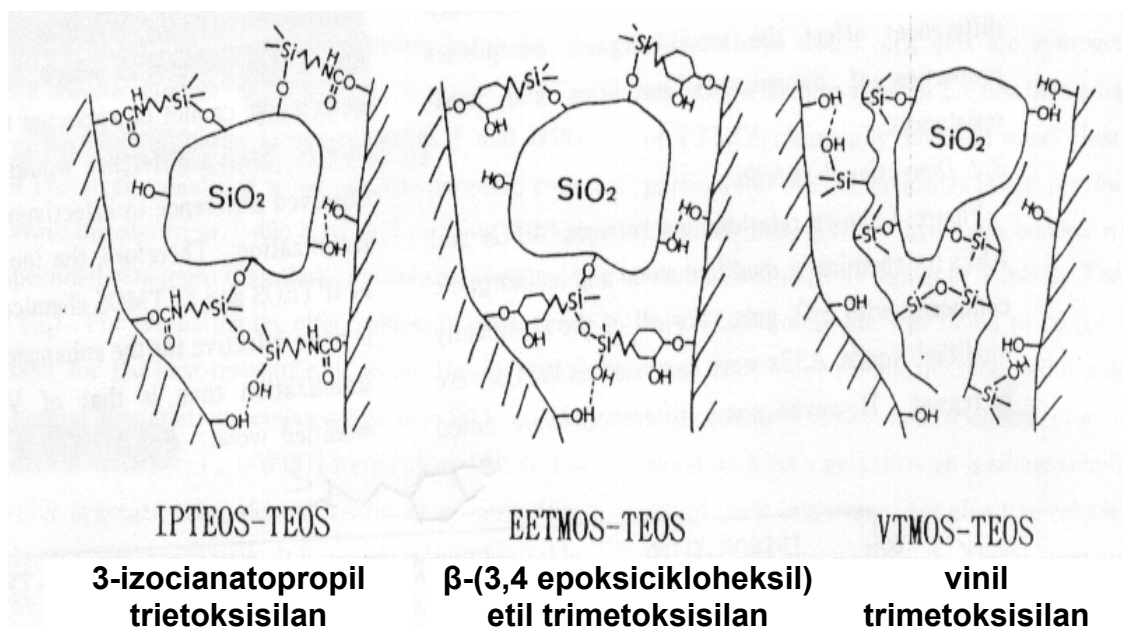
Izocianati s hidroksilnimi skupinami polimerov lesa tvorijo uretanske vezi (slika 10).



Slika 10: Reakcija lesa z monoizocianati (Militz in sod. 1997)

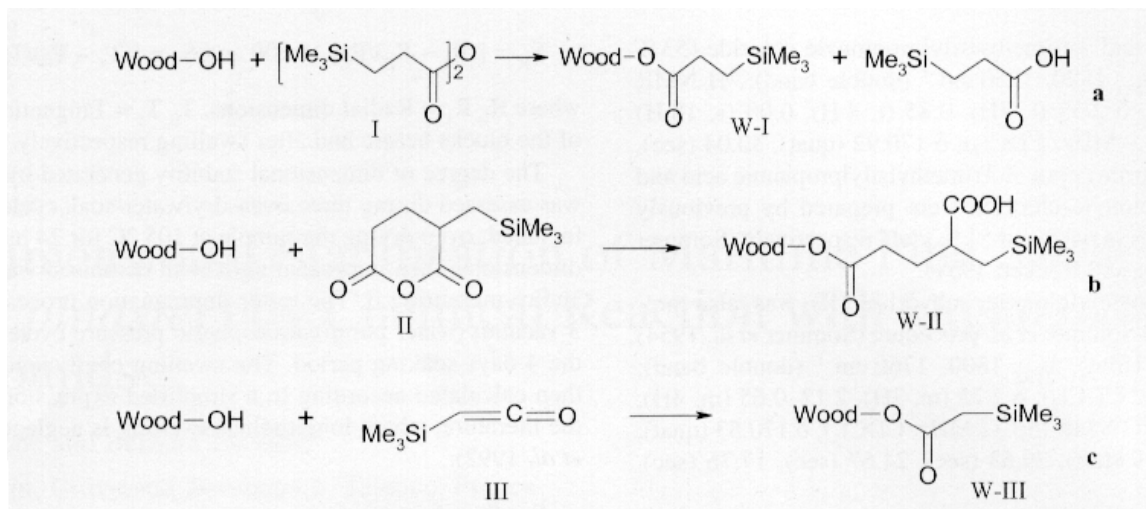
2.3.5.3.2 Organosilani

Modifikacijo z organosilani izvajamo v enem koraku ali v dveh korakih. Pri modifikaciji v dveh korakih; v prvem koraku najprej poteče reakcija z organosilani in v drugem koraku reakcija s tetraetoksisilanom ter tako naredi fiksno silikatno mrežo (slika 11).



Slika 11: Prikaz reakcije z organosilani in reakcije s tetraetoksisilanom (Sebe in Brook 2001)

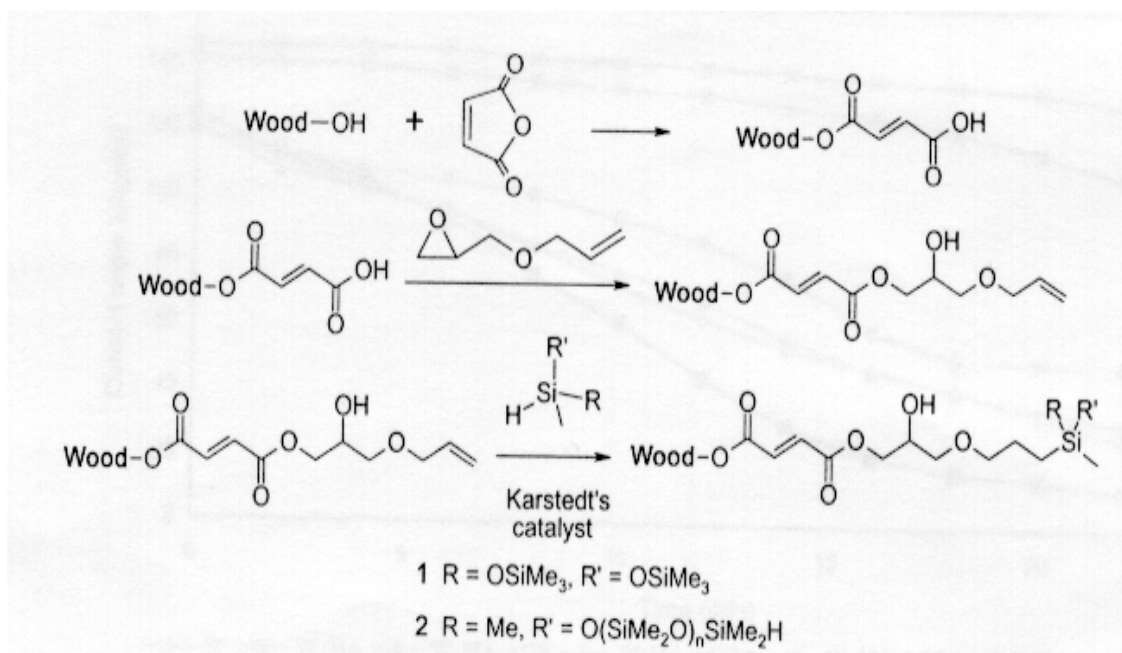
Slika 12 prikazuje modifikacijo s trimetilsilil derivati.



Slika 12: Reakcija med lesom in organosilani; **a**: reakcija z bis (3 – trimetilsililpropanojske kisline) anhidrid, **b**: reakcija z bis (2 – trimetilsililmetilpentadinojske kisline) anhidrid, **c**: reakcija z trimetilsililetanon (Sebe in Brook 2001)

Slika 13 prikazuje sililiranje v treh korakih:

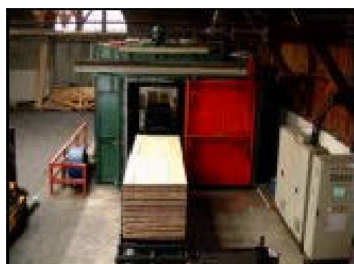
1. anhidrid jabolčne kisline
2. alilglicidil
3. silan s terminalnim vodikom



Slika 13: Sililiranje v treh korakih (Sebe in Brook 2001)

2.3.6 Termična modifikacija

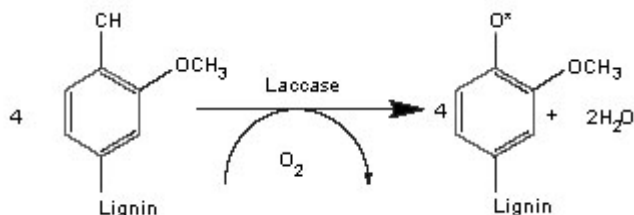
Za modifikacijo lesa ni potrebno vedno uporabiti kemikalij, ampak lahko les izpostavimo povišani temperaturi. Pri povišani temperaturi se lahko spremeni struktura lesnih polimerov. Te spremembe vplivajo na fizikalne in kemične lastnosti (slika 14). Termično modificiran les se že pojavlja na tržišču.



Slika 14: Termična modifikacija (Jones 2001)

2.3.7 Encimska modifikacija

Opravljenih je bilo veliko raziskav o možnosti uporabe naravnih kemičnih sistemov za obdelavo lesa. Ta način predstavlja zelo pomembno vejo v znanosti in se pogosto uporablja v papirni industriji. Pri encimski modifikaciji (slika 15) lahko vplivamo na strukturo lesa z encimi, ki nato sprožijo radikalske reakcije v ligninu. Zaradi tega nastanejo nove strukture komponent celične stene.



Slika 15: Vpliv na strukturo lesa z encimi (Jones 2001)

2.4 LASTNOSTI MODIFICIRANEGA LESA

2.4.1 Odpornost proti glivam in insektom

S postopkom modifikacije želimo izboljšati trajnost lesa in povečati odpornost proti glivam in insektom. Do tega naj bi prišlo zaradi zasedenosti hidroksilnih skupin v celični steni, kar zmanjša sposobnost adsorpcije vode. Tako postane les manj primeren za hrano organizmom razkroja. Drugi mehanizem, s katerim lahko razložimo večjo odpornost proti glivam in insektom, je uporaba specifičnih encimov, ki jih škodljivci izločajo. Ti encimi so ob spremenjeni strukturi lesa neaktivni.

Zaradi spremenjene kemične strukture lesa ter zmanjšane vsebnosti vlage lesa se odpornost modificiranega lesa poveča. Dokazani so že pozitivni rezultati povečane trajnosti lesa pri modificiranem lesu (Militz in sod. 1997). Les, modificiran z epoksidi, je odporen na termite. Pri modifikaciji z aldehidi glutarne kisline je Yusuf in sodelavci (1994) dokazal zelo visoko odpornost proti lesnima glivama *Tyromyces palustris* in *Trametes versicolor*. Izgube mase vzorcev so bile zelo majhne celo pri najnižji koncentraciji sredstva (5 %). Les, modificiran po oksidacijskem postopku, je izkazal odpornost proti glivam in termitom (Chen in Rowell 1989).

2.4.2 Dimenzijska stabilnost

Les je kapilarno porozna snov iz mikrokapilar. Takšna struktura pa ima veliko specifično površino. Adsorpcija lesa pri vlažnosti, nižji od 6 %, se imenuje kemisorpcija (primarna voda), ki naredi enoslojno plast molekul na površini lesa. Pri adsorpciji sekundarne vode z vlažnostjo lesa med 6 % in 15 % se formirajo večslojne vodne molekule, od 5 do 6 slojev na vsako adsorpcijsko plast. Nad vlažnostjo 15 % pa se vodne molekule kopičijo.

Dimenzijska stabilnost, kot zelo želen lastnost lesa, je posledica reakcije hidrofobnih skupin s hidroksilnimi skupinami v lesu (Zee in sod. 1998).

Pri metiliranju lesa (Rudkin 1950) pri stopnji modifikacije do 20 % naraste dimenzijska stabilnost vse do 60 %. Dimenzijska stabilnost lesa se močno poveča (do 70 %) pri modifikaciji z aldehydom glutarne kisline (Beckers in Zee 1996). Leta 1994 sta Goethals in Stevens ugotovila zmanjšanje nabrekanja in krčenja lesa s sililiranjem.

2.4.3 Zunanji vremenski vplivi na modificiran les

Pri izpostavljenosti vremenskim vplivom se na površini modificiranega lesa pojavi manj razpok, prav tako je manjša tudi UV degradacija. Večina teh lastnosti je odvisna od substance, ki je uporabljena pri procesu modifikacije. Odpornost lesa proti UV degradaciji, predvsem v povezavi z degradacijo lignoceluloznih materialov, je še vedno vroča tema raziskav. Acetiliranje zmanjša površinsko degradacijo lesa z UV žarki, vendar ta zaščita ne zdrži dolgotrajnih izpostavitvev (Plackett in sod. 1992 in Dunningham in sod. 1992). Hon (1995) je ugotovil, da acetiliran les ni odporen proti fotodegradaciji, kar pa lahko popravimo s procesom modifikacije, ki je kombinacija acetiliranja in polnjenja celičnih lumnov z metil metakrilatom.

2.4.4 Mehanske lastnosti

Mehanske lastnosti so v veliki meri odvisne od procesa modifikacije in sredstva, ki ga za modifikacijo uporabimo. Modifikacija lesa ima, odvisno od procesa in uporabljenega sredstva, pozitivne in hkrati negativne posledice na mehanske lastnosti lesa.

Pri nekaterih mehanizmih modifikacije lesa se pojavi kislinska in temperaturna degradacija lesa (visoke temperature, mehanizmi kemičnih reakcij) in prav ta degradacija povzroča poslabšanje nekaterih mehanskih lastnosti, kot so elastični modul in upogibna trdnost lesa.

Modifikacija povzroča tudi zmanjšanje deleža vlage lesa; to pa neposredno vpliva na izboljšanje nekaterih mehanskih lastnosti modificiranega lesa, na primer trdnosti lesa. Tudi narasla gostota lesnega tkiva ob modifikaciji ima zelo dober učinek na trdnost modificiranega lesa. Prav tako ima modificiran les nižji sorpcijski kvocient.

2.4.5 Akustične lastnosti

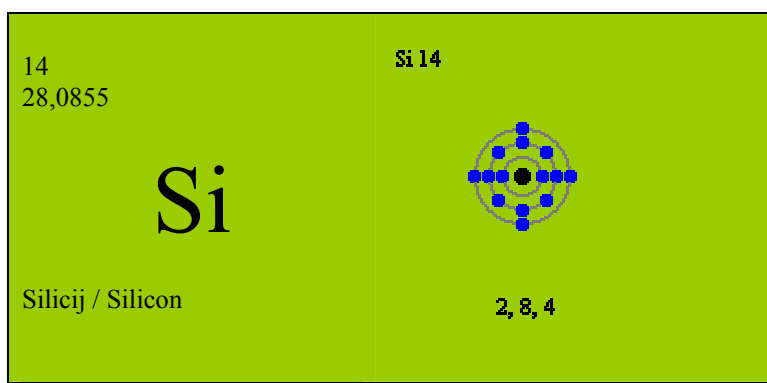
Pri modificiranem lesu se akustične lastnosti lesa izboljšajo, zaradi dimenzijske stabilnosti. Frekvenca resonance, ki je zelo pomemben dejavnik pri tonih zvoka, se stabilizira pri acetilaciji lesa (Yano in Minto 1993). Navzkrižne povezave s formaldehidom izboljšajo vibracijske lastnosti, le te so boljše tudi zaradi povečane dimenzijske stabilnosti modificiranega lesa (Aikitsu in sod. 1993).

2.5 SILICIJEVE SNOVI

Raziskava diplomske naloge vključuje proces modifikacije lesa s snovmi na osnovi silicija, siloksana in vodnega stekla v različnih formulacijah in razmerjih ter testiranje fungicidnih lastnosti modificiranega lesa, obstojnosti kemikalije na izpiranje in test odpornosti modificiranega lesa v zemlji (odpornost na mehko trohnobo).

2.5.1 Silicij in spojine silicija

Ime izvira iz latinskega imena za kremen – silex in leto odkritja sega v leto 1823, ko je Jöns Jacob Berzelius z redukcijo silicijevega tetrafluorida s kalijem pridobil silicij.



Slika 16: Silicij (Element: Silicij, 2002)

Silicij ima enako zgradbo kot diamant in je temno siva krhka nekovina. Za kisikom je drugi najpomembnejši element v zemeljski skorji. Znanе so amorfne in kristalinične oblike silicija. V naravi silicij ni v elementarni obliki, nahaja se predvsem v obliki silikatov in silicijevega(IV) oksida. Silikati in kremenčev pesek so najbolj razširjene kamenine.

Za pridobivanje stekla in glazirane keramike so že od prazgodovinskih časov uporabljali različne oblike kremenčevega peska. Danes uporabljajo kristalinične oblike silicija kot reducent in kot dodatek pri pridobivanju različnih vrst jekla. Najuporabnejši pa je silicij kot polprevodnik. Silicijevi čipi (tiskana vezja) so osnova mikroprocesorjev.

Pridobivamo ga v električni obločni peči in sicer kot amorfni silicij iz zmesi kremena in koksa ali pa namesto koksa uporabijo kalcijev karbid. Silicijev dioksid je mogoče reducirati tudi z aluminijem (alumotermično) vendar v manjših količinah. Nastali silicij se izkristalizira v talini prebitnega aluminija.

Silicij je kemijsko nereaktiven zaradi oksidnih plasti, ki prekrijejo površino. Zato so za oksidacijo potrebne visoke temperature. $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ (pri 1000°C).

Izjema je le reakcija s fluorom, ki poteka pri sobni temperaturi (20°C): $\text{Si} + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4$

Silicij tvori tudi hidride, silane, s splošno formulo $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. So lahko plini ali hlapne tekočine in so bolj reaktivni (zaradi proste d-orbitale) kot alkani (ogljikovodiki z enojno

vezjo C – C). Struktura molekul teh spojin je teragonalna, med njimi so šibke Van der Waalsove sile in zato ima nizko vrelišče in tališče.

Preglednica 1: Splošne lastnosti silicija

SIMBOL – slo. ime / ang. ime	Si – Silicij / Silicon
Vrstno število	14
Molska masa	28,0855 g / mol
Skupina / Perioda	IV. S. / 3. P.
Agregatno stanje	Trden
Opis izgleda	Temno sivi, rahlo kovinsko svetleči, trdi, krhki kristali

Preglednica 2: Fizikalne lastnosti silicija

Gostota	2,33 g / cm ³
T tališče	1683 K
T vrelišče	2630 K
Entalpija uparivanja	359 kJ / mol
Toplotna prevodnost	148 W / mK (pri 300 K)
Električna prevodnost	4 × 10 ⁶ Ω / gcm
Specifična toplotna kapaciteta	0,70 J / gK (pri 300 K)
Ionizacijski potencial	781 kJ / mol
Elektroafiniteta	-119 kJ / mol

Preglednica 3: Kemijske in strukturne lastnosti silicija

Oksidacijsko število	+4, +2
Elektronska konfiguracija	[Ne]3s ² 3p ²
Elektronegativnost	1,74
Atomski radij	1,32 Å
Kovalentni radij	1,17 Å
Kristalna struktura	Kubična, ploskovno centrirana (fcc)
Kislinsko – bazične lastnosti	Amfoteran

2.5.1.1 Silicijev(IV) oksid – silicijev dioksid SiO₂

Brezbarvna ali bela, kristalinična (kremen) ali amorfna snov. V naravi v mnogo različnih oblikah, najbolj so znani brezbarvni kristali (kremen ali kamena strela). Kremen je pomemben vir za pripravo silicija in njegovih spojin.

Silicijev dioksid (SiO₂) je končni produkt polikondenzacije silicijeve kisline. Poznanih je več polimorfnih oblik: a- in b-kristobalit, a- in b-tridimit in a- in b-kremen; a-označuje nizko temperaturno modifikacijo. Kristaliničen je kot kremen (kamena strela, roževerc, amestit, citrin, čadovec – so kristali kremena obarvani s primesmi). Silicijev dioksid je zelo odporna snov, ki ne reagira s kisljinami, razen z vodikovim fluoridom. Je netopen v vodi, ker imajo polimorfne oblike SiO₂ razvejano zamreženo strukturo kovalentno vezanih tetraedrov.

2.5.1.2 Silikati

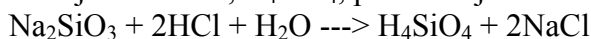
Silikati so soli silicijeve kisline. Anioni silikatov so monomeri ali polimerni anioni ortosilicijeve (H_4SiO_4), metasilicijeve (H_2SiO_3) ali disilicijeve kisline ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$). Kationi pa so predvsem ioni alkalijskih kovin, zemeljskoalkalijskih kovin in aluminija.

V naravi je zelo veliko raznih silikatov, ki jih ločimo v dve skupini:

- otočasti silikati (ortosilikati, disilikati, ciklični trisilikati, ciklični heksasilikati)
- silikati z neskončnimi polianioni (silikati z enojnimi verigami – pirokseni, silikati z dvojnimi verigami – amfiboli, plastoviti silikati ter tridimenzionalni silikati).

Naravni silikati tvorijo večino preperelih in nepreperelih kamnin, sintetični silikati pa so vodno steklo, cement, ultramarin, silikatna keramika, steklo in emajl.

Silicijevo kislino, H_4SiO_4 , pridobivajo iz raztopin silikatov z močnimi kislinami:



ali pa z vodo iz silicijevega tetraklorida: $\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4 + 4\text{HCl}$.

Silicijeve kisline ni mogoče izolirati. Poznane pa so njihove soli s splošno formulo $\text{mSiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

2.5.1.3 Siloksani

Pomembna skupina organosilicijevih spojin so silikoni ali siloksani. To so spojine, ki so sestavljene iz alternirajoče vrste silicijevih in kisikovih atomov.

2.5.2 Vodno steklo

Vodno steklo je sintetični silikat. Mešanica različnih natrijevih in kalijevih silikatov (natrijevo in kalijevo vodno steklo). Je brezbarvna, želatini podobna snov, ki se v vodi dobro topi. Vodno steklo se uporablja za zaščito lesa, tkanin, papirja in lepenke pred ognjem. Je tudi lepilo za porcelan, steklo in druge silikate, dodatek premazom ter pralnim sredstvom.

3 MATERIALI IN METODE DELA

V diplomski nalogi so opisane raziskave, ki so bile opravljene na Inštitutu za biologijo in tehnologijo lesa na Univerzi Georg August v Göttingenu.

Na tem inštitutu so se v zadnjem letu specializirali na področju modifikacije lesa pod vodstvom prof. dr. Holger Militza. Vključeni so v več organizacij, ki se ukvarjajo z modifikacijo lesa in izvajajo raziskave, ki so pogosto financirane s strani Evropske unije.

3.1 MATERIALI

Les za vzorce smo pazljivo izbrali, saj je bilo pomembno, da smo izključili vsak drug faktor, ki bi lahko vplival na rezultate. Vse vzorce smo narezali iz istega kosa lesa.

Uporabili smo les rdečega bora *Pinus sylvestris* in les bukve *Fagus sylvatica*. Na lesu ni bilo nobenih razpok, obarvanj, trohnobe, poškodb zaradi insektov ali kakršnih koli drugih napak. Les ni bil skladiščen v vodi ali obdelan z vodo, kemikalijami ali s paro.

Pri boru smo uporabili izključno beljavo, ki ni vsebovala veliko smolnih kanalov in je imela 2,5 do 8 letnic na 10 mm.

Bukev pa je imela enakomeren potek vlaken in ni vsebovala til, obarvanj ali rdečega srca. Imela je 2 do 6 letnic na 10 mm.

3.1.1 Kemikalije za modifikacijo

Uporabili smo 2 skupini snovi:

- organske silicijeve spojine (silikon, siloksan)
 - uporabili smo različne snovi,
 - snovi v različnih stanjih in
 - različne metode zaščite
- anorganske silicijeve spojine (vodno steklo)
 - uporabili smo različne čase za strjevanje in
 - izpiranje lesa (ker je drugače ta zaščiten les preveč higroskopičen)

Kemikalije, ki so bile uporabljene v naših testiranjih:

Preglednica 4: Različne silicijeve snovi ter njihove karakteristike

Oznaka	Kemijsko ime	Formula
HS2909	poli(aminopropilizobutilsiloksan)	$\text{---O---Si---O---} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{(CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array} \right]_n \text{---Si---}$
HM1		
Woodbliss		
SMK 2100		
WS60E	poli(dimetilsiloksan- <i>CO</i> -metilsiloksan)	$\text{H}_3\text{C---Si---O---} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right]_n \text{---O---} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m \text{---Si---CH}_3$
MTES	metiltrietoksilsilan	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{O---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array} \text{---OCH}_2\text{CH}_3$
VPS 9833	mešanica iz MTES, TEOS in kremenčeve raztopine v izopropanolu (20%)	
PTEO	propiltrietoksisilan	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{O---} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array} \text{---OCH}_2\text{CH}_3$
TEOS	tetraetoksisilan	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{O---} \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array} \text{---OCH}_2\text{CH}_3$
Silan	izocitiltrietoksisilan	$\text{EtO---} \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{OEt} \end{array} \text{---OEt}$ R = Izocitil
Siloksan	siloksan poli(metiletoksisiloksan)	$\text{Si---O---} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{---Si---}$

Vodno steklo	vodno steklo	
--------------	--------------	--

Za mini blok test proti *Trametes versicolor* in *Poria placenta* in test proti mehki trohnobi z vzorci velikosti 5 mm × 10 mm × 100 mm, smo kemikalijam (TEOS, MTES, PTEO) dodali destilirano vodo in etanol ter pustili eno uro, da je reakcija potekla. Etanol smo dodali zato, da se spojina boljše topi v vodi. Na koncu pa smo vse štiri spojine uravnali, z dodatkom klorovodikove kisline (HCl), na približno enako pH vrednost.

Uporabili smo kemikalije proizvajalcev Remmers, Wacker, Hasil/Masit, Merck (Darmstadt, Nemčija) in Degussa AG (Hanau, Nemčija).

Les, modificiran s temi snovmi smo testirali na fungicidne, mehanske ter fizikalne lastnosti.

Preglednica 5: Modifikacijska sredstva za mini blok test proti *Coniophora puteana*

v vodi razredčena sredstva: HS 2909 (6 %) + očetna kislina	
	HM1 (10 %)
	Woodbliss (10 %)
	SMK 2100 (10 %)
	WS60E (25 %) + katali. + očetna kislina
v org. sredstvih razredčena sredstva:	MTES (20 %) + očetna kislina
	VPS 9833 (20 %)
	PTEO (20 %) + očetna kislina
	TEOS (20 %) + očetna kislina
	Silan (20 %) + očetna kislina
	Siloxan (7 %) + očetna kislina
	TEOS (20 %), pri utrjevanju zapakirane
	PTEO (20 %), pri utrjevanju zapakirane
	VPS 9833 (20 %), pri utrjevanju zapakirane
	segrete kontrole

Preglednica 6: Modifikacijska sredstva, ki so bila uporabljena za test po ENV 807 in vzorce velikosti 5 mm × 15 mm × 40 mm

Modifikacijsko sredstvo	Koncentracija, katalizator
HS2909	6 % (voda)
HS2909	6 % (voda)
HS2909	20 % (voda)
HS2909	20 % (voda)
MTES	20 % (etanol)
VPS 9833	5 % (etanol)
VPS 9833	10 % (etanol)
VPS 9833	20 % (etanol)
PTEO	5 % (etanol)
PTEO	10 % (etanol)
PTEO	20 % (etanol)
TEOS / Dynasil A)	5 % (etanol)
TEOS / Dynasil A)	10 % (etanol)
TEOS / Dynasil A)	20 % (etanol)
TEOS / Dynasil A)	50 % + 1 % očetna kislina
Remmers	
Silan	20 % (etanol)
Siloxan	20 % (etanol)
Siloxan-emulzija	
WS60E (emulzija)	25 % (voda)
WS60E (emulzija)	25 % (voda)
SMK2100	100 % (voda)
SMK2100	100 % (voda)
SMK2100	10 % (voda)
SMK2100	10 % (voda)
SMK2100	100 %
Woodbliss	10 % (voda)
Woodbliss	10 % (voda) po modifikaciji: potapljanje v 5 % očetni kislini (30min)
Woodbliss	10 % (voda) po modifikaciji: potapljanje v 5 % očetni kislini (1h)
HM1	5 % (voda)
HM1	10 % (voda)

3.2 METODE DELA

3.2.1 Vsebnost vlage

Vzorci smo sistematično razdelili v skupine glede na nadaljnje teste. Razrezane vzorce smo 14 dni kondicionirali v komori tako dolgo, dokler se mase vzorcev niso več spreminjale. Najprej smo preverili vsebnost vlage v modificiranih vzorcih. Kondicionirane vzorce smo natančno stekali in jih dali v sušilnik ter jih 24 ur sušili na 103 °C in jih po sušenju spet stekali.

Iz razlike v masi vzorcev smo izračunali vsebnost vlage po formuli:

Vlažnost vzorca – u (%):

$$u = \frac{m_{Vkon.} - m_{0kon.}}{m_{0kon.}} \cdot 100 [\%] \quad \dots(1)$$

$m_{Vkon.}$ = končna masa vlažnega vzorca [g]

$m_{0kon.}$ = končna masa absolutno suhega vzorca [g]

3.2.2 Navzem – WPG (Weight percent gain):

Navzem nam pove koliko modifikacijskega sredstva je prepojilo les.

$$WPG = \frac{m_{0z} - m_{0n}}{m_{0n}} \cdot 100 \% \quad \dots(2)$$

m_{0z} = masa absolutno suhega modificiranega vzorca

m_{0n} = masa absolutno suhega nemodificiranega vzorca

3.2.3 Določanje izgube mase zaradi razkroja

Po končanem mini blok testu (po potrebni izgubi mase kontrolnih vzorcev) smo vzorce očistili micelija, stekali, jih posušili v sušilniku ter jih ponovno stekali. Na koncu smo iz teh podatkov izračunali izgubo mase vzorca zaradi trohnenja.

$$\text{Izguba mase} = \frac{m_{0zač.} - m_{0kon.}}{m_{0zač.}} \cdot 100 [\%] \quad \dots(3)$$

$m_{0zač.}$ = začetna masa absolutno suhega vzorca [g]

$m_{0kon.}$ = končna masa absolutno suhega vzorca [g]

3.2.4 Izračun izgube mase in x-vrednosti

Izračun izgube mase in vrednosti – x nam skupaj določita odpornostni razred

$$\text{Izguba mase} = \frac{\text{masa vzorca pred poizkusom} - \text{masa vzorca po poizkusu}}{\text{masa vzorca pred poizkusom}} * 100 \%$$

$$\text{vrednost} - x = \frac{\text{povprečna izguba mase preiskušanih vzorcev}}{\text{povprečna izguba mase referenc}}$$

Odpornostni razredi	Opis	Kriterij	
		izguba mase (ML) (%)	vrednost – x
1	zelo trajen	$ML \leq 5$	$x \leq 0,15$
2	trajen	$5 < ML \leq 10$	$0,15 < x \leq 0,30$
3	povprečno trajen	$10 < ML \leq 20$	$0,30 < x \leq 0,60$
4	malo trajen	$20 < ML \leq 30$	$0,60 < x \leq 0,90$
5	ni trajen	$ML > 30$	$x > 0,90$

3.2.5 Mikrotom in mikroskopska raziskava vzorcev

3.2.5.1 Izdelava preparatov

Mikroskopski preparati nikakor ne služijo samo za določitev drevesne vrste, ampak tudi za raziskave razgradnje ali poškodb celične stene škodljivcev ali pa za analize spremembe strukture lesa zaradi mehanskih preobremenitev.

Za izdelovanje preparatov gre pri lesu za tri glavne anatomske smeri, ki dajo skupaj eno prostorsko sliko zgradbe lesa:

- prečni prerez
- radialni prerez
- tangencialni prerez.

Vzorci so bili obdelani v obliki bloka, kar nam je olajšalo orientacijo in omogočilo boljše pritrditev. Za rezanje vzorcev smo uporabili primeren in oster nož, s čemer smo se izognili poškodovanju tkiva. Izdelava rezin je potekala z drsnim mikrotomom (slika 17).

Želena debelino rezine smo nastavili na mikrotomu. Čeprav so najbolj primerne tanke rezine, smo mi izbrali debelino 15 µm – 20 µm, kar je še vedno dovolj tanko za nadaljnje mikroskopske raziskave.

Pri rezanju je nož doživel največji upor pri prečnem prerezu, ker mora prečno prerezati celične stene. Zato je bil prečni prerez pri rezanju tako orientiran, da so bile letnice pravokotne na rezalno ravnino in da je nož istočasno rezal rani in kasni les. Pomembno je

bilo, da je nož potoval čez objekt (vzorec) enakomerno in brez zastojev. Rezino smo morali ves čas držati vlažno in s tem nismo dopustili, da bi se izsušila in povzročila nepovratne spremembe v celični zgradbi.

Za zagotovitev kvalitete smo rezine vedno gledali in kontrolirali pod mikroskopom. Zelo pomembno pa je bilo tudi, da smo vzdrževali potrebno ostrino noža.



Slika 17: Mikrotom

3.2.5.2 Barvanje preparatov

Preparate smo obarvali z barvili za trajno barvanje lesa. Barvanje je potrebno zato, da posamezne strukture ohranijo oz. pridobijo potreben kontrast.

Obstajata dve metodi za barvanje rezin: enakomerno in selektivno. Pri enakomernem barvanju bo celica enotno pobarvana, medtem ko bo pri selektivnem barvanju pobarvano samo tkivo ali pa celične komponente, ostali del pa bo v drugi barvi ali pa bo ostal nepobarvan.

Pri trajnih preparatih imamo različne možnosti za barvanje. S safraninom bodo oleseneli deli lesa rdeče barve, astra modra pa pobarva neolesenele dele, to je žive dele (parenhim), modro, pikrin anilin modra pa obarva hife. Barvanje smo izvajali v vodni raztopini. Pri dvojnem barvanju smo rezino najprej za 15 minut barvali z eno barvo (safraninom) in nato izprali rezino. Potem smo dali rezino v drugo barvo (astra modro) in nato prav tako izpirali. Pomembno je, da so rezine skrbno izprane, kajti drugače so barve pomešane.

3.2.5.3 Vklonni mediji

Iz rezin smo najprej izločili vodo. Nato smo jih položili na objektno steklo in nakapljali malo vklonnega medija. Kot vklonni medij smo lahko uporabili kanadski balzam. Potem smo rezino prekrili s krovnim stekelcem. Pri tem je potrebno kar precej občutka, kajti v preparatu ni smelo biti nobenih zračnih mehurčkov.

Netrajne oz. poltrajne preparate pa smo samo vklapljali z vodo.

3.2.5.4 Svetlobna mikroskopija

Svetlobni mikroskop je priprava z mehanskimi in optičnimi deli, kjer je v primerni medsebojni oddaljenosti v isti optični osi nameščen sistem leč, ki omogoča opazovanje predmetov z večjim zornim kotom kot pri opazovanju z golim očesom.

Vzorci ($5\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 40\text{ mm}$, $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ in $5\text{ mm} \times 32\text{ mm} \times 23\text{ mm}$) so bili vzeti iz zemlje ali iz petrijevke in odrezani na sredini. Radialni, tangencialni in prečni rez ($15\text{ }\mu\text{m}$ – $20\text{ }\mu\text{m}$) so bili pripravljeni iz svežih vzorcev in takoj obarvani s pikrin anilin modro barvo in astra modro barvo ali pa z mešanico safranina in astra modro za 10 minut in analizirani pod normalno, polarizirano in Nomarsky svetlobo.

3.2.6 Modifikacija

Les za vzorce smo pazljivo izbrali, saj je bilo pomembno, da smo izključili vsak drug faktor, ki bi lahko vplival na rezultate. Vse vzorce smo narezali iz istih kosov lesa.

Uporabili smo beljavo rdečega bora (*Pinus sylvestris*) in bukev (*Fagus sylvatica*) velikosti $5\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 40\text{ mm}$, $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ in $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ (rad. $\times$ tang. $\times$ long.) ter modifikacijska sredstva iz preglednice 4, 5 in 6.

Vzorci so bili pred modifikacijo kondicionirani pri $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 65 % relativne zračne vlažnosti in natančno stehtani.

Vzorci za testiranje z glivo *Coniophora puteana* smo modificirali najprej z vakuumom 2 uri pri 0,26 bara in potem 16 ur skladiščili pri atmosferskem tlaku in sobni temperaturi. Na koncu smo jih pa utrjevali 4 ure pri $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 12 ur pri $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Po sušenju smo vzorce še enkrat stehtali in nato kondicionirali v komori pri $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 65 % relativne zračne vlažnosti.

Vse ostale vzorce za vsa ostala testiranja pa smo modificirali najprej z vakuumom 100 mbar 1 uro in potem s tlakom 12 barov 2 uri. Takoj po modifikaciji smo vzorce stehtali in jih dali sušiti v sušilno komoro s temperaturo $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ za tri ure in nato v sušilno komoro s $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ za 12 ur. Po sušenju smo jih ponovno stehtali in nato dali kondicionirati ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 65 %).

Po kondicioniranju smo jih še enkrat stehtali, potem pa smo jih zapakirali in jih dali sterilizirati. Med tem časom pa smo pripravili petrijevke in cepili glivo.

3.2.7 Odpornostni testi

Za testiranje trajnosti modificiranega lesa in fungicidnega delovanja silicijevih snovi smo izbrali nekoliko spremenjen mini blok test. Mini blok test je zelo hitra metoda za ugotavljanje fungicidnega delovanja testiranih sredstev.

Za ugotavljanje odpornosti lesa v naravi pa smo uporabili test ENV 807. Vzorce, modificirane z vodnim steklom, pa smo najprej izpirali po standardu EN 84 in nato preverili fungicidno odpornost le teh.

3.2.7.1 Mini blok test

Mini blok test se uporablja kot screening test modifikacijskih sredstev za uničevanje škodljivih lesnih gliv Basidiomycotina. Standard EN 113 je osnova za mini blok test. Uporabili smo prilagojen mini blok test po Tonyju Braveryju, s skrajšanim časom izpostavitve – namesto 16 tednov smo vzorce izpostavili za 8 tednov.

Za vsako zaščitno sredstvo smo uporabili po štiri identične vzorce za vsako sredstvo ter popolnoma nemodificirane vzorce lesa kot kontrole.

Za pripravo hranilnega gojišča za gojenje kulture micelija smo uporabili sladov agar, ki smo ga pripravili po predpisanih navodilih (30,0 g na 1,0 l vode). Za testiranje smo uporabili petrijevke premera 14,5 cm in visoke 2 cm; v vsako smo nalili 20 ml – 30 ml hranilnega medija.

Naslednji dan smo v laminariju v sterilnih pogojih, cepili micelij glive. Po cepitvi smo petrijevke postavili v rastno sobo s temperaturo (22 ± 1) °C in RZV 65 %. Petrijevke smo v rastni komori pustili toliko časa, da je micelij prerasel cele površine. Ko se je gliva prerasla smo dali v petrijevke vzorce in sicer v vsako petrijevko po tri modificirane vzorce in po tri nemodificirane vzorce.

Po osmih tednih preraščanja oz. po zadostni izgubi mase vzorcev smo poskus končali. Vzorce smo očistili micelija in jih stehali na 0,0001 g natančno. Tako smo dobili mase vlažnih vzorcev, iz česar smo lahko izračunali vsebnost vlage. Vzorce smo nato preko noči dali v sušilnik, kjer so se sušili pri temperaturi (103 ± 2) °C. Naslednji dan smo stehali končno maso absolutno suhih vzorcev po izpostavitvi. Iz teh podatkov smo izračunali izgubo mase vzorca oziroma stopnjo razkroja lesa.

3.2.7.2 Test po standardu ENV 807 in določanje modula elastičnosti

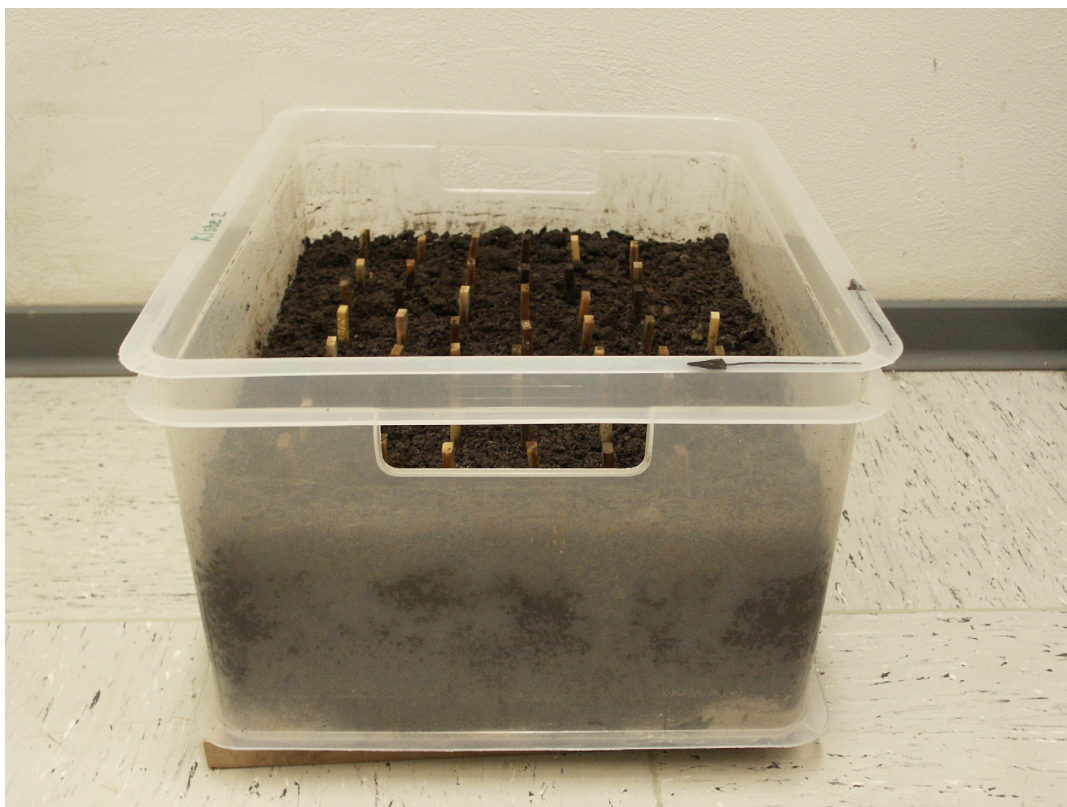
Ta evropski standard se uporablja kot preizkus toksičnega delovanja modificiranega lesa proti mikroglivam, ki jih poznamo pod skupnim imenom mehka trohnoba.

To pomeni, da so bili vzorci za daljše obdobje testirani na odpornost mehke trohnobe ob laboratorijskih pogojih v pripravkih zemlje. Ti mini vzorci rdečega bora (5 mm × 15 mm × 40 mm za snovi iz preglednice 4 in 5 mm × 10 mm × 100 mm za snovi iz preglednice 6). Nato so bili vzorci vstavljeni v zemljo v 25 litrskih plastičnih posodah (40 cm × 32 cm × 23 cm (d × š × v)) – slika 18. Na dnu posode je bil pesek, nad njim pa zemlja – humus, ki je imela vsebnost vode 25 % – 60 %. Postopek je potekal in bil kontroliran pod

standardnimi pogoji in je trajal v prvem primeru 21 tednov v drugem pa 8 tednov (to testiranje se je potem še nadaljevalo do 32 tedna). V posodi so bili tudi vzorci, s katerimi smo vsak teden preverjali vlažnost in kateri so bili pokazatelj ali je potrebno zemljo zaliti. In tako smo po potrebi zemljo tudi zalivali.

Zahteve standarda ENV 807:

- najmanj šest identičnih vzorcev pri vsakem postopku
- popolnoma nezaščiteni vzorci lesa kot kontrole
- popolnoma nezaščiteni vzorci lesa kot kontrole vlažnosti
- mikrobiološko aktivna zemlja naj bo presejana; pH 6 – 8; vsebnost vode 25 % – 60 %
- soba za preizkušanje mora biti temna in s temperaturo (27 ± 2) °C in RZV (70 ± 5) %
- vsaj 30 mm lesa naj gleda iz zemlje



Slika 18: Test ENV 807

Naša naloga je bila pri prvem testiranju po 21 tednih vzeti vzorce iz zemlje jih očistiti in stehtati ter določiti izgubo mase ter vzorce mikroskopsko raziskati. Pri drugem testiranju pa vsak teden kontrolirati vlažnost in jo po potrebi korigirati ter izračunati izgubo modula elastičnosti po 8 tednih testiranja.

3.2.7.2.1 Karakteristike modula elastičnosti

Elastičnost je lastnost materiala, ki nam pove v kolikšni meri se po delovanju zunanje sile deformirano telo povrne v prvotno stanje. Les in lesni materiali so viskoelastični. To pomeni da poleg elastične deformacije nastopi tudi deformacija, ki je odvisna od časa.

Na elastične lastnosti lesa odločilno vpliva zgradba lesa. Zaradi njegove anizotropije v vseh treh smereh poenostavljeno obravnavamo les kot ortotropen kristalni sistem.

Elastična deformacija lesa je posledica raztezanja in veženja kemičnih vezi polimernih sestavin. Tudi pri daljši obremenitvi predstavlja elastična deformacija večinoma poglavitno komponento celotne deformacije lesa. Zato lahko v praksi časovno deformacijo zanemarimo in les v prvem približku obravnavamo kot linearno elastičen material.

Zveza med napetostjo in deformacijo je do proporcionalnostne meje linearna in velja Hookov zakon

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \dots(4)$$

kjer je ε specifična deformacija (sprememba dimenzije / prvotna dimenzija), σ napetost (sila / presek), E pa faktor proporcionalnosti, ki ga imenujemo elastičnostni modul.

Vemo, da je sorazmernost med napetostjo in deformacijo pravzaprav idealizacija, saj pri počasnem obremenjevanju in zelo natančnem merjenju izgine. Za nekatere materiale (lito železo, steklo, granit) tudi v pogojih standardnih trdnostnih preizkusov zveza med napetostjo in deformacijo ni linearna in jo definiramo z enačbo, ki je podobna Hookeovemu zakonu, vendar razširjena tako, da upošteva vse materiale:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon^n \quad \dots(5)$$

To je potenčni zakon. Za materiale z linearno zvezo med napetostjo in deformacijo, kamor sodi masiven les, je $n = 1$ in je enačba identična s Hookeovim zakonom, za druge materiale pa je $n > 1$ (beton, granit, siva litina ali pa je $n < 1$ (usnje, konopljen vrv) (Torelli).

3.2.7.2.2 Testiranje

Modul elastičnosti se po statičnih raziskavah določa po enačbi iz napenjanja in raztezanja. Predpostavimo, da leži napetost pod mejo proporcionalnosti. Testiramo lahko s tako imenovanimi statičnimi metodami (natezni, tlačni in upogibni obremenitvi) in tudi z dinamičnimi metodami (n.pr. merimo logaritmično dušenje po resonančni metodi, merimo hitrost zvoka, ...).

Na sliki 19 je Grindo Sonic, naprava, ki se uporablja za merjenje dinamičnega modula elastičnosti. Pri tem s pomočjo zunaj delujočega mehničnega impulza povzročimo specifično nihanje telesa, ki ga zabeležimo s senzorjem. Ta potem vodi signal v dvostopenjski linearni ojačevalec. Impulz ima čas trajanja dveh period v mikrosekundi. Pri uspešni meritvi se na kratko zasveti lučka levo na displeju in prikaže se merjena vrednost.

Da dobimo eno vrednost, je treba izvesti približno deset meritev za vsak preizkušanec. Meritve štejejo za ponovljive, če so odstopanja med desetimi zaporednimi meritvami manj kot 1 %. Priprava za udarjanje po preizkušancu (kladivo) naj bo takšna, da bo impulz blizu elastičnemu (mali preizkušanec, malo kladivo). Udarec naj bo takšen, da se kladivo po možnosti samo odbije od preizkušanca. Podpore na katere položimo preizkušanec, naj bodo iz stiropora ali pa iz trše gobe. Pri 10 cm dolgem preizkušancu je podpora 2,24 cm od konca.



Slika 19: Grindo Sonic - naprava za merjenje frekvence, iz katere potem izračunamo modul elastičnosti

3.2.7.3 Izpiranje vzorcev po standardu EN 84

Namen tega standarda je ugotoviti zmanjšanje delovanja modifikacijskega sredstva zaradi izpiranja sredstva, katerega posledica bi bile poslabšane fungicidne lastnosti lesa. Kajti vemo, da se vodno steklo izpira in potrebujejo nekaj časa za fiksiranje.

Vzorci smo najprej prepojili z modifikacijskim sredstvom (vodnim steklom) in sicer s pomočjo vakuumu eno uro pri 100 mbarih in nato eno še uro pri tlaku 12 barov. Nato smo vzorce kondicionirali in jih pustili točno določen čas (štiri tedne), da je modifikacijsko sredstvo reagiralo z zrakom in se utrdilo.

Po štirih tednih pa smo izvedli test izpiranja. Vzorce smo najprej dali v posodo z vodo (ločeno glede na drevesne vrste in koncentracije) in jih obtežili, da niso plavali. Posodo z vzorci smo nato izpostavili tlaku 40 mbarov za 20 minut, nato pa smo vzpostavili atmosferski tlak in pustili vzorce še dve uri pri teh pogojih. Nato pa smo začeli s štirinajst – dnevnim izpiranjem. V vsako posodo damo svežo vodo, pet enot vode na eno enoto lesa. Vodo med potekom preizkusa menjamo devet krat. Na koncu vzorce vzamemo iz vode in jih damo sušit v delovno sobo za 14 dni tako, da je ožja stran vzorca na podlagi in da ima zrak prosto pot za kroženje.

Vzorce smo posušili, stehali in jih dali kondicionirat, nakar smo jih izpostavili glivam.

Količine izpranega sredstva nismo mogli določiti, kajti vzorcev po modifikaciji nismo posušili, ampak smo jih samo kondicionirali.

Uporabili smo vzorce velikosti 5 mm × 10 mm × 30 mm, dveh vrst lesa – beljavo bora (*Pinus sylvestris*) in bukev (*Fagus sylvatica*) ter dve zaščitni sredstvi:

- vodno steklo, nerazredčeno
- vodno steklo, 50 % raztopino (razredčeno z destilirano vodo)

Poraba zaščitnega sredstva je bila 110 ml / 105 cm³ lesa v obeh primerih, ne glede na to, ali je bila nerazredčena raztopina ali je bila to 50 % raztopina (razredčena z vodo).

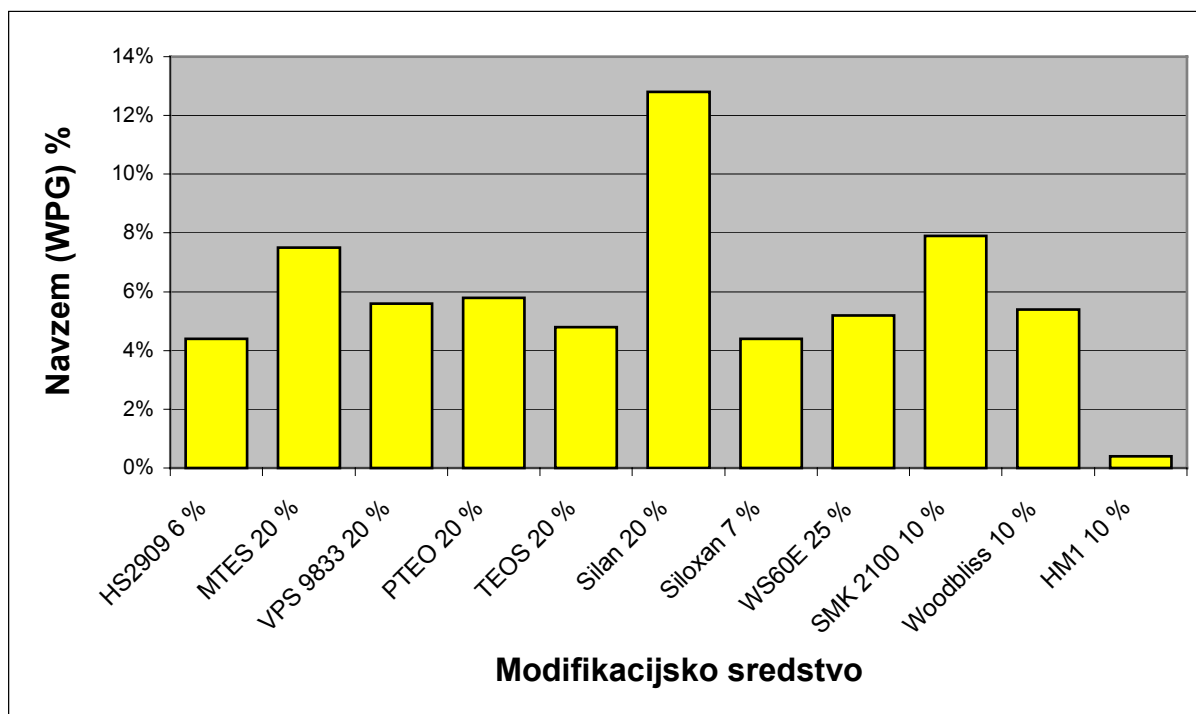
Da pa bi dobili zares primerljive rezultate, bi morali opraviti ta poizkus izpiranja še po šestih mesecih, kar pa zaradi časovne omejitve mojega bivanja na Univerzi ni bilo možno.

4 REZULTATI TESTOV

4.1 NAVZEM

4.1.1 Navzem (WPG) pri vzorcih, ki smo jih kasneje izpostavili glivi *Coniophora puteana* – kletna goba

Uporabili smo sredstva iz preglednice 5 ter vzorce bora velikosti 5 mm × 10 mm × 30 mm. Iz slike 20 vidimo, da je bil najboljši navzem pri vzorcih modificiranih z 20 % raztopino silana (12,8 %) ter z 10 % raztopino SMK 2100 (7,9 %) in 20 % raztopino MTES (7,5 %), drugače pa je bil navzem povprečno 5 %. Najslabši navzem pa je bil pri 10 % raztopini HM1 (samo 0,4 %).



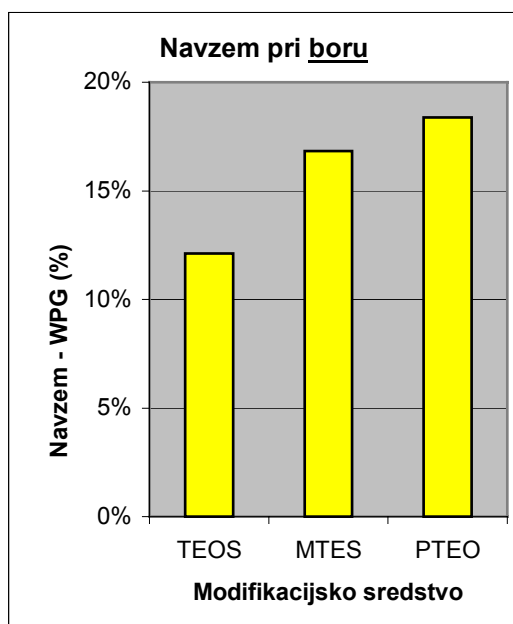
Slika 20: Navzem pri boru po modifikaciji lesa s silicijevimi snovmi

4.1.2 Navzem (WPG) pri vzorcih, ki smo jih kasneje izpostavili glivama *Trametes versicolor* in *Poria placenta*

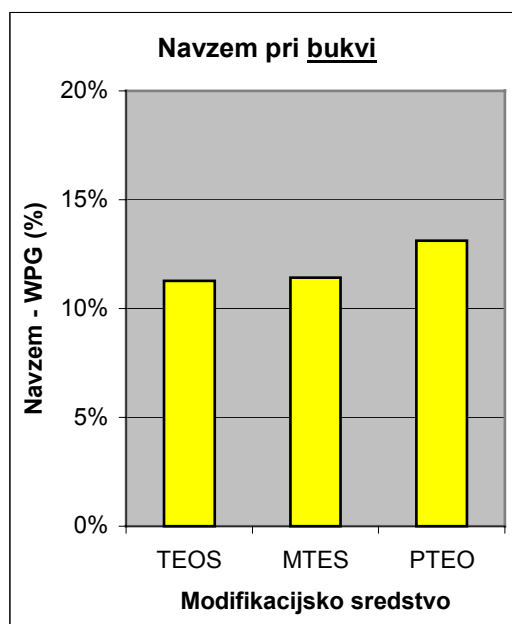
Uporabili smo vzorce bukve in bora velikosti 5 mm × 10 mm × 30 mm ter 50 % raztopine modifikacijskih sredstev: TEOS-a, MTES-a in PTEO-a iz preglednice 4.

Iz slik 21 in 22 je lepo razvidno, da je bil navzem boljši pri borovih vzorcih kot pa pri bukovih vzorcih. V obeh primerih pa je bil najslabši navzem pri vzorcih modificiranih s sredstvom TEOS (pri boru 12,1 %, pri bukvi pa samo 11,3 %). Najbolje, prav tako v obeh primerih, pa je penetriralo v les sredstvo PTEO (pri boru 18,4 % in pri bukvi 13,1 %).

Po drugi strani pa večji navzem pomeni tudi večjo porabo snovi. Ni pa nujno, da to pomeni tudi večjo učinkovitost modifikacijskega sredstva. Žal tega podatka ni možno natančno potrditi iz naših raziskav, ker odpornostni test na glivo pri boru ni bil uspešen. Je pa možno to povezavo potrditi pri odpornostnem testu na glivo pri bukvi. Kajti vzorci, modificirani s sredstvom TEOS, ki je imelo najmanjši navzem, je dalo tudi najslabše odpornostne rezultate, vzorci modificirani s sredstvom MTES, so dali že veliko boljše odpornostne rezultate in vzorci, modificirani s sredstvom PTEO, ki so imeli največji navzem, je dalo tudi najboljše odpornostne rezultate (slika 26).



Slika 21: Navzem silicijevih sredstev v odstotkih pri boru

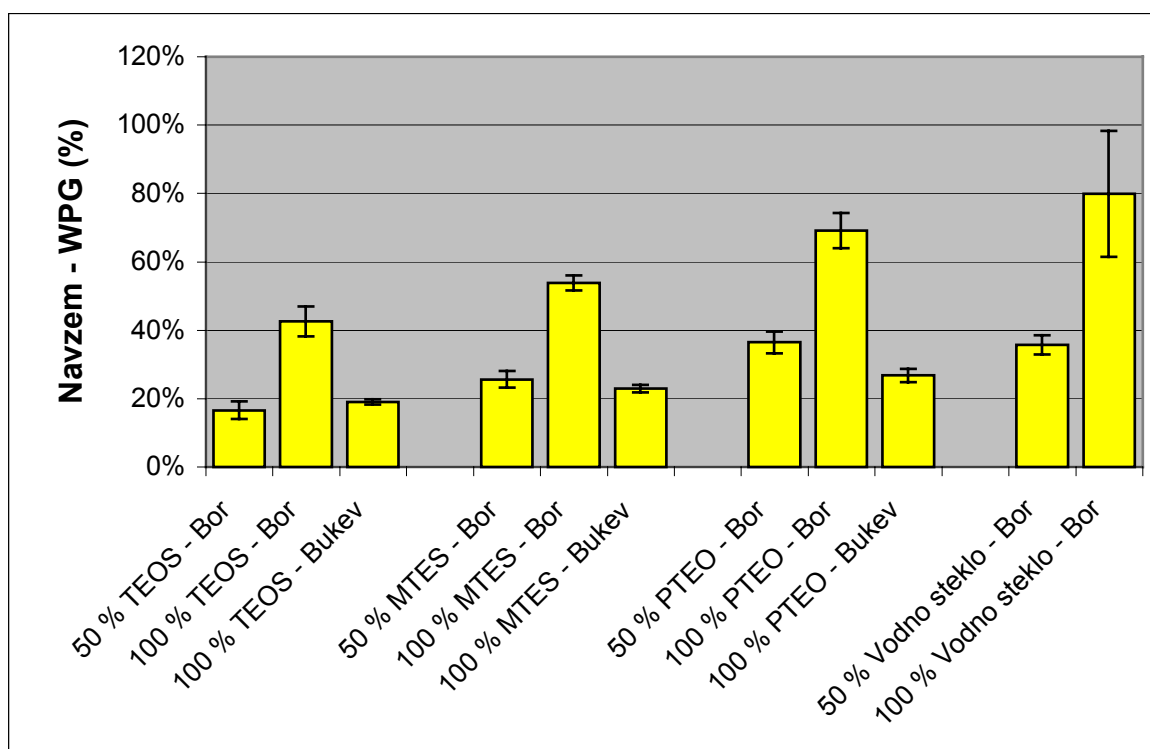


Slika 22: Navzem silicijevih sredstev v odstotkih pri bukvi

4.1.3 Navzem vzorcev, ki smo jih kasneje testirali po standardu ENV 807

Vzorci bukve in bora velikosti 5 mm × 10 mm × 100 mm, ki so bili modificirani s sredstvi iz preglednice 4: 50 % raztopine in nerazredčena sredstva TEOS-a, MTES-a, PTEO-a ter vodnega stekla.

Iz slike 23 lahko vidimo, da je bil navzem pri borovih vzorcih modificiranih s nerazredčenimi sredstvi snovi enkrat večji kot pa pri 50 % raztopinah. Medtem ko so 50 % raztopine snovi glede navzema pri bukvi in boru podobne. Najboljši navzem pa je bil pri vzorcih modificiranih z vodnim steklom (pri nerazredčenem sredstvu vodnega stekla 79,9 % ter pri 50 % raztopini 35,8 %).



Slika 23: Navzem modifikacijskih sredstev v odstotkih

4.2 FUNGICIDNA AKTIVNOST SILICIJEVIH SNOVI

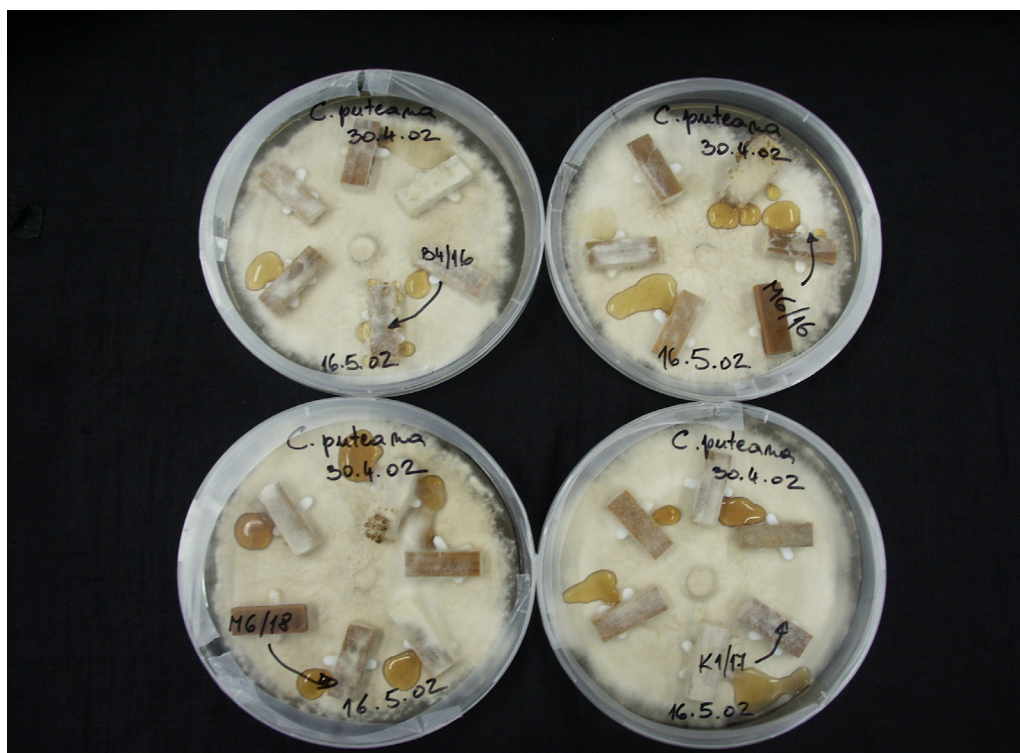
4.2.1 Fungicidna aktivnost silicijevih snovi proti *Coniophora puteana* – kletna goba

Uporabili smo vzorce bora, modificirane s sredstvi iz preglednice 5, velikosti 5 mm × 10 mm × 30 mm.

Po osmih tednih izpostavljenosti vzorcev glivi smo vzeli ven štiri vzorce, jih stehtali in jim določili izgubo mase. Ugotovili smo, da izgube mase ni bilo. Zato smo vse vzorce iz tega testa prestavili na novo kulturo *Coniophora puteana*.

Po prestavitvi vzorcev na novo kulturo po osmih tednih prav tako ni prišlo do izgube mase. Ampak rezultat je bil podoben kot pri prvi kulturi – pojav kapljic in dodatno se je na vzorcih pojavila tudi plesen oz. bakterije (sliki 24 in 25). Pri prestavljanju vzorcev nam očitno ni uspelo obdržati sterilnosti vzorcev.

Kljub temu, da sem vzorce prestavila na novo kulturo glive, vzorci mase niso izgubili.



Slika 24: Izpostavljeni vzorci lesa gobi *Coniophora puteana* po prestavitvi na novo kulturo in osmih tednih preraščanja



Slika 25: Mini blok test - *Coniophora puteana*, po prestavitvi na novo kulturo in osmih tednih preraščanja

4.2.2 Fungicidna aktivnost silicijevih snovi proti *Trametes versicolor* za listavce in *Poria placenta* za iglavce

4.2.2.1 Fungicidna aktivnost silicijevih snovi proti *Trametes versicolor*

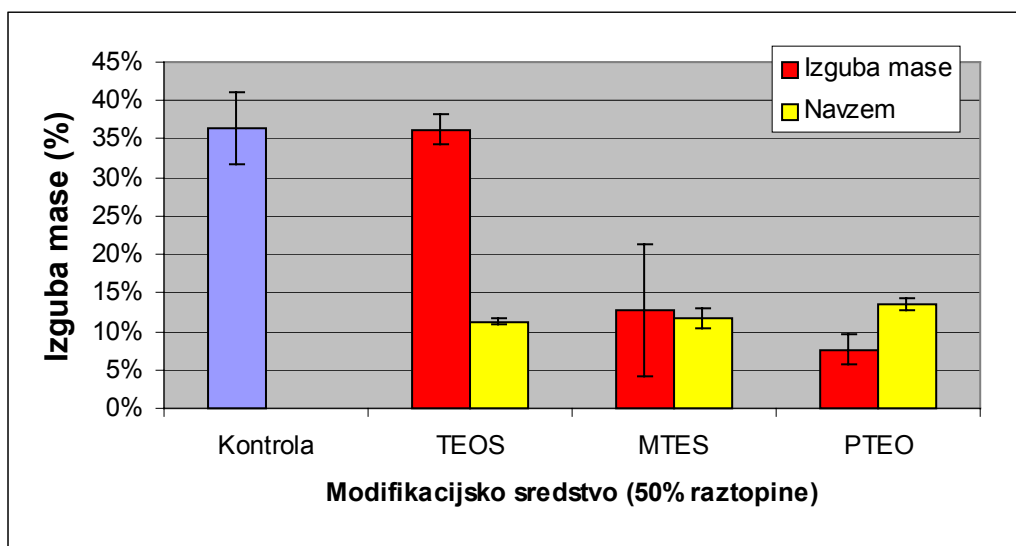
Uporabili smo 50 % raztopine sredstev TEOS, MTES in PTEO iz preglednice 4 in bukove vzorce velikosti 5 mm × 10 mm × 30 mm.

Po šestih tednih preraščanja vzorcev z glivo *Trametes versicolor* smo poskus končali. Vzorce smo očistili micelija in jih stehtali. Iz teh podatkov smo izračunali izgubo mase vzorca oziroma stopnjo razkroja lesa.

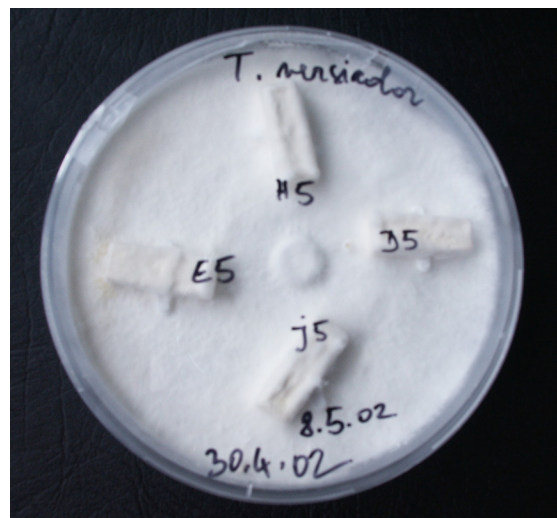
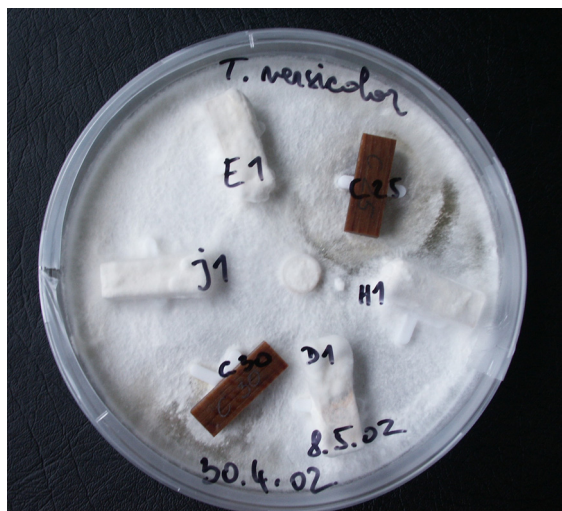
Mini blok test z glivo *Trametes versicolor* je dal zelo konkretne rezultate in je lepo uspel. V rezultatih je jasno vidna tendenca večje fungicidne aktivnosti PTEO modifikacijskega sredstva pa tudi MTES še daje zadovoljive rezultate, medtem ko je modifikacijsko sredstvo TEOS popolnoma neučinkovito (preglednica 7 ter slike 26, 27 in 28). TEOS je izgubil skoraj toliko kot kontrolni vzorci.

Preglednica 7: Mini blok test

Modifikacijsko sredstvo	izguba mase ML (%)	vrednost – x	odpornostni razred
TEOS	36,2	1,0	5
MTES	12,8	0,4	3
PTEO	7,6	0,2	2



Slika 26: Mini blok test - izguba mase in navzem modifikacijskega sredstva v odstotkih pri bukvi



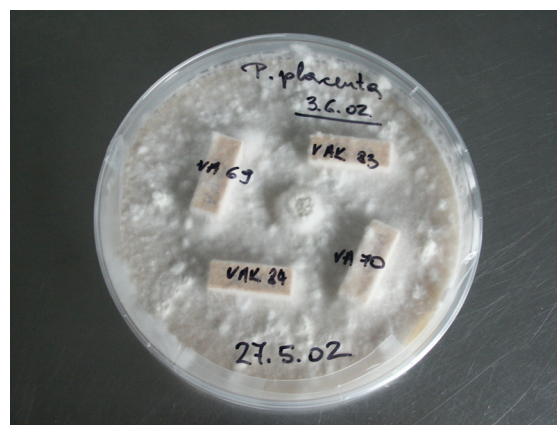
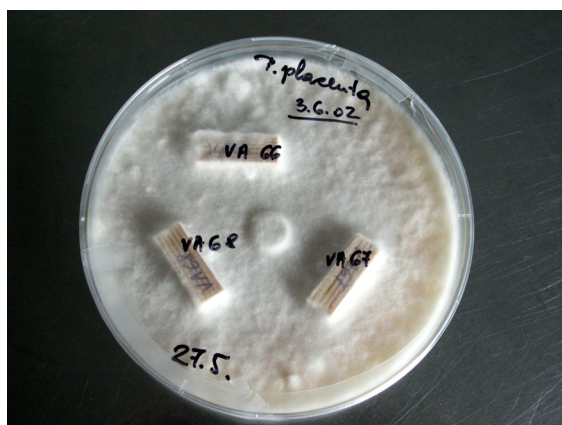
Sliki 27 in 28: Izpostavljeni vzorci lesa gobi *Trametes versicolor* po šestih tednih preraščanja

4.2.2.2 Fungicidna aktivnost silicijevih snovi proti *Poria placenta*

Poizkus odpornosti na rjavo trohnobo z glivo *Poria placenta* tudi ni uspel, kajti samo pet kontrolnih vzorcev je izgubilo maso in to v povprečju približno 25 %.

Medtem ostali vzorci niso izgubili mase, kvečjemu so jo zaradi preraščanja z glivo pridobili.

Na sliki 29 in 30 vidimo modificirane vzorce lesa, izpostavljene *Porii placenti* po sedmih tednih izpostavljenosti. Vizualno je bil poizkus normalen.



Sliki 29 in 30: Izpostavljeni vzorci lesa gobi *Poria placenta* po sedmih tednih izpostavljenosti

4.2.3 Fungicidna aktivnost vodnega stekla, po izpiranju, proti *Trametes versicolor* in *Poria placenta*

Uporabili smo bukove in borove vzorce velikosti 5 mm × 10 mm × 30 mm modificirane s 50 % raztopino in z nerazredčenim sredstvom vodnega stekla.

Vzorci modificirani z nerazredčenim sredstvom vodnega stekla, so izgubili več mase (45,1 %) kot sami kontrolni vzorci (ki so izgubili 34,1 % mase), medtem ko so vzorci, modificirani s 50 % raztopino, izgubili približno 20 % mase in so tako prišli v odpornostni razred povprečno trajnega modifikacijskega sredstva (preglednica 8 in slika 31). Iz tega lahko sklepamo, da morda štirje tedni niso dovolj za utrjevanje vodnega stekla oz. da se je sredstvo med izpiranjem v veliki meri izpralo in tako ni bilo potem fungicidno aktivno.

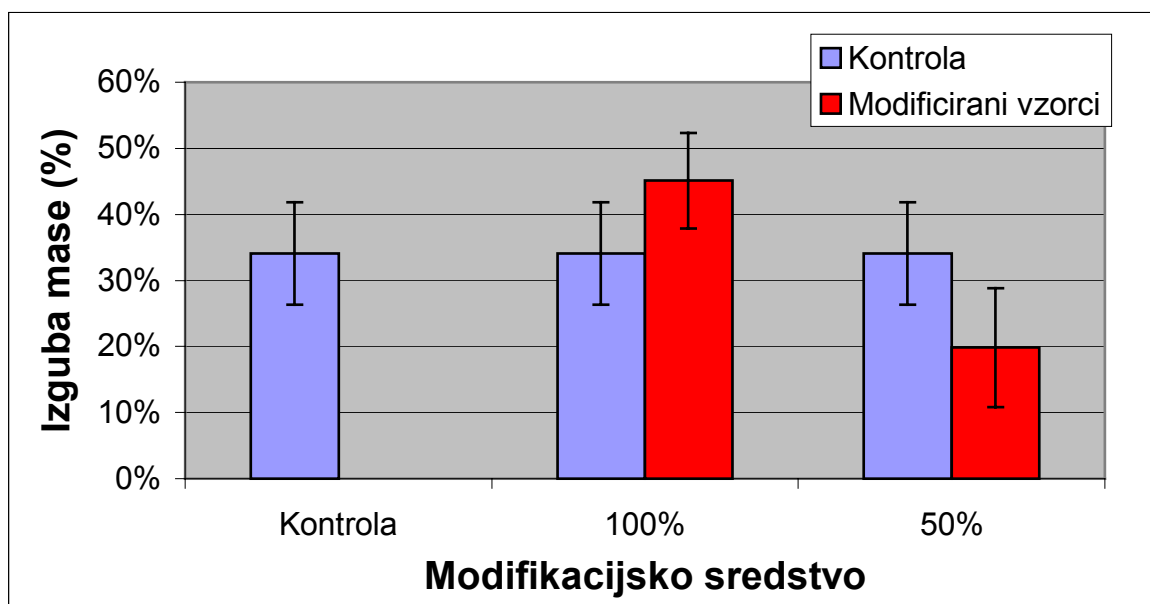
Zanimivo pa je, da je 50 % raztopina vodnega stekla dala boljše rezultate od nerazredčenega sredstva. Test v zemlji (po ENV 807) pa je pokazal prav obratno, da je nerazredčeno sredstvo vodnega stekla primernejše.

Vzorci bora modificirani z vodnim steklom, izprani po štirih tednih in nato izpostavljeni glivi *Poria placenta*, niso dali nobenih primerljivih rezultatov.

Tako mini blok test po Braveryju z glivami, ki povzročajo rjavo trohnobo, prav tako ni uspel kot prejšnji testi.

Preglednica 8: Mini blok test – *Trametes versicolor*

Modifikacijsko sredstvo	izguba mase ML(%)	vrednost – x	odpornostni razred
Vodno steklo 100 %	45,12	1,4	5
Vodno steklo 50 %	19,93	0,6	3



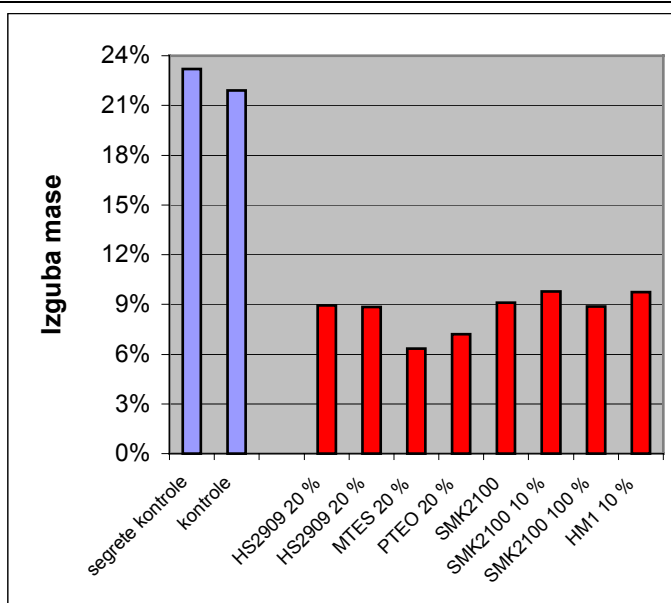
Slika 31: Mini blok test - izguba mase pri bukvi, modificirani z vodnim steklom

4.2.4 Fungicidna aktivnost silicijevih snovi, testiranih po standardu ENV 807

Uporabili smo sredstva iz preglednice 6 in borove vzorce velikosti 5 mm × 15 mm × 40 mm (velikost vzorcev ni bila po standardu ENV 807, ampak je bila prirejena). Po 21 tednih testiranja na naravno odpornost vzorcev v zemlji smo vzorce očistili, posušili in jim izračunali izgubo mase. Ker smo vzorce modificirali z veliko sredstvi, smo za primerjavo predstavili vzorce, modificirane s sredstvi, ki so izgubili manj kot deset odstotkov mase (slika 32) ter sredstva, ki so izgubila več kot dvajset odstotkov mase (slika 33).

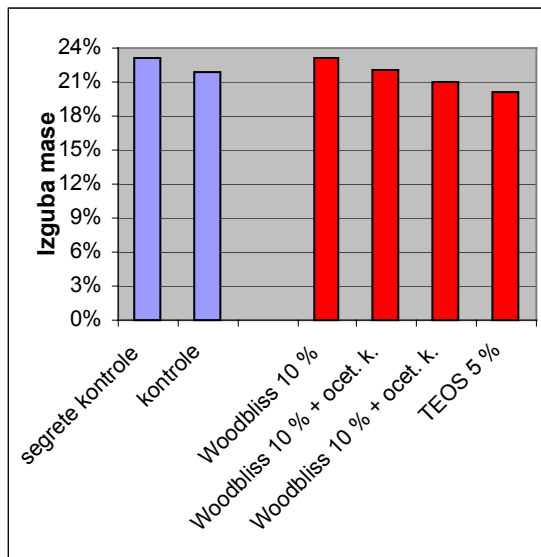
4.2.4.1 Izguba mase

Za najboljšo modifikacijsko sredstvo se je izkazala 20 % raztopina MTES v etanolu (kjer je povprečna izguba mase vzorcev znašala 6,3 %) in 20 % raztopina PTEO (kjer je povprečna izguba mase znašala 7,2 %) ter 20 % raztopina HS 2909 (kjer pa je povprečna izguba mase bila 8,8 %).



Slika 32: Vzorce, modificirani s sredstvi, pri katerih je bila izguba mase najmanjša

Največ mase pa so poleg referenc izgubili vzorci, modificirani z naslednjimi sredstvi: Woodbliss (vsa tri modifikacijska sredstva na tej osnovi) in 5 % raztopina TEOS. 10 % raztopina Woodblisa pravzaprav sploh ne kaže nobenega odpornostnega učinka.



Slika 33: Vzorci, modificirani s sredstvi, pri katerih je bila izguba mase največja

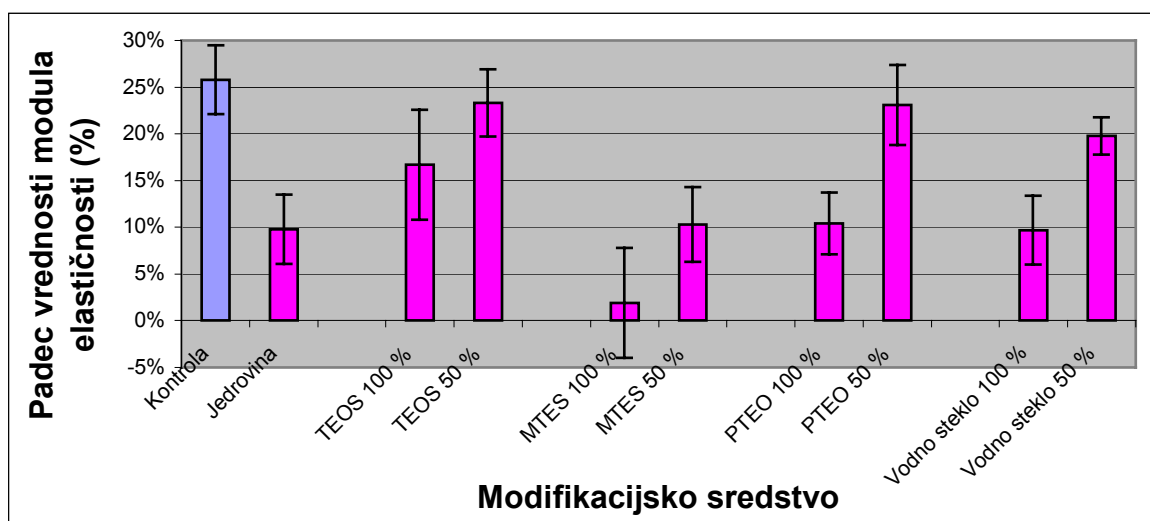
4.2.5 Fungicidna aktivnost silicijevih snovi, testiranih po standardu ENV 807, in modul elastičnosti

Uporabili smo naslednja sredstva iz preglednice 4: 50 % raztopine in nerazredčena sredstva TEOS-a, MTES-a, PTEO-ja ter vodnega stekla za bor ter nerazredčena sredstva TEOS-a, MTES-a in PTEO-ja za bukev in vzorce velikosti 5 mm × 10 mm × 100 mm.

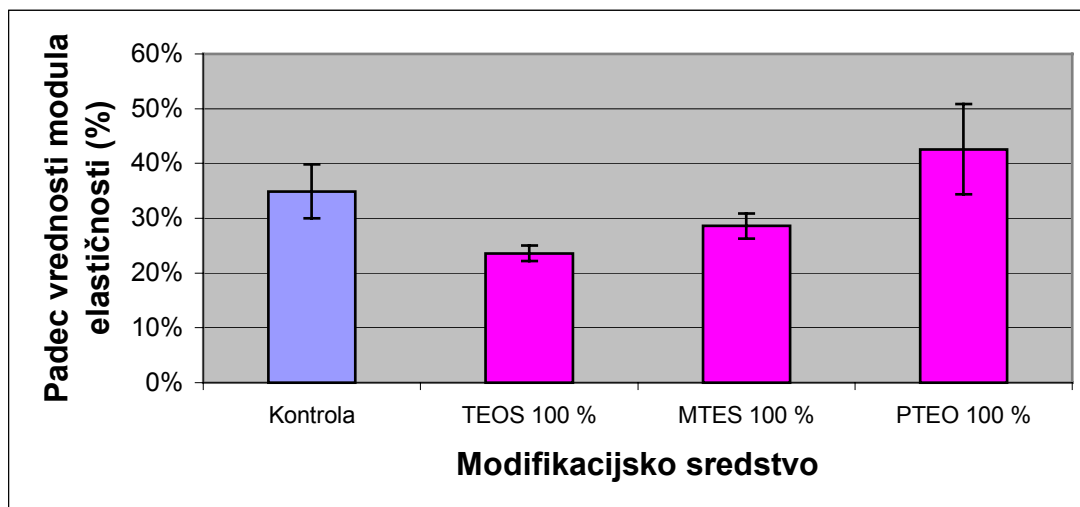
Izguba mase se izračuna na koncu testiranja, to je po 32 tednih, vmes (po 8, 16 in 24) pa se preverja padec vrednosti modula elastičnosti. Vzorce smo vzeli iz zemlje, jih očistili in izmerili vrednosti modula elastičnosti.

Sliki 34 in 35 prikazujeta padec vrednosti modula elastičnosti pri vzorcih rdečega bora po osmih tednih preizkušanja, ki je bil najmanjši pri vzorcih modificiranih s sredstvi MTES 100 % (samo 3,2 %) čeprav s precejšnjimi nihanji ter MTES 50 % (10,3 %), PTEO 100 % (10,4 %), vodnem steklu 100 % (9,7 %) in jedrovini (ki seveda ni bila modificirana, ampak je njena naravna odpornost tako velika).

Iz slike 35 lahko vidimo, da so pri bukvi najboljše rezultate po osmih tednih testiranja dali vzorci, modificirani s sredstvom TEOS (23,6 %), kar je presenetljivo, kajti pri testiranjih z vzorci rdečega bora je to sredstvo dalo zelo slabe rezultate. Največji padec vrednosti modula elastičnosti pri bukvi pa so imeli vzorci, modificirani s PTEO-jem (42,6 %).



Slika 34: Padec vrednosti modula elastičnosti po osmih tednih **pri boru**, modificiranega s 50 % raztopinami in nerazredčenimi sredstvi



Slika 35: Padec vrednosti modula elastičnosti po osmih tednih **pri bukvi**, modificirani z nerazredčenimi sredstvi

Slika 36 prikazuje vizualno primerjavo borovih vzorcev po osmih tednih izpostavljenosti naravnim pogojem in vizualno primerjavo med istimi vzorci, modificiranimi s sredstvi različnih koncentracij. Iz te vizualne primerjave se tudi vidi, da so vzorci, modificirani z nerazredčenimi sredstvi videti boljše (bolj zdravo oz. bolj čvrsto).



Slika 36: Vzorci rdečega bora po osmih tednih izpostavljenosti zemlji

Slika 37 pa prikazuje kontrolne vzorce bukve po osmih tednih izpostavljenosti naravnim pogojem. Vzorci so že kar najedeni oz. se že zelo vidi njihova »izmučenost«, kar je seveda posledica izpostavljenosti zemlji in s tem izpostavljenosti mehki trohnobi.



Slika 37: Kontrolni vzorci bukve po osmih tednih izpostavljenosti zemlji

Slika 38 pa prikazuje borove vzorce, modificirane z vodnim steklom. Na vzorcih, modificiranih z nerazredčenim vodnim steklom, smo opazili na spodnji koncih (to je na koncih, ki so bili v zemlji) strdke snovi, kar je rezultat njihovega izpiranja.

Videz vzorcev v primerjavi s kontrolnim vzorcem pa je dober.



Slika 38: Vzorci rdečega bora, modificirani z vodnim steklom, po osmih tednih izpostavljenosti zemlji

4.3 MIKROSKOPSKA RAZISKAVA VZORCEV

4.3.1 Mikroskopija

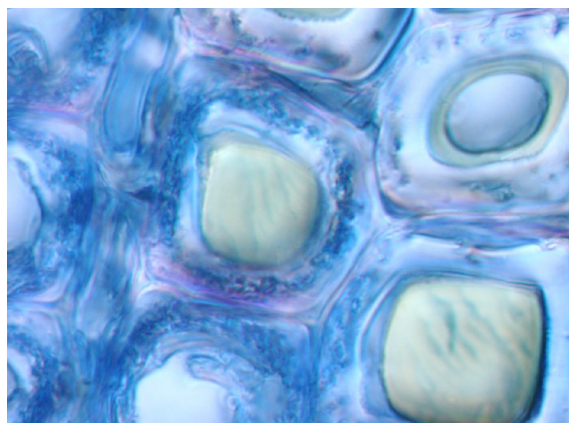
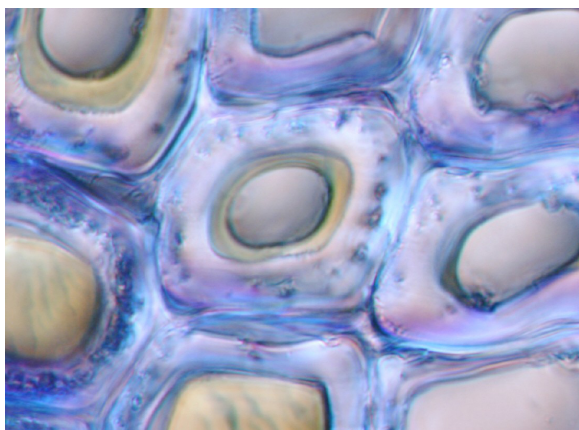
4.3.1.1 Mehka trohnoba

Za mikroskopska raziskovanja mehke trohnobe smo uporabili borove vzorce, ki so bili modificirani s sredstvi iz preglednice 6. Velikost vzorcev je bila $5\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 40\text{ mm}$. Vzorce, ki so bili izpostavljeni zemlji, smo očistili in pripravili preparate za mikroskopijo. Mikroskopska opazovanja so pokazala čisto pri vseh vzorcih prisotnost mehke trohnobe, kot so vdolbine znotraj celične stene. Nekateri vzorci so bili že tako močno okuženi z mehko trohnobo, da so se preparati komajda dali izdelati (slike od 39 do 55). Opazili smo tudi prisotnost bakterij.

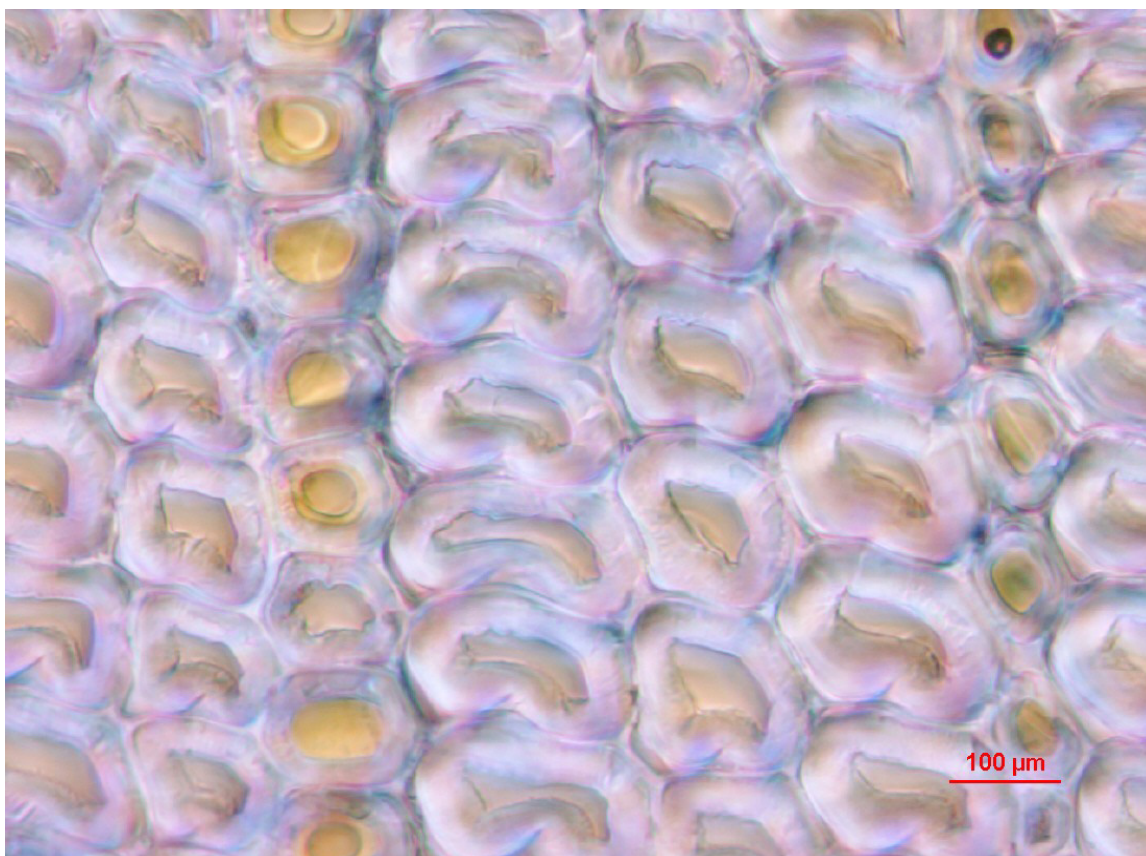
Pri vzorcih, modificiranih s sredstvom HS2909 (slike 39, 40 in 41) in pri vzorcu modificiranim s sredstvom SMK2100 (slike 42, 43 in 44) smo opazili, da imajo nekatere celice polne lumne, kar je dokaz, da sredstvo ni samo penetriralo v celično steno, ampak je tudi delno zapolnilo še lumne.

O tem smo se prepričali še tako, da smo pod mikroskopom pogledali še vzorec, ki je bil samo modificiran in brez izpostavitve glivi in je kazal enake zapolnitve. Celica je tam, kjer se sredstvo nahaja v lumnu celice, manj napadena – mišljen je S3 sloj.

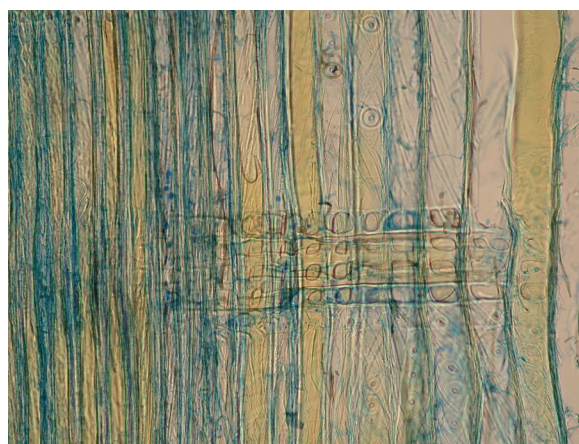
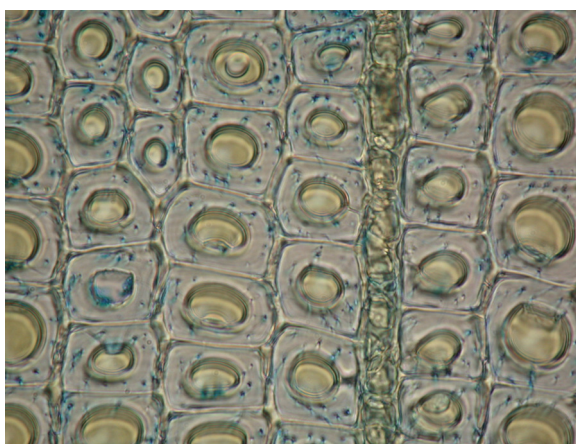
Poleg tega so vzorci modificirani s sredstvom HS2909 20 %, pokazali tudi zelo dobre rezultate pri izgubi mase, saj je le ta znašala samo 8,83 %.



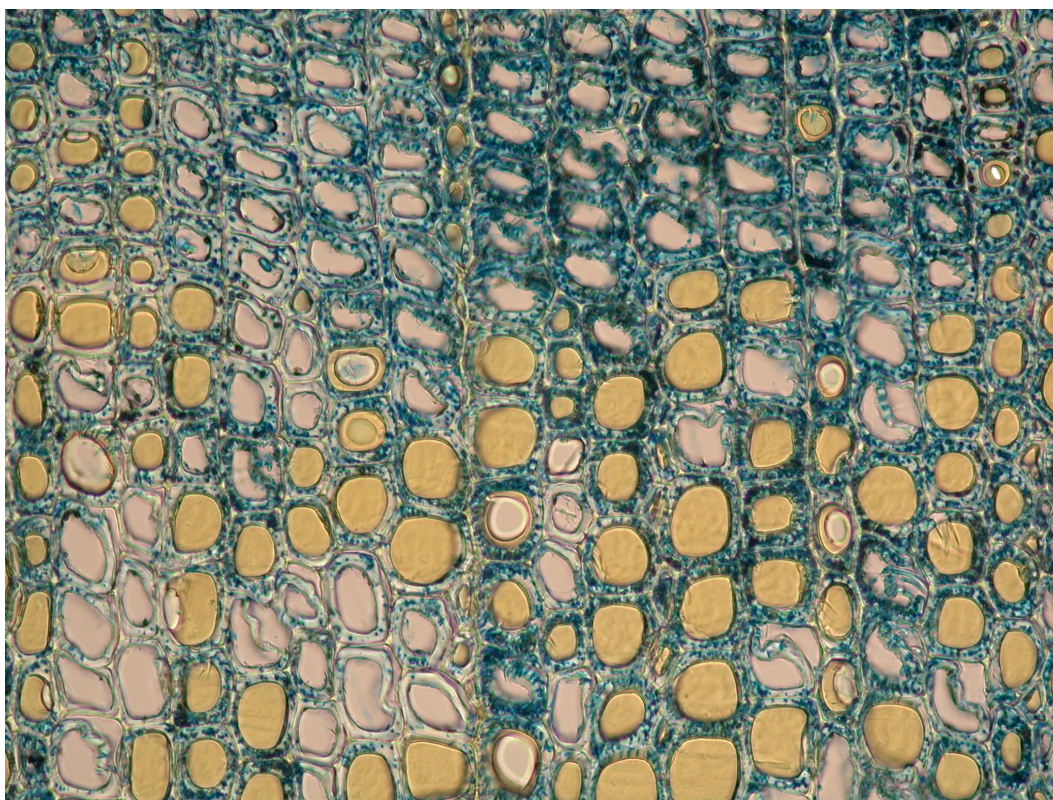
Sliki 39 in 40: Vzorci, modificirana s sredstvom HS2909 (20 %) in izpostavljena zemlji in tako glivam mehke trohnobe



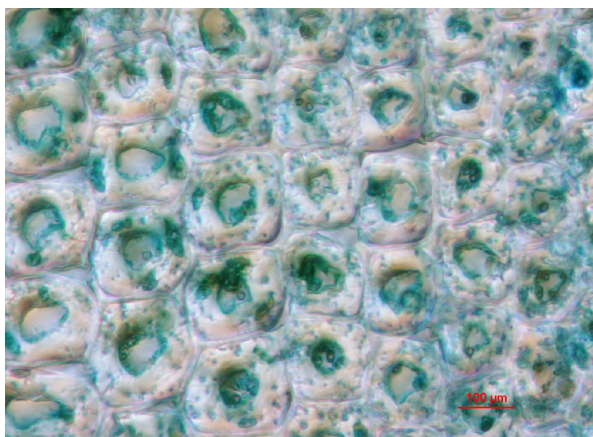
Slika 41: Vzorec, modificiran s sredstvom HS2909 (6 %), ki pa ni bil izpostavljen zemlji in tako glivam mehke trohnobe, je pa prav tako vidno prisotno sredstvo v lumnu celice



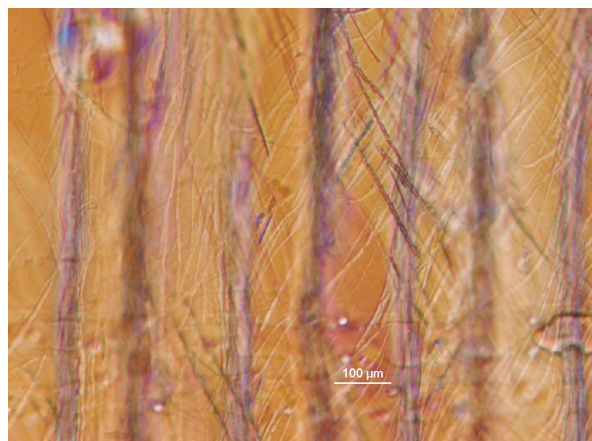
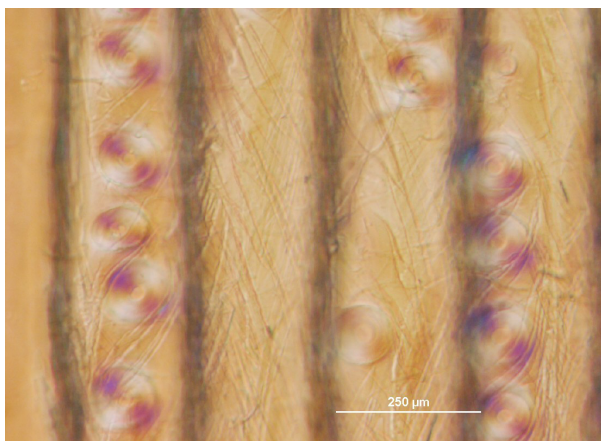
Sliki 42 in 43: Vzorca, modificirana s sredstvom SMK2100 (100 %) in izpostavljena zemlji in tako glivam mehke trohnobe



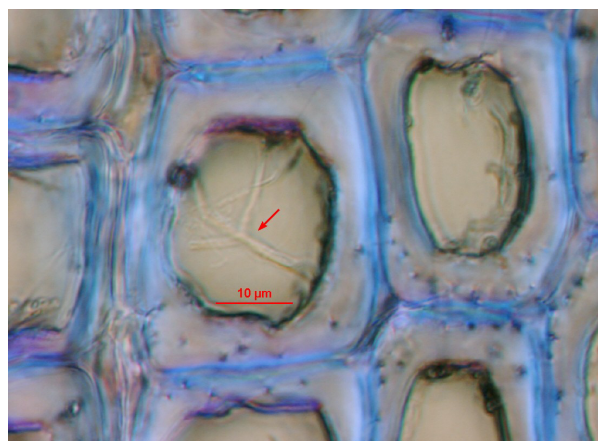
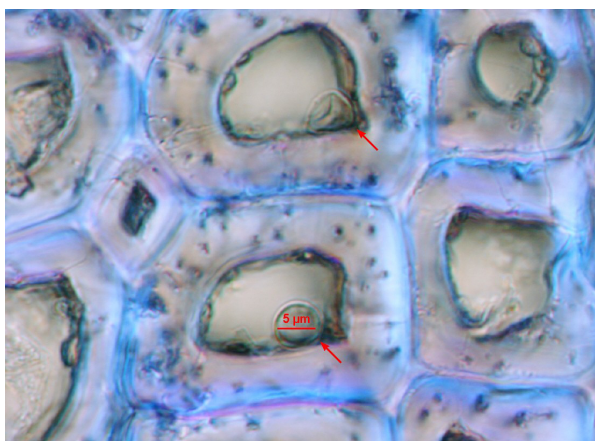
Slika 44: Vzorec, modificiran s sredstvom SMK2100 (100 %) in izpostavljen zemlji in tako glivam mehke trohnobe



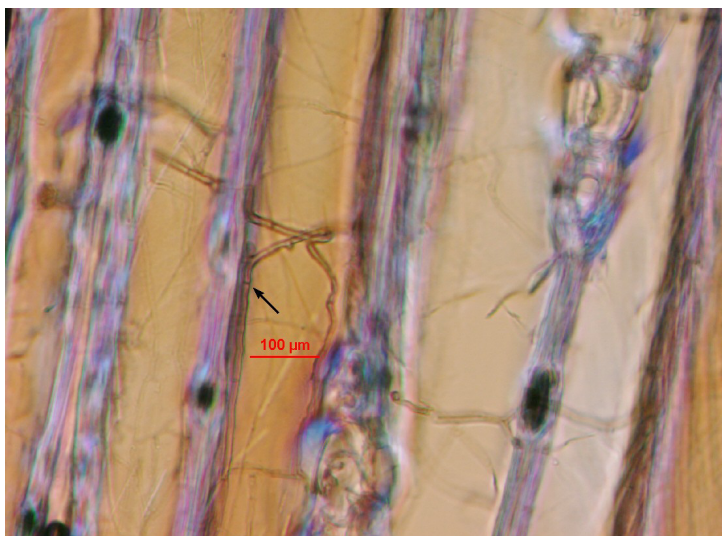
Sliki 45 in 46: Mikroskopska preparata vzorca bora po izpostavitvi zemlji in s tem neposredno glivam mehke trohnobe. Sliki prikazujeta značilne vdolbine v sekundarni steni pri rdečem boru (les iglavcev); vdolbine so v S₂-sloju sekundarne stene.



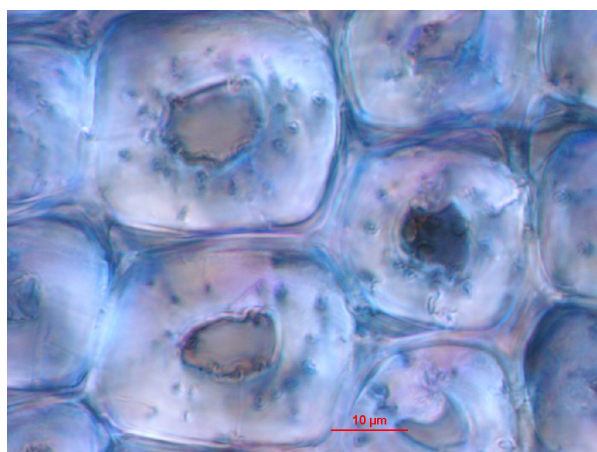
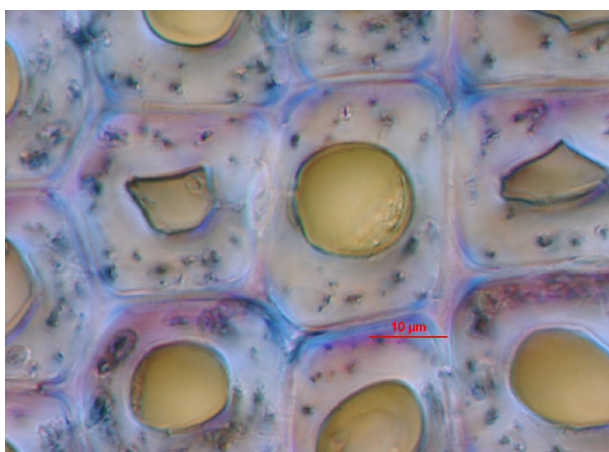
Sliki 47 in 48: Mikroskopska preparata vzorca bora po izpostavitvi zemlji in s tem neposredno glivam mehke trohnobe. Lise so v S₂-sloju sekundarne stene in imajo spiralno postavitev, ki se sklada s fibrilnim kotom.



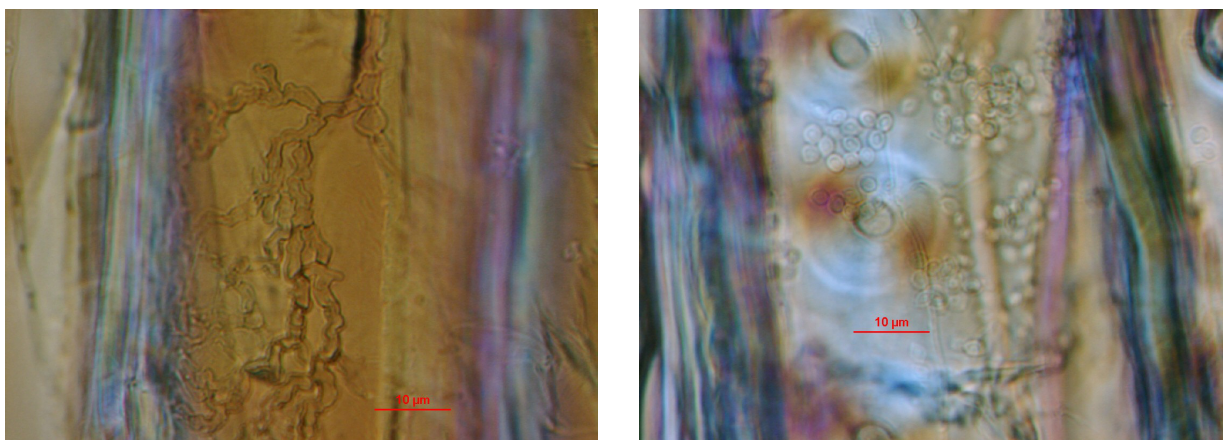
Sliki 49 in 50: Mikroskopska preparata vzorca bora po izpostavitvi zemlji in s tem neposredno glivam mehke trohnobe. Na sliki 49 so označene hife, ki so prerezane prečno; druga slika – slika 50 – pa prikazuje hifo, ki se nahaja v lumnu celice.



Slika 51: Mikroskopski preparat vzorca bora po izpostavitvi zemlji in s tem neposredno glivam mehke trohnobe. Slika prikazuje preplet hif v tangencialnem prerezu.



Sliki 52 in 53: Mikroskopska preparata vzorca bora po izpostavitvi zemlji in s tem neposredno glivam mehke trohnobe. Sliki prikazujeta tipičen razkroj mehke trohnobe v prečnem prerezu. Značilne so vdolbine v sekundarni steni – S₂ sloj. Medtem sta srednja lamela in S₃ sloj ostala nedotaknjena.

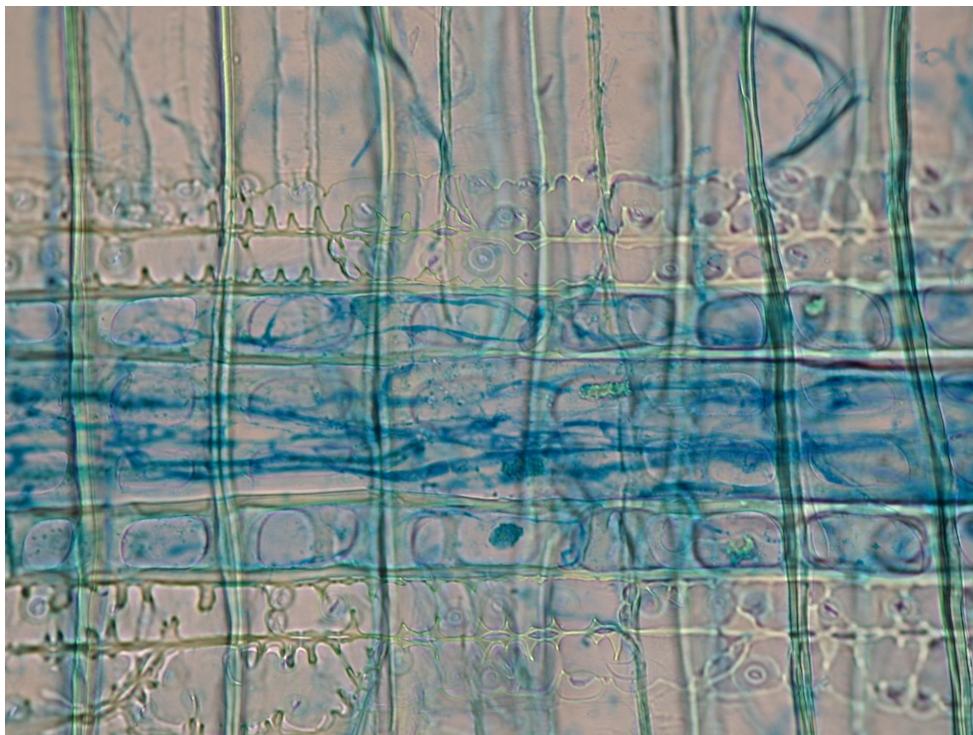


Sliki 54 in 55: Vzorci bora po 21 tednih izpostavitvi v zemlji. Slika 54 prikazuje nespolni tros (konidij), ki se nahaja v lesu rdečega bora, okuženega z glivo mehke trohnobe. Druga slika – slika 55 – pa prikazuje spore v lesu rdečega bora, okuženega z glivo mehke trohnobe.

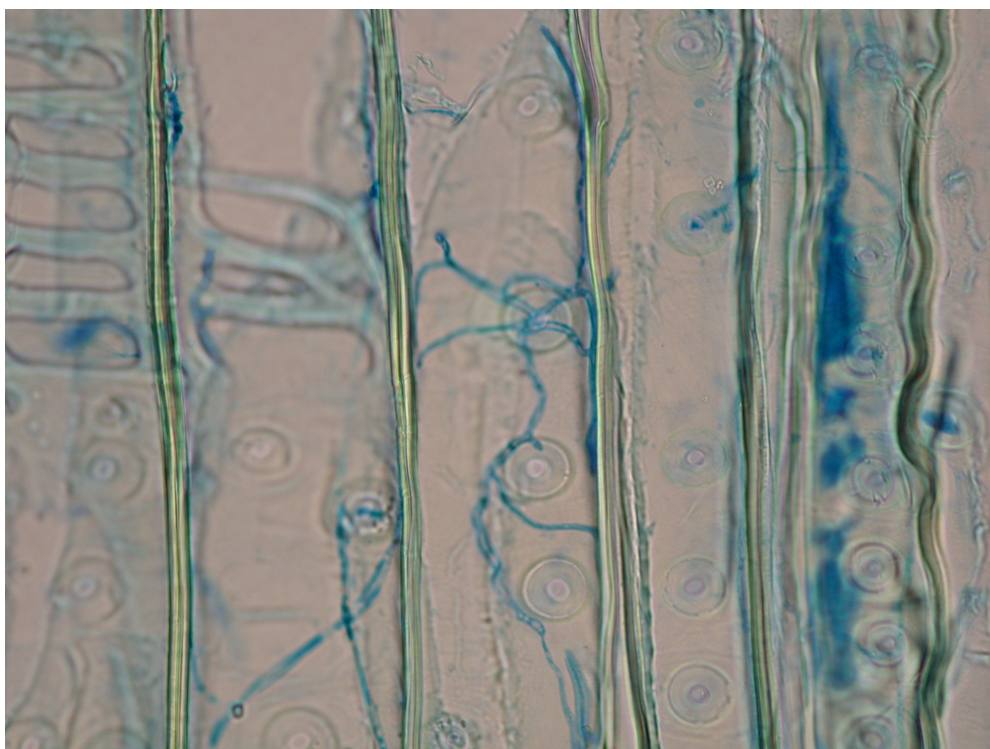
4.3.1.2 Rjava trohnoba

Uporabili smo borove vzorce velikosti 5 mm × 10 mm × 30 mm, modificirane s kemikalijami: TEOS, MTES in PTEO, ki so bili izpostavljeni glivi *Poria placenta*. Gliva je lepo prekrila vzorce, čeprav ni bilo izgube mase. Iz slik 56, 57, 58 in 59 mikroskopskih raziskav pa je vidno, da pa je gliva prisotna v lesu.

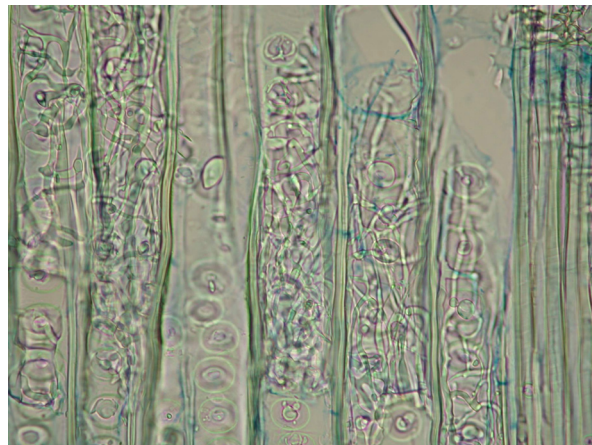
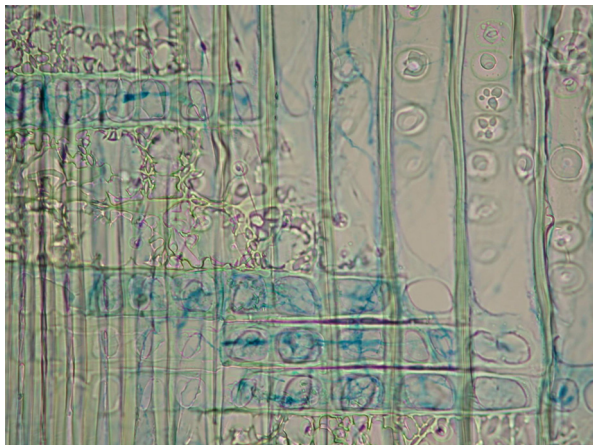
Tipično za rjava trohnobo je, da so traheide polne micelija.



Slika 56: Les rdečega bora, modificiran s TEOS, po izpostavitvi gobi *Poria placenta* (rjava trohnoba)



Slika 57: Les rdečega bora, modificiran s TEOS, po izpostavitvi gobi *Poria placenta* (rjava trohnoba)



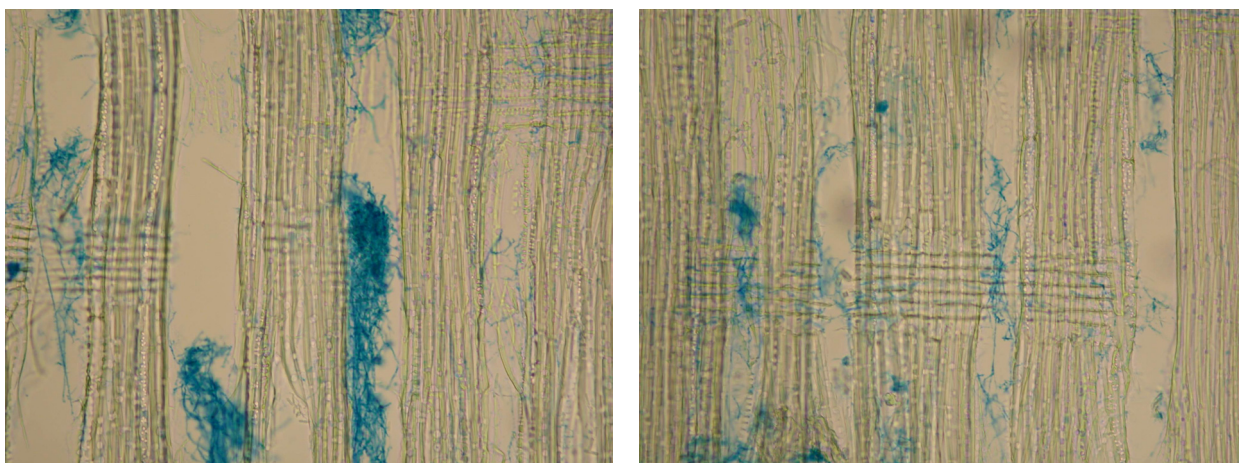
Sliki 58 in 59: Les rdečega bora, modificiran z MTES, po izpostavitvi gobi *Poria placenta* (rjava trohnoba)

4.3.1.3 Bela trohnoba

Uporabili smo bukovе vzorce velikosti 5 mm × 10 mm × 30 mm, modificirane s kemikalijami: TEOS, MTES in PTEO, ki so bili izpostavljeni glivi *Trametes versicolor*. Gliva je zelo lepo prekrila vzorce, tudi izguba mase je bila normalna. Iz mikroskopskih slik 60 in 61 je tudi lepo vidno, da je gliva prisotna v lesu in vidno kaže značilne znake razkroja za belo trohnobo.

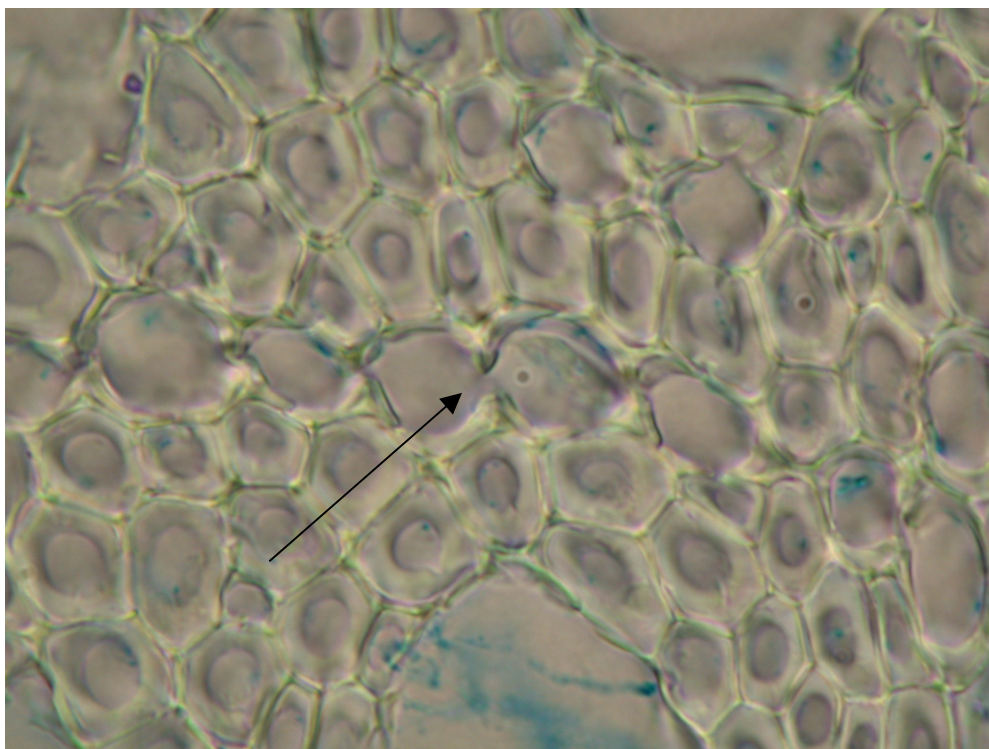
Tipičen potek razkroja celične stene je erozija celične stene iz smeri lumna proti srednji lameli. Hifa tako razgradi vse sloje celične stene. Vdolbine so vedno večje, tako da nastane velika vdolbina.

Sliki 60 in 61 prikazujeta mikroskopske slike vzorcev, ki so bili modificirani z vodnim steklom, izprani in nato izpostavljeni glivi *Trametes versicolor*. Gliva je zelo lepo prekrila vzorce, tudi izguba mase je bila normalna. Lepo je tudi vidno, da je gliva prisotna v lesu v obliki šopov hif v trakovnem tkivu. Hife so obarvane modro.

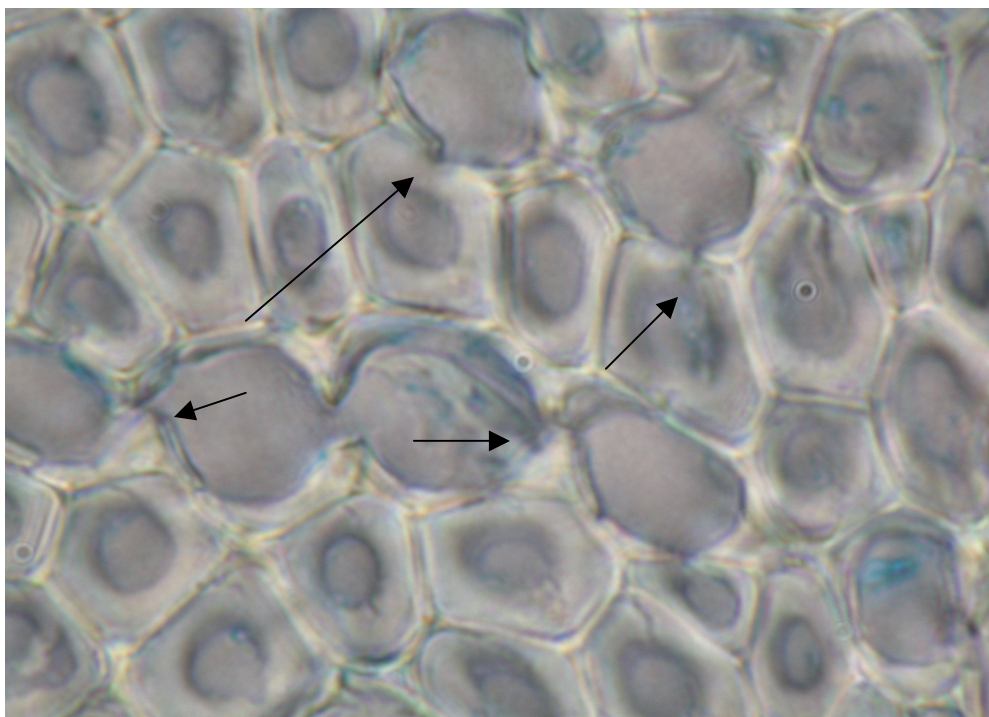


Sliki 60 in 61: Les bukve, ki ni bil modificiran z nobenim sredstvom, je pa bil izpostavljen glivi *Trametes versicolor* (bela trohnoba)

Sliki 62 in 63 prikazujeta tipičen razkroj bele trohnobe v prečnem prerezu. Hife so se razširile direktno skozi celično steno. Tipična strategija razkroja celične stene je erozija v celični steni, ki prodira iz lumna v smeri srednje lamele. Pri tem se komponente celične stene razgrajajo istočasno. Nastale luknje bodo postajale vedno večje, tako da bo tam, kjer je celična stena polna hif, nastala velika luknja (kar je vidno tudi na mojih dveh slikah).



Slika 62: Bela trohnoba na vzorcu bukve, modificiranega z vodnim steklom. S puščico je prikazan tipičen razkroj celične stene, to je erozije v celični steni in nastanek luknje.



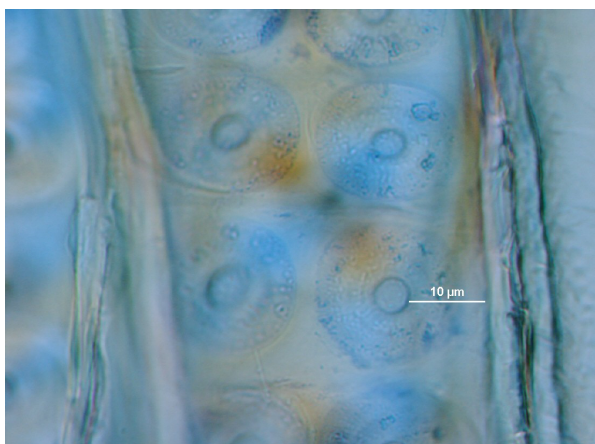
Slika 63: Bela trohnoba na vzorcu bukve, modificiranega z vodnim steklom. S puščicami so prikazana mesta, kjer se pojavlja razkroj celične stene, značilna za belo trohnobo in kjer bi v kasnejši fazi prišlo do nastanka luknje.

4.3.2 Bakterije

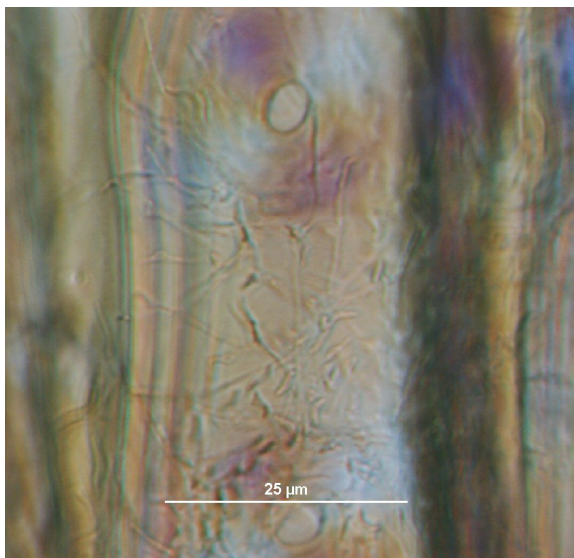
Uporabili smo borove vzorce velikosti 5 mm × 15 mm × 40 mm iz preglednice 6. Vzorce, ki so bili izpostavljeni zemlji, smo očistili ter pripravili preparate za mikroskopijo. V osnovi smo vzorce testirali na glive mehke trohnobe. Vendar pa smo pri nekaj vzorcih ugotovili tudi prisotnost bakterij (sliki 64 in 65).

Slika 65 prikazuje tunnelske bakterije v traheidah rdečega bora. Na višji stopnji razkroja ostane S₃ najprej nedotaknjena; izjema pri tem so samo vstopne in izstopne luknje.

Kasneje bo tudi S₃ sloj razgrajen iz strani S₂ sloja. Na smer tunnelov bo vplivala orientiranost mikrofibril v vsakem sloju sekundarne stene.



Slika 64: Vzorci bora po 21 tednih izpostavitve zemlji. Razkroj torusa in marga, ki ga povzročajo bakterije



Slika 65: Vzorci bora po 21 tednih izpostavitve zemlji. Razkroj lesa, ki ga povzročajo tunnelske bakterije.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Pri proučevanju fungicidnosti s silicijem modificiranih vzorcev smo dobili zadovoljive rezultate samo pri bukvi, kajti testi z glivami povzročiteljicami rjave trohnobe niso uspeli. Pri izpostavitvi vzorcev glivi *Trametes versicolor* je dobre rezultate pokazalo zaščitno sredstvo PTEO. Les, modificiran s tem sredstvom, spada v odpornostni razred 2. Zaščitno sredstvo MTES pa zagotovi odpornostni razred 3. S tem še prav tako kaže zadovoljive rezultate, medtem ko je zaščitno sredstvo TEOS neučinkovito.

Vzorci, modificirane z vodnim steklom, pa smo najprej izpirali po štirih tednih utrjevanja in jih šele nato izpostavili glivi. Ugotovili smo, da je 50 % raztopina vodnega stekla odpornejša na glivo bele trohnobe in spada v tretji odpornostni razred, kot pa nerazredčeno sredstvo vodnega stekla, ki je neodporna. Medtem Matthes s sod. (2002) navaja, da je odpornost vodnega stekla zelo velika, tako da niti po tridesetih letih ni opaziti velikega razkroja in napada insektov. Pri testu izgube modula elastičnosti pa smo mi dobili prav nasprotno rezultate, kar pomeni, da je nerazredčeno sredstvo vodnega stekla izgubilo manj vrednosti modula elastičnosti kot pa 50 % raztopina.

Pri vzorcih, modificiranih z vodnim steklom pri testu ENV 807, smo opazili na spodnjem delu vzorcev strdke – kar je posledica izpiranja vodnega stekla.

Pri prvem testu odpornosti v zemlji smo izmerili samo izgubo mase vzorcev, ki je bila pri nekaterih modifikacijskih sredstvih zelo dobra (pri MTES 20 %, PTEO 20 %, HS2909 20 %, SMK2100 10 %, SMK2100 100 % in pri HM1 10 %), in je znašala od 6,3 % - 10 %, kar je za več kot polovico manj kot pri kontrolnih vzorcih. Te vzorce smo potem tudi analizirali pod mikroskopom in pri vseh zaznali tipične znake mehke trohnobe. Medtem bistvene razlike v intenzivnosti okužbe ni bilo mogoče določiti. Pri vzorcih, modificiranih s sredstvom HS2909 (pri vseh raztopinah) in nerazredčeno sredstvo SMK2100, smo opazili, da so celice polne. To pomeni, da zaščitno sredstvo ni penetriralo samo v les, ampak je tudi zapolnilo celice. Na teh mestih, kjer so celice zapolnjene, je možno tudi opaziti manjši razkroj S3 sloja, razkrojen je samo S2 sloj.

Pri drugem testu ENV 807 smo merili padec vrednosti modula elastičnosti. Pri vzorcih bora modificiranih z nerazredčenimi sredstvi je imelo sredstvo MTES izgubo dinamičnega modula elastičnosti manj kot 5 %, vodno steklo pa malo manj kot 10 % po osmih tednih izpostavljenosti zemlji. To bi lahko povezali tudi z navzemom, ki je bil pri nerazredčenih sredstvih enkrat večji kot pa pri 50 % raztopinah. Pri vzorcih bukve, modificiranih s 50 % raztopino, pa smo dobili zelo obetaven rezultat. Najboljšo fungicidnost je izkazalo modifikacijsko sredstvo TEOS, medtem ko pri ostalih testiranjih to sredstvo sploh ni kazalo odpornostnih lastnosti. Vendar pa se moramo zavedati, da so ti rezultati modula elastičnosti izmerjeni po osmih tednih testiranja, medtem ko je celoten čas testiranja 32 tednov.

Testi fungicidne aktivnosti na glivo *Poria placenta* in *Coniothoria puteana* niso bili uspešni. Da po osmih tednih ni bilo izgube mase, je mogoče iskati vzrok pri kulturi glive (Bravery s sod., 1982) ali v preplitvih petrijevkah. Pohleven s sod. (2000) je ugotovil, da je pri nekaterih glivah prišlo do razkroja samo v globokih petrijevkah. To pomeni, da manj

vitalna gliva potrebuje več zraka v rastni posodi. Dodatno ima tudi orientiranost vzorcev določen vpliv na razkroj (aktivnost glive). Manjši razkroj je bil opažen pri aksialno orientiranih vzorcih. Razlog za to je mogoče v deležu ranega in kasnega lesa. Razlika v razdalji med vzorci in medijem ni ovirala razkroja. Do velikih razlik pa je prišlo tudi med različnimi kulturami gliv. Tako je tudi v našem primeru možno, da je vzrok v kulturi glive. Razlika v virulenci pri glivi *Coniophora puteana* je bila dokazana tudi pri Braveryju s sod. (1982).

Na osnovi dobljenih rezultatov sklepamo, da v lesu, modificiranem s silicijevimi snovmi, pride do modifikacije lesa in da silicijeve snovi spremenijo lastnosti lesa tako, da imajo boljšo fungicidno aktivnost in vrednost modula elastičnosti kot nemodificiran les.

5.2 SKLEPI

V naši raziskavi smo ugotovili naslednje:

- vzorci bukve, modificirani s silicijevimi snovmi, so pokazali dobro odpornost proti glivam *Trametes versicolor*, a test ni uspel z izolati *Coniophora puteana* in *Poria placenta*,
- padec vrednosti dinamičnega modula elastičnosti je pri vzorcih, modificiranih z nerazredčenimi sredstvi, manjši kot pri vzorcih, modificiranih s 50 % raztopinami,
- povezava med rezultati mini blok testa in ENV 807 ni možna. Pri mini blok testu je najboljše rezultate dalo modifikacijsko sredstvo PTEO in MTES, medtem ko smo pri testu ENV 807 dobili najboljše rezultate s sredstvom TEOS,
- pod mikroskopom smo ugotovili tipične znake razkroja lesa z mehko, rjavo in belo trohnobo,
- v vzorcih, izpostavljenih naravnim pogojem v zemlji, smo odkrili tudi prisotnost bakterij,
- vzorce, modificirane z vodnim steklom smo po modifikaciji pustili štiri tedne in jih nato izpirali, da bi ugotovili zmanjšano fungicidno delovanje modifikacijskega sredstva zaradi izpiranja.

6 POVZETEK

V raziskavi smo želeli ugotoviti, kakšna je fungicidna učinkovitost lesa, modificiranega z različnimi silicijevimi snovmi in kakšna je izguba modula dinamične elastičnosti in mikroskopska analiza lesa.

Raziskave so bile opravljene v Nemčiji na Univerzi Georg August v Göttingenu.

Teste fungicidne aktivnosti smo opravili z mini blok testom. Test je trajal osem tednov v posebni sobi za gojenje kultur gliv pri stalni temperaturi (22 ± 1) °C in relativni zračni vlažnosti 65 %. Testi so bili opravljeni z glivami *Trametes versicolor* (CTB 863 A), *Coniophora puteana* (BAM EBW15) ter *Poria placenta* (FPRL 280 (BRE)) v petrijevkah. Po osmih tednih smo vzorce očistili micelija, jih posušili ter stehali in s tem dobili maso absolutno suhih vzorcev. Iz teh podatkov smo izračunali izgubo mase zaradi trohnenja.

Vzorci modificirane z vodnim steklom, smo po štirih tednih izpirali po standardu EN.

Ugotovili smo, da so vzorci, modificirani s silicijevimi snovmi, bolj odporni na lesne glive kot nemodificirani.

Testiranje padca vrednosti dinamičnega modula elastičnosti pa smo opravili po standardu ENV 807, ki v celoti traja 32 tednov. Po osmih tednih testiranja smo ugotovili, da je najmanjši padec vrednosti modula elastičnosti pri vzorcih bora modificiranih s nerazredčenimi sredstvi silicijevih snovi. Pri vzorcih bukve, ki so bili modificirani s 50 % raztopinami silicijevih snovi, pa je najboljše rezultate izkazalo sredstvo TEOS (tetraetoksisilan).

Hife v lesu po izvedbi posameznih testov smo opazovali s svetlobnim mikroskopom. Vse vrste trohnobe in njihove tipične poškodbe smo opisali in dokumentirali s fotografiranjem.

Z raziskavo smo ugotovili, da v lesu, prepojenim s silicijevimi snovmi, pride do modifikacije lesa, saj silicijeve snovi spremenijo lastnosti lesa. Modificiran les ima boljšo odpornost proti glivam in vrednost modula elastičnosti kot nemodificiran.

7 VIRI

7.1 CITIRANI VIRI

- Aikitsu H., Norimoto M., Morooka M., Rowell R.M. 1993. Effect of humidity on vibrational properties of chemical modified wood. *Wood and fiber science*, 25, 3: 250 – 260
- Beckers E. Militz H. 1994. Acetylation of solid wood 1. *Journal of applied chemistry* 11, 157 – 163
- Beckers E. Zee M. 1996. EC research project FAIR-CT95-0089 »Natural resins as potential wood protecting agents.« First annual progress report, results of SHR.
- Böcker W. D. G., Bucker M., Reinsh S., Unger B. 2002. Holzverbundwerkstoffe mit verbesserten Eigenschaften V: Integrierter Umweltschutz im Bereich der Holzwirtschaft. Statusseminare vom 22. bis 24. Januar 2002 in Göttingen. Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e. V.: 100 – 102
- Bravery A. F., Carey J. K., Worley W. 1982. Variations in the virulence of test strains of *Coniophora puteana* (Schum. Ex. Fr.) Karst. IRG / WP / 2185: 5 str.
- Chen G., Rowell R. 1994. Fungal and termite resistance of wood reacted with periodic acid or sodium periodate. *Wood and fiber science*, 21, 2: 163 – 168
- Dunningham E.A., Plackett D.V., Singh A.P. 1992. Natural weathering of acetylated radiata pine: preliminary results. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 50, 5: 429 – 432
- Element: Silicij. 2002. Študijska baza (12. marec 2002)
http://projekt.svarog.org/periodni_sistem/elementi/014.htm (3.nov. 2002)
- Goldstein Irving S., Edward B. Jeroski, Anders E. Lung, Jay F. Nielson, Jeremiah W. Weaver. 1961. Acetylation of wood in lumber thickness. *Forest Products J.*, 11, 8: 363 – 370
- Goethals P. Stevens M. 1994 Dimensional stability and decay resistance of wood upon modification with some new type chemical reactants. IRG / WP / 94 – 40028
- Hon D.N.-S. 1995. Stabilization of wood color. Is acetylation blocking effective. *Wood and Fiber Science*, 27, 4: 360-367
- Jones D. 2001. European Thematic Network for Wood Modification.
<http://www.woodmodification-network.org> (16. maj 2002)
- Mai C., Militz H. 2001. Skript zur Vorlesung "Holzbiologie II" SS 2001. Teil: Pilzlicher Befall des Holzes: 65 str.
- Matthes R., Nehring O.H., Dellith W. 2002. Wasserglas – Holzschutz im Holzbau. V: Integrierter Umweltschutz im Bereich der Holzwirtschaft. Statusseminare vom 22.

bis 24. Januar 2002 in Göttingen. Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e. V.: 104 – 108

Militz H., Beckers E., Homan W. 1997. Modification of solid wood: research and practical potential. IRG / WP 97 The international research group on wood preservation, Stockholm, Sweden, 21 str.

Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspective zaščite lesa pred škodljivci. Nova proizvodnja, 43, 3, str. 94 – 98

Pohleven F., Petrič M., Zupin J. 2000. Effect of mini-block test conditions on activity of *Coniophora puteana*. IRG / WP 00 – 20184. 9 str.

Placket D. V., Dunningham E. A., Singh A. P. 1992. Weathering of chemically modified wood. Holz als Roh – und Werkstoff, 50, 2: 135 – 140

Rep G., Pohleven F. 2001. Wood modification – a promising method for wood preservation. Drvna industrija, 52, 2: 71 – 76

Rowell R.M., Ellis W.D. 1981. Bonding of isocyanates to wood. ACS Symposium Series 172: 263 – 284

Rudkin A.W. 1950. The role of hydroxyl groups in the gluing of wood. Austral. J. Appl. Sci. 1: 270 – 283

Schwarze F. M. R., Baum S. 2000. Mechanism of reaction zone penetration by decay fungi in wood of beech (*Fagus silvatica*). New. Phytol. 146, 129 – 140

Sebe G., Brook M. A. 2001. Hydrophobization of wood surfaces: covalent grafting of silicone polymers. Wood Science and Technology, 35: 269 – 282

Torelli N. Ortotropna elastičnost lesa, Pregledni znanstveni članek. UDK: 630*812.701

Yano H. Minato K. 1993. Controlling the timber of wooden musical instruments by chemical modification. Wood science and technology, 27: 278 – 293

Yusuf S. Imamura Y. Takahashi M. Minato K. 1994. Biological resistance of aldehyde treated wood. IRG/WP/94 – 40018

Zee M. Beckers E. Homan W. 1998. ANNEX III FAIR CT97 – 3187 Process development and technological evaluation of final products based on new methods for chemical modification of solid wood. Individual progress report for the period from 1 / 10 / 97 to 30 / 9 / 98, SHR, Wageningen: 54 str.

7.2 DRUGI VIRI

Bravery A. F. 1979. A miniaturized wood-block test for the rapid evaluation of wood preservative fungicides. IRG / WP 2113: 145 str.

EUROPÄISCHE NORM EN 113:1996. Prüfverfahren zur Bestimmung der vorbeugenden Wirksamkeit gegen holzzerstörende Basidiomyceten; Deutsche Fassung EN 113:1996, modificirana metoda po Bravoryju, vzorci so veliki 5 mm × 10 mm × 30 mm: 17 str.

EUROPÄISCHE VORNORM ENV 807:2001 D. Prüfverfahren für die Bestimmung der Grenze der Wirksamkeit gegen Moderfäule und andere erdbewohnende Mikroorganismen (Ersatz für ENV 807:1993): 40 str.

EUROPEAN STANDARD EN 84:1997. Wood preservatives – Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing – Leaching procedure (Supersedes EN:1989): 6 str.

Fengel D., Wegener G. 1984. Wood, Chemistry Ultrastructure, Reactions. Berlin – New York, Walter de Gruyter: 611 str.

Štern J. 2000. Modifikacija lesa in ugotavljanje njegovih fungicidnih lastnosti. Visokošolska (univerzitetna) diplomska naloga. Ljubljana, BF, Oddelek za lesarstvo: 72 str.

ZAHVALA

Posebno se zahvaljujem prof. dr. Francu Pohlevnu in prof. dr. Holgerju Militzu, ki sta mi omogočila izdelavo te diplomske naloge, za njuno pomoč in nasvete.

Zahvaljujem se vsem zaposlenim na oddelku katedre za biologijo in tehnologijo lesa (Institut für Holzbiologie und Holztechnologie), še posebej pa tehničnima sodelavkama P. Heinze in I. Berger ter doktorantu Steffenu Donathu, ki so mi bili v veliko pomoč vseh šest mesecev mojega bivanja v Nemčiji.

Posebne zahvale sem dolžna tudi Katedri za patologijo in zaščito lesa na oddelku za lesarstvo.

Zahvaljujem se vsem profesorjem, ki so mi predavali in mi omogočili dostop do novih znanj in izkušenj v lesarstvu.

Hvala tudi teti, Veri Zadravec, predm. učit. slov. j. za lektoriranje.

Še posebej pa hvala moji družini, predvsem očetu, ki so mi stali ob strani vsa leta mojega šolanja. To diplomo pa posvečam svoji hčerki Martini.

Vsem v diplomski nalogi že imenovanim in tistim neimenovanim, ki so na kakršenkoli način pripomogli k nastanku tega dela, še enkrat hvala.

PRILOGE

Priloga 1: Originalni seznam snovi iz preglednice 6

Bez.	Produkt	Vorkond. bei 20°C/65%, 2hvac, 12hruhen		Vorkond. bei 20°C/98%, 2hvac, 12hruhen		Vorkond. in Wasser, 24h Imprägnierung bei 50°C+Normaldruck	
		Konz., LM, pH, Kat.	Curing	Konz., LM, pH, Kat.	Curing	Konz., LM, pH, Kat.	Curing
	<u>Degussa</u>						
A1	HS2909	6%(Wasser),pH4	60/105				
<u>A1</u>	HS2909	6%(Wasser),pH4	23				
T1	HS2909	20%(Wasser),pH4	60/105				
<u>T1</u>	HS2909	20%(Wasser),pH4	23				
B4	MTES			20%(Ethanol),pH4	60/105		
C2	VPS 9833			5%(Ethanol)	60/105		
C3	VPS 9833			10%(Ethanol)	60/105		
C4	VPS 9833			20%(Ethanol)	60/105		
D2	PTEO			5%(Ethanol), pH4	60/105		
D3	PTEO			10%(Ethanol), pH4	60/105		
D4	PTEO			20%(Ethanol), pH4	60/105		
E2	Dynasil A			5%(Ethanol), pH4	60/105		
E3	Dynasil A			10%(Ethanol), pH4	60/105		
E4	Dynasil A			20%(Ethanol), pH4	60/105		
E5	Dynasil A			50%+1%Essigsäure	60/105		
	<u>Remmers</u>						
F4	Silan			20%(Ethanol),pH4	60/105		
H4	Siloxan			20%(Ethanol),pH4	60/105		
	Siloxan-Emulsion						
	<u>Wacker</u>						
K1	WS60E (Emulsion)	25% (Wasser),pH4,Kat.2	60/105				
<u>K1</u>	WS60E (Emulsion)	25% (Wasser),pH4,Kat.2	23				
L1	SMK2100	100%(Wasser)	60/105				
<u>L1</u>	SMK2100	100%(Wasser)	23				
L6	SMK2100	10%Vol.(Wasser)	60/105				
<u>L6</u>	SMK2100	10%Vol.(Wasser)	23				
<u>L8</u>	SMK2100			100%	60/105		
	<u>Hasil/Masit</u>						
M6	Woodbliss	10%Vol.(Wasser)	60/105				
<u>M6</u>	Woodbliss	10%Vol.(Wasser)	60/105	nach Imprägnierung: tauchen in 5% Essigsäure (30min)			
M7	Woodbliss					10%Vol. (Wasser)	60/105
P6	HM1	5%Vol.(Wasser)	60/105			nach Imprägnierung:	
P6	HM1	10%Vol.(Wasser)	60/105			tauchen in 5% Essigsäure (1h)	
	Referenzen						
<u>R</u>	unbehandelt						
R	erhitzt						

Abkürzungen

Curing: 60/105..... 4h bei 60°C, anschließend 12h bei 105°C
23..... 24h bei Raumtemperatur (23°C)
Kat.2..... 20g/lC38+48g/lV32

Jahringdichte der verwendeten Proben: 8...12...15 je 20mm