

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Marko VAVKMAN

**SORPCIJSKE LASTNOSTI LESA ZAŠČITENEGA Z
BAKROVIMI PRIPRAVKI ALI TERMIČNO
MODIFIKACIJO V VAKUUMU**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2006

POPRAVKI:

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Marko VAVKMAN

**SORPCIJSKE LASTNOSTI LESA ZAŠČITENEGA Z BAKROVIMI
PRIPRAVKI ALI TERMIČNO MODIFIKACIJO V VAKUUMU**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**SORPTION PROPERTIES OF COPPER TREATED WOOD OR
THERMALLY MODIFIED WOOD IN VACUUM**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2006

Diplomsko delo je zaključek visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa Oddelka za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani, kjer so bili opravljeni poskusi in meritve.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja imenoval doc.dr. Miha HUMARJA in za recenzenta prof.dr. Željka GORIŠKA.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Marko VAVKMAN

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Vs
DK UDK 630*841
KG baker/amin/les/zaščita/modifikacija/sorpcija/desorpcija/vlažnost lesa
AV VAVKMAN, Marko
SA HUMAR, Miha (mentor)/GORIŠEK, Željko (recenzent)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2006
IN SORPCIJSKE LASTNOSTI LESA ZAŠČITENEGA Z BAKROVIMI PRIPRAVKI
ALI TERMIČNO MODIFIKACIJO V VAKUUMU
TD Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP XIV, 55 str., 18 pregl., 15 sl., 32 pril., 44 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Za določitev sorpcijskih lastnosti zaščitenega lesa smo izdelali vzorce iz smrekovine. Del vzorcev smo vakuumsko impregnirali s pripravki na osnovi bakrovega(II) sulfata in etanolamina (CuS, CuSEA, CuSEAQBOK) 2 različnih koncentracij, ostale pa termično modificirali pri 180 °C, 195 °C, 210 °C, 225 °C, 240 °C. Vse vzorce smo izpostavili 5 klimam z različno relativno zračno vlažnostjo (33 %, 44 %, 65 %, 88 %, 98-100 %) ter izračunali adsorpcijske in desorpcijske krivulje. Na povečano higroskopsnost vzorcev poleg bakrovega(II) sulfata in etanolamina dodatno vplivajo še ostale komponente: bor, kvartarna amonijeva spojina in oktanojska kislina. Pri vseh klimah izpostavitve imajo vsi termično modificirani vzorci nižje ravnovesne vlažnosti kot pa kontrolni in neobdelani vzorci. Ugotovili smo, da so pri termični modifikaciji sorpcijske lastnosti v tesni povezavi z izgubo mase. Višja kot je, večja je izguba mase; posledično je manjša tudi ravnovesna vlažnost vzorcev in s tem dovzetnost za higroskopičnost.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Vs
- DC UDC 630*841
- CX copper/amine/wood/preservation/modification/sorption/desorption/moisture content
- AU VAVKMAN, Marko
- AA HUMAR, Miha (supervisor)/GORIŠEK, Željko (co-advisor)
- PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science
and Technology
- PY 2006
- TI SORPTION PROPERTIES OF COPPER TREATED OR IN VACUUM
THERMALLY MODIFIED WOOD
- DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
- NO XIV, 55 p., 18 tab., 15 fig., 32 ann., 44 ref.
- LA sl
- AL sl/en
- AB To elucidate sorption properties of preserved wood, Norway spruce wood specimens were prepared. One half of the specimens was treated with copper(II) sulphate and ethanolamine based wood preservatives (CuS, CuSEA, CuSEAQBOK) of 2 different concentrations, and the other modified at 180 °C, 195 °C, 210 °C, 225 °C, 240 °C. All the specimens were exposed in chambers with different air humidity (33 %, 44 %, 65 %, 88 %, 98-100 %). Afterwards, adsorption and desorption curves were calculated. Results indicate that besides copper(II) sulphate and ethanolamine other components of preservative solution like boron, quaternary ammonium compound and octanoic acid, have influence on increased hygroscopic properties of impregnated wood. On the other, all thermally modified specimens exhibited lower equilibrium moisture in comparison to control unmodified wood. There is a significant correlation between sorption properties and mass losses caused by thermal treatment. Higher temperatures of modification result in higher mass losses, what is reflected in lower equilibrium moisture content and hygroscopic properties.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija	III
Key words documentation	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VIII
Kazalo slik	IX
Kazalo prilog	X
Okrajšave in simboli	XIV
1 UVOD	1
1.1 DELOVNA HIPOTEZA	2
1.2 NAMEN DELA	2
2 PREGLED LITERATURE	3
2.1 KEMIJSKA ZAŠČITA	3
2.1.1 Uporaba bakrovih pripravkov za zaščito lesa	5
2.1.1.1 Baker in zaščitna sredstva na osnovi bakrovih soli	5
2.1.1.2 Zaščitna sredstva na osnovi bakra in aminov	8
2.1.1.2.1 Vezava bakra v les z amini	8
2.1.1.2.2 Vezava bakra v les z alkil amonijevim kloridom (AAC)	10
2.2 MODIFIKACIJA LESA	11
2.2.1 Načini modifikacije lesa	12
2.2.2 Termična modifikacija lesa	13
2.2.2.1 Parametri termične modifikacije	14
2.2.2.1.1 Drevesna vrsta	14
2.2.2.1.2 Temperatura	14
2.2.2.1.3 Trajanje modifikacije	15
2.2.2.2 Lastnosti termično modificiranega lesa	16
2.2.2.2.1 Izguba mase	16
2.2.2.2.2 Dimenzijska stabilnost	17
2.2.2.2.3 Odpornost proti glivam in insektom	19
2.2.2.2.4 Mehanske lastnosti	20

2.2.2.2.5	Vrednost pH	20
2.2.2.2.6	Trdnost lepilnega spoja	21
2.2.2.2.7	Vnetljivost	21
2.2.2.2.8	Barvne spremembe	21
2.2.2.3	Uporaba termično modificiranega lesa	22
2.3	SORPCIJSKE LASTNOSTI LESNEGA TKIVA	23
2.3.1	Higroskopsnost, ravnovesna vlažnost in histereza lesnega tkiva	24
2.3.2	Kemijska zgradba celične stene	26
3	MATERIALI IN METODE	28
3.1	MATERIALI	28
3.1.1	Vzorci lesa	28
3.1.2	Priprava zaščitnih pripravkov	28
3.2	METODE	31
3.2.1	Impregnacija vzorcev	31
3.2.2	Termična modifikacija lesa v vakuumu	31
3.2.3	Vakuumska tlačna komora	32
3.2.4	Določanje izgube mase termično modificiranih vzorcev	33
3.2.5	Uravnovešanje pri petih različnih klimah	34
4	REZULTATI IN RAZPRAVA	35
4.1	MOKRI NAVZEM ZAŠČITNEGA SREDSTVA	35
4.2	IZGUBA MASE TERMIČNO MODIFICIRANIH VZORCEV	36
4.3	PRIMERJAVA VZORCEV	38
4.4	SORPCIJSKE LASTNOSTI Z BAKROVIM(II) SULFATOM IMPREGNIRANIH VZORCEV LESA	39
4.5	SORPCIJSKE LASTNOSTI Z BAKROVIM(II) SULFATOM IN ETANOLAMINOM IMPREGNIRANIH VZORCEV LESA	42
4.6	SORPCIJSKE LASTNOSTI Z BAKROVIM (II) SULFATOM, ETANOLAMINOM, QUATOM, BOROM IN OKTANOJSKO KISLINO IMPREGNIRANIH VZORCEV LESA	45
4.7	SORPCIJSKE LASTNOSTI TERMIČNO MODIFICIRANIH VZORCEV	48

4.8	SORPCIJSKE LASTNOSTI VZORCEV V ODVISTNOSTI OD SPREMEMBE MASE OPAŽENE PRI TERMIČNI MODIFIKACIJI	50
4.8.1	Lastnosti vzorcev pri postopku adsorpcije	50
4.8.2	Lastnosti vzorcev pri postopku desorpcije	51
5	SKLEPI	52
6	POVZETEK	54
7	VIRI	55
	PRILOGE	
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Rezultati izpiranja bakra iz lesa impregniranega z različnimi zaščitnimi pripravki.	11
Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa (SIST EN 335-1).	20
Preglednica 3: Sestavine zaščitnih pripravkov.	29
Preglednica 4: Sestava bakrovih zaščitnih pripravkov ($c_{Cu} = 1 \%$).	30
Preglednica 5: Sestava bakrovih zaščitnih pripravkov ($c_{Cu} = 0,25 \%$).	30
Preglednica 6: Tehnični podatki in karakteristike vakuumске tlačne komore.	33
Preglednica 7: Raztopine različnih soli za doseganje posamezne relat. zračne vlažnosti.	34
Preglednica 8: Povprečni mokri navzem pri vzorcih vakumsko impregniranih z bakrovimi pripravki ($c_{Cu} = 1 \%$).	35
Preglednica 9: Povprečni mokri navzem pri vzorcih vakumsko impregniranih z bakrovimi pripravki ($c_{Cu} = 0,25 \%$).	35
Preglednica 10: Povprečna izguba mase smrekovine pri termični modifikaciji v odvisnosti od temperature.	36
Preglednica 11: Izgled vzorcev po impregnaciji in termični modifikaciji.	38
Preglednica 12: Ravnovesne vlažnosti vzorcev prepojenih s pripravkom CuS ($c_{Cu} = 1 \%$) in kontrolnih vzorcev lesa.	39
Preglednica 13: Ravnovesne vlažnosti vzorcev prepojenih s pripravkom CuS ($c_{Cu} = 0,25 \%$) in kontrolnih vzorcev.	41
Preglednica 14: Ravnovesne vlažnosti vzorcev prepojenih s pripravkom CuSEA ($c_{Cu} = 1 \%$) in kontrolnih vzorcev.	42
Preglednica 15: Ravnovesne vlažnosti vzorcev prepojenih s pripravkom CuSEA ($c_{Cu} = 0,25 \%$) in kontrolnih vzorcev.	44
Preglednica 16: Ravnovesne vlažnosti vzorcev prepojenih s pripravkom CuSEAQBOK ($c_{Cu} = 1 \%$) in kontrolnih vzorcev.	45
Preglednica 17: Ravnovesne vlažnosti vzorcev prepojenih s pripravkom CuSEAQBOK ($c_{Cu} = 0,25 \%$) in kontrolnih vzorcev.	47
Preglednica 18: Ravnovesne vlažnosti termično modificiranih vzorcev in kontrolnih vzorcev v odvisnosti od relativne zračne vlažnosti.	48

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Odvisnost izgube mase od časa modifikacije pri temperaturi 165 °C .	16
Slika 2: Odvisnost izgube mase od tlaka pri termični modifikaciji.	17
Slika 3: Relativni energijski nivoji za vodno paro, aktivirane molekule in vezano vodo.	23
Slika 4: Sorpcijske izoterme za primarno desorpcijo, adsorpcijo in sekundarno desorpcijo.	26
Slika 5: Vzorci lesa.	28
Slika 6: Grafični prikaz povprečne izgube mase vzorcev smrekovine pri termični modifikaciji.	36
Slika 7: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti vzorcev impregniranih s pripravkom CuS ($c_{Cu} = 1 \%$) in kontrolnih ne impregniranih vzorcev.	40
Slika 8: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti vzorcev impregniranih s pripravkom CuS ($c_{Cu} = 0,25 \%$) in kontrolnih ne impregniranih vzorcev.	41
Slika 9: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti vzorcev impregniranih s pripravkom CuSEA ($c_{Cu} = 1 \%$) in kontrolnih ne impregniranih vzorcev.	43
Slika 10: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti vzorcev impregniranih s pripravkom CuSEA ($c_{Cu} = 0,25 \%$) in kontrolnih ne impregniranih vzorcev.	44
Slika 11: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti vzorcev impregniranih s pripravkom CuSEAQBOK ($c_{Cu} = 1 \%$) in kontrolnih ne impregniranih vzorcev.	46
Slika 12: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti vzorcev impregniranih s pripravkom CuSEAQBOK ($c_{Cu} = 0,25 \%$) in kontrolnih ne impregniranih vzorcev.	47
Slika 13: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti termično modificiranih vzorcev pri različnih temperaturah in kontrolnih ne modificiranih vzorcev.	49
Slika 14: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku termične modifikacije.	50
Slika 15: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku termične modifikacije.	51

KAZALO PRILOG

- Priloga A: Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi s 33 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije.
- Priloga A1: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi s 33 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.
- Priloga B: Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi s 44 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije.
- Priloga B1: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi s 44 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.
- Priloga C: Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi s 65 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije.
- Priloga C1: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi s 65 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.
- Priloga D: Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi z 88% relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije.
- Priloga D1: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.

- Priloga E: Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije.
- Priloga E1: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.
- Priloga F: Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi s 33 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije.
- Priloga F1: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi s 33 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.
- Priloga G: Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi s 44 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije.
- Priloga G1: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi s 44 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.
- Priloga H: Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi s 65 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije.
- Priloga H1: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi s 65 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.
- Priloga I: Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije.

- Priloga I1: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.
- Priloga J: Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije.
- Priloga J1: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.
- Priloga K: Posamezne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in posamezne vrednosti ravnovesnih vlažnosti pri klimah s (33, 44, 65, 88, 98-100 %) relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije.
- Priloga K1: Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi s 33 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.
- Priloga K2: Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi s 44 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.
- Priloga K3: Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi s 65 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.
- Priloga K4: Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.
- Priloga K5: Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.

- Priloga L: Posamezne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in posamezne vrednosti ravnovesnih vlažnosti pri klimah s (33, 44, 65, 88, 98-100 %) relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije.
- Priloga L1: Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi s 33 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.
- Priloga L2: Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi s 44 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.
- Priloga L3: Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi s 65 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.
- Priloga L4: Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.
- Priloga L5: Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Simbol	Opis	Enota
ASE	protikrčitvena učinkovitost	%
MEE	spodobnost preprečevanja navlaževanja	%
CuS	pripravki na osnovi bakrovega(II) sulfata	
CuSEA	pripravki na osnovi bakrovega(II) sulfata + etanolamina	
CuSEAQBOK	pripravki na osnovi bakrovega(II) sulfata + etanolamina + quata + bora + oktanojske kisline	
QUAT	kvartarna amonijeva spojina	
1; 0,25	koncentracija bakra v pripravku	%
φ	relativna zračna vlažnost	%
u_r	ravnovesna lesna vlažnost	%
Δm	sprememba – izguba mase	g
SIST EN	slovenski standard	
σ	standardni odklon	%

1 UVOD

Les je kot vsi drugi naravni materiali podvržen biotskim in abiotskim dejavnikom razkroja. Da zagotovimo zadostno življenjsko dobo lesa, ga moramo zaščititi. Velikokrat zadostuje že konstrukcijska zaščita, s katero dosežemo, da les ni izpostavljen direktnemu močenju in sončni pripeki. Dolgotrajno uporabo izdelkov lahko dosežemo z uporabo drevesnih vrst, ki imajo visoko naravno odpornost.

Naravna odpornost in zaščita velikokrat ne zadostuje, zato uporabljamo biocide. Uporaba biocidnih sredstev podaljša življenjsko dobo lesa za nekajkratno vrednost naravne trajnosti. Tako na primer drogovom za daljnovode s primernim postopkom zaščite zagotovimo življenjsko dobo od 45 do 60 let, medtem ko bi bila njihova naravna trajnost le 6 do 12 let. Žal klasična zaščitna sredstva predstavljajo nevarnost za ljudi in okolje, med impregnacijo, med uporabo in po koncu življenjske dobe.

Vodotopne organske soli so omogočile razvoj industrijske zaščite. Rastopina živosrebrovega klorida je bila med prvimi razvitimi pripravki za zaščito lesa, kmalu zatem je Boucherie patentiral metodo, s katero je vodo v sveži beljavi lesa nadomestil z vodno rastopino bakrovega(II) sulfata (Humar, 2002). Velika slabost tega zaščitnega sredstva je bila slaba fiksacija v les in s tem povezana velika izpirljivost bakra iz lesa. Izpiranje je bilo rešeno z uporabo kromovih(VI) spojin, ki so izboljšale vezavo bakra v les. Zaradi rakotvornosti bakrovih spojin ga je nadomestil etanolamin.

Zaradi varovanja okolja in ljudi, so pri nas in v večini evropskih držav že prepovedali uporabo nekaterih klasičnih biocidov kot so: Lindan, pentaklorfenol, arzenove spojine, organokositrove spojine... Za zaščito lesa so uvedli nove aktivne komponente in tako zmanjšali nezaželen vpliv na okolje. Problem pa še vedno predstavlja odslužen pred desetletji zaščiten les, ki vsebuje težke kovine (baker, živo srebro, krom, kositer, svinec...) in arzen (Rep in Pohleven, 2002).

Danes skrb za okolje pridobiva na pomenu. Zato se uveljavljajo postopki zaščite lesa s čim manjšim tveganjem za naravo in ljudi. Mednje spada modifikacija lesa. Postopek temelji

na spremembi kemične strukture celične stene. S tem se izboljšajo lastnosti hitrorastočih ter slabše odpornih drevesnih vrst. Celuloza, hemiceluloza in lignin, določajo biološke, fizikalne in kemijske lastnosti lesa. Za spremembo strukture naštetih polimerov lahko uporabimo povišano temperaturo v odsotnosti kisika, kemične reagente ali encime.

Pri termični modifikaciji dosežemo spremembo strukture lesnih polimerov, poveča se trajnost in dimenzijska stabilnost, poslabšajo pa se mehanske lastnosti. Lastnosti se lahko uravnavajo s spreminjanjem parametrov (najvišja temperatura modifikacije in čas izpostavitve najvišji temperaturi) med termično modifikacijo. Višja kot je temperatura, večja je trajnost in slabše so mehanske lastnosti ter obratno. Obstaja tudi jasna povezava med izgubo mase in želenimi lastnostmi termično modificiranega lesa (Rep in Pohleven, 2002).

1.1 DELOVNA HIPOTEZA

Predvidevamo, da se bodo vzorci zaščiteni s pripravki na osnovi bakra in etanolamina bolj navlažili in se počasneje sušili, kot kontrolni-neobdelani vzorci.

Vzorci impregnirani s pripravki višjih koncentracij, bodo bolj vlažni, kot tisti prepojeni z raztopinami nižjih koncentracij.

Predpostavljamo, da bodo imeli termično modificirani vzorci nižje ravnovesne vlažnosti kot kontrolni vzorci.

Pričakujemo, da bodo vzorci modificirani pri višjih temperaturah adsorbirali manj vode, kot tisti, ki smo jih modificirali pri nižjih temperaturah.

Predvidevamo, da so sorpcijske lastnosti povezane z izgubo mase po termični modifikaciji.

1.2 NAMEN DELA

Namen dela je ugotoviti sorpcijske lastnosti lesa zaščitenega z bakrovimi pripravki ter termično modificiranega lesa.

2 PREGLED LITERATURE

2.1 KEMIJSKA ZAŠČITA

Les je naraven material, ki je ves čas izpostavljen različnim biotičnim in abiotičnim dejavnikom razkroja. Med biotične dejavnike prištevamo bakterije, glive in insekte. Abiotični so dejavniki nežive narave, med katere prištevamo vremenske vplive, mehanske sile, ogenj. Slednji je najpomembnejši saj predstavljajo požari velike količine uničenega in neuporabnega lesa. Glavni biotični vzrok za razvrednotenje lesa pa so glive. V naravi je ta proces potreben, za gospodarsko uporabo pa je ta proces prehiter in nezaželen, zato ga želimo upočasniti. V Slovenji prevladujejo neodporne drevesne vrste (smreka, jelka in bukev), zato lahko trajnost tega lesa najbolj učinkovito podaljšamo s kemično zaščito. Zaradi dejstva, da kemična zaščitna sredstva škodljivo vplivajo na okolje in človeka imajo nekemični ukrepi prednost pred kemičnimi. Kemijske zaščite se poslužujemo le tam, kjer so izrabljeni vsi drugi načini zaščite.

S stališča napadenosti lesa s škodljivci delimo kemično zaščito na:

- preventivno kemično zaščito lesa (v les vnašamo zaščitna sredstva, ko ta še ni v uporabi in poškodovan),
- naknadno kemično zaščito lesa (ko želimo poprej impregniranemu lesu ali neimpregniranemu lesu podaljšati trajnost,
- represivno kemično zaščito lesa (zaščito lesa izvajamo, ko je les že napaden z lesnimi škodljivci.

Les so pred biološkim razkrojem premazovali s čebeljim voskom, rastlinskimi sokovi in jajčnimi beljaki. Stare civilizacije so les namakale v morski ali osoljeni vodi in obžigali lesne površine. Prvi izsledki uporabe bakra in njihova uporaba v zaščiti lesa, izhaja iz Cipra, kjer so Rimljani v rudnikih bakra impregnirali podporne tramove z elementarnim bakrom.

O pravi zaščiti lesa lahko govorimo šele v 19. stoletju, ko se prične obdobje intenzivne komercialne uporabe vodotopnih anorganskih soli. Leta 1832 je Kyan uvedel zelo strupen postopek potapljanja lesa v raztopino živosrebrega klorida.

Nekaj let zatem (1838), je Boucherie patentiral metodo, pri kateri so vodo v sveže posekanem lesu nadomestili z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata. Pomanjkljivost bakrovega(II) sulfata je slaba fiksacija v les in s tem povezana velika izpirljivost iz lesa.

Veliko prelomnico v razvoju postopkov anorganskih zaščitnih sredstev za les predstavlja Bruningovo odkritje iz leta 1913. Ugotovil je, da se normalno topne bakrove spojine z dodajanjem kromovih spojin vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Les zaščiten s tem pripravkom, pa ni bil najbolj odporen na napad insektov, predvsem termitov. Leta 1933 je indijski raziskovalec Sonti Kamesan odkril, da krom ne izboljša samo fiksacije bakra v les ampak tudi arzena. To zaščitno sredstvo je poimenoval Ascu, po glavni sestavinah, bakrovem(II) sulfatu in arzenovem(V) oksidu. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je to zmes kasneje poimenovalo CCA. Arzen v tem pripravku ne igra le vloge insekticida, temveč tudi sekundarnega biocida proti mnogim, na baker tolerantnim organizmom, kot so glive iz rodu *Poria*. Les po impregnaciji s CCA solmi postane temno zelene barve. CCA soli zaščitijo les pred vsemi pomembnimi biološkimi škodljivci. Zaradi strupenosti arzena so ga zamenjali z borom in ta pripravek poimenovali CCB. V praksi se je pokazalo, da so CCB soli posebno primerne za iglavce, kjer je mogoče doseči dobro penetracijo bora v les zaradi podaljšane difuzije borovih spojin. Življenjska doba s CCA in CCB zaščitenega lesa v stiku z zemljo je med 30 in 50 let, odvisno od talnih pogojev ter načina in kvalitete zaščite. V zadnjih letih so pripravki CCB postali neučinkoviti na baker tolerantne seve lesnih gliv, saj se trohnenje pojavlja tudi na pripravkih s CCB zaščitenem lesu. Takšne izolate gliv je mogoče uporabiti za razstrupljanje odpadnega zaščitnega lesa, ki ga po preteku življenjske dobe uvrščamo med posebne odpadke. Ena od možnosti za varno razstrupljanje zaščitenega odsluženega lesa je z uporabo tolerantnih sevov lesnih gliv.

Danes se v zaščiti lesa uveljavlja kombinacija različnih materialov in postopkov. Uporabo le teh pa pogojujejo ekonomične in ekološke zahteve. Če je le mogoče, se pri zaščiti lesa izogibamo uporabi kemijskih biocidov. Ekološka osveščenost je že v preteklosti narekovala razvoj novih postopkov in okolju neškodljivih biocidov brez vsebnosti težkih in

strupenih kovin, ter topil. Novi zaščitni pripravki naj bi delovali čimbolj selektivno na škodljivce, hkrati pa bi bili biološko razgradljivi. Dandanes se že uporabljajo metode zaščite lesa, kjer se ne uporabljajo biocidi.

Ena od takšnih metod je termična modifikacija lesa. Kljub temu da ne uporabljamo biocidov, metodo uvrščamo med postopke zaščite lesa. Na trgu je prisotna že nekaj let, žal pa zaenkrat večji razmah preprečuje relativno visoka cena. Zato bo naslednja generacija zaščitnih sredstev po vsej verjetnosti še vedno vsebovala bakrove spojine.

Na področju zaščite lesa se je v zadnjih letih zgodilo več sprememb kot v zadnjih dvestotih letih, predvsem na okoljski ozaveščenosti. Na trgu se že pojavljajo tudi prvi organski pripravki, za zaščito lesa v tretjem in četrtem razredu izpostavitve. Ena izmed najbolj obetavnih sestavin je Bethogard (oxathazin in bethoxazin). Ta biocid odlično zaščiti les tako pred glivami bele in rjave trohnobe, kot tudi pred glivami mehke trohnobe (Forster in sod., 2002).

2.1.1 Uporaba bakrovih pripravkov za zaščito lesa

2.1.1.1 Baker in zaščitna sredstva na osnovi bakrovih soli

Baker je eden izmed sedmih pglavitnih elementov, ki so nujno potrebni za pravilno delovanje rastlinskih in glivnih celic (Pohleven in sod., 1994). Zelo je pomemben za delovanje metabolnih procesov gliv. Poznanih je vsaj trideset encimov v katerih nastopa. Veliko bakrovih spojin je zaradi svoje dobre topnosti lahko dostopnih biološkim organizmom. Fungicidno delovanje bakrovih spojin je, v primerjavi z delovanjem organskih fungicidov, zelo nespecifično. Kljub dolgotrajni in množični uporabi bakrovih biocidov njihovo delovanje na glive še ni v celoti pojasnjeno (Richardson, 1997). Znano pa je, da mora biti baker v obliki ionov raztopljen v vodnem okolju in le tak lahko fungicidno učinkuje. Še neraztopljene spojine bakra pa delujejo kot zaloga (vir), iz katere se po potrebi sprošča baker v biološko učinkovito obliko. Višje koncentracije bakra pa delujejo fungicidno na glive, alge in bakterije (Richardson, 1997).

Bakrovi pripravki se že več kot 200 let uporabljajo za zaščito lesa. Letno se v svetu v ta namen porabi več kot 100.000 ton bakrovih pripravkov, količina pa še vedno narašča (Hughes, 1999; Preston, 2000).

Razlogi za naraščanje uporabe bakrovih pripravkov:

- že v relativno nizkih koncentracijah baker učinkovito zavira rast gliv, bakterij in alg, na višje rastline pa pri nizkih koncentracijah bistveno ne vpliva, ampak je nujno potreben za njihov pravilni razvoj (Gupta, 1979);
- zaščitna sredstva na osnovi bakra so relativno poceni in razmeroma varna v primerjavi z ostalimi zaščitnimi pripravki (Richardson, 1997);
- zaradi strupenosti ali njihove okoljske neprimernosti velja prepoved oziroma strožji nadzor nad nekaterimi klasičnimi zaščitnimi sredstvi za les (pentaklorofenol, DDT, Lindan, kreozotno olje, organokositrovi pripravki) (Pohleven, 1998);
- hiter razvoj dežel tretjega sveta in s tem povezana večja poraba zaščitenega lesa (Richardson, 1997).

Les zaščiten z bakrovimi pripravki pa danes vedno bolj ogrožajo na baker prilagojeni sevi gliv (Zabel, 1954; Woodward in De Groot, 1999). Ta problem je pereč v Zahodni Evropi, ker tolerantne glive ogrožajo zaščiten les v uporabi, to je les ki ima najvišjo uporabno in s tem povezano ekonomsko vrednost.

Za zaščito lesa se danes uporabljajo naslednje bakrove spojine:

- bakrov(II) sulfat
- mešanice različnih bakrovih soli z anorganskimi spojinami (B, F, Cr, P)
- bakrov kompleks (CuHDO)
- bakrov naftenat

Bakrov sulfat ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$):

Kristalna oblika bakrovega sulfata je modre barve. Uporablja se kot samostojen fungicid ali pa v kombinaciji z drugimi solmi. Iz lesa se izpira in deluje nekoliko korozivno.

Na primeru podgan je ugotovljeno, da zaužite doze (LD_{50}) do 500 mg/kg telesne teže povzročijo hujšanje, zaužita doza do 960 mg/kg pa že povzročijo resne okvare notranjih organov (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992). Baker vpliva na okvaro encimatskih procesov gliv. Nekatere glive predvsem iz rodu *Poria* pa so postale nanj odporne.

Mešanice bakrovih soli, bora in kroma:

Anorganske soli se redko uporabljajo samostojno, večinoma jih med seboj mešamo, da zaščitni pripravek doseže optimalne lastnosti (Unger in sod., 2001). Poznamo različne kombinacije: baker–krom (CC), baker–krom–flor (CCF), baker–flour–arzen (CFA), baker–krom–fosfor (CCP), baker–krom–arzen (CCA), baker–krom–bor (CCB), baker–krom–flour–bor (CCPB). Sredstva na osnovi kroma služijo za fiksiranje biocidnih komponent v les. Šestvalentni krom je zelo strupen in kancerogen. V stiku z lesom se ioni hitro reducirajo v manj toksično trivalentno obliko. Zaradi dobre vezave, uporaba zaščitnega lesa praktično ne predstavlja okoljskega problema. Vendar pri mikrobiološki razgradnji lesa lahko krom zopet preide v šestvalentno obliko (Pohleven in Petrič, 1992; Zabel in Morell, 1992; Eaton in Hale, 1993). Zaradi rakotvornosti so uporabo kromovih spojin za zaščito lesa močno omejili, na Danskem celo prepovedali. Pričakujemo, da bo tudi v drugih državah EU uporaba teh pripravkov strožje regulirana (Pohleven, 1998).

Bakrov kompleks (Cu–HDO):

Kompleks Cu-HDO so razvili pri Dr. Wolmanu že pred nekaj desetletji. Aktivne sestavine zaščitnega sistema so bakrov oksid (CuO) 61,5 %, borova kislina (H_3BO_3) 24,5 % in Cu-14 %. Uvrščamo ga med fungicide in insekticide. Kromovi ioni, kot sredstvo za fiksacijo bakra niso potrebni, ker se sredstvo veže na les zaradi spremembe vrednosti pH impregniranega lesa. Cenovno je ta pripravek povsem primerljiv s klasičnimi pripravki in predstavlja alternativo klasičnim zaščitnim sredstvom na osnovi baker–krom (Unger in sod., 2001; Lebow, 2004).

Bakrov naftenat: manj toksičen zaščitni pripravek, spada med kovinske karboksilate in je zelo dober fungicid z neizrazito insekticidnostjo, deluje vodo-odbojno. Nekatere glive so nanj odporne, predvsem glive iz rodu *Antrodia*. Les se po impregniranju z bakrovim naftenatom obarva modro zeleno z voščenim vtisom. Slednje je lahko moteče pri kasnejši

površinski obdelavi zaščitenega lesa in se ne ujema z nekaterimi površinskimi premazi (Pohleven in Petrič, 1992). V novejšem času doživlja preporod zaradi poostrenih okoljskih in zdravstvenih standardov, saj je okolju in ljudem manj nevarna aktivna nekovina. Kovinski karboksilati so za sesalce malo toksični (LD_{50} nad 6000 mg/kg telesne teže osebk) (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992). Kot takšen postaja ponovno zanimiv tudi za zaščito lesenih gradbenih konstrukcij v stiku z zemljo (trajnost nad 40 let). Uporabljajo se tudi za zaščito lesa proti termitom. Z dodatnimi vezivi in voski je bakrov naftenat dobro odporen na izpiranje iz lesa.

Največja slabost naftenatov je dejstvo, da obarvajo les, ne delujejo insekticidno ter da za topilo uporabljamo lak bencin. Nadomestil jih je okolju prijaznejši kompleks poimenovan Cu-HDO. Ta kompleks je topen v bazičnem, ko pa ga vnesemo v les, zaradi velike puferske kapacitete lesa, izpade in se iz lesa ne izpira več. Ta zaščitni pripravek je ena glavnih alternativ kromovim spojinam v bakrovih zaščitnih pripravkih.

2.1.1.2 Zaščitna sredstva na osnovi bakra in aminov

2.1.1.2.1 Vezava bakra v les z amini

Baker najpogosteje uporabljamo v obliki bakrovega(II) sulfata ali bakrovega(II) oksida. Obe obliki se zelo slabo vežeta na komponente lesa. Baker z lesom ne reagira, ampak se nanj le adsorbira, zato se iz njega izpira. Zaradi te lastnosti potekajo intenzivne raziskave, kako izboljšati vezavo bakra v les, ne da bi se s tem posledično zmanjšali okoljsko primernost pripravka in zaščitenega lesa. (Häger in sod., 2001). Slednji se zaradi neprijetnega vonja, draženja sluznice in oči, ter spremenjenega videza lesa po obdelavi niso uveljavili. Za izboljšanje vezave se danes namesto kroma že dodajajo amini (Hughes, 1999), ki omogočajo, da prihaja do reakcij med bakrovimi ioni in hidroksoilnimi skupinami komponent lesa.

Slaba stran zaščitnih sredstev z amini je v tem, ker z njimi v les vnašamo dušik, ki lahko stimulira rast gliv. Glive potrebujejo dušik za sintezo proteinov, sekundarnih metabolitov in hitina. Dušika je v zračno suhem lesu relativno malo, med 0,03 in 0,1 %, vendar močno pospešuje delovanje gliv razkrojevalk. (Fengel in Wegener, 1989).

V primerjavi z baker - kromovimi pripravki, je zelo malo znanega o vezavi in reakciji amina, bakra in lesa. Kemijsko so amini derivati amoniaka in nastanejo z zamenjavo enega ali več vodikovih atomov z organskimi radikali. Ker so zaščitna sredstva za les z bakrom in amini razmeroma nova, so proučevanja njihovih lastnosti po impregniranju osredotočena predvsem na fiksacijo, ne pa na fungicidne lastnosti (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992; Jiang in Ruddick, 1999).

Amini naj bi iz lesa izparevali, pri čemer bi se v lesu tvorile slabo topne bakrove spojine. Zadnje ugotovitve kažejo, da omenjena sredstva z lesom tudi reagirajo. Zelo pomembno je poznavanje lastnosti bakra(II) in etanolamina, ki se že uporabljajo v nekaterih zaščitnih sredstvih. Večina bakra naj bi se pri tem sistemu vezala na lignin, nekaj pa bi ga reagiralo z ekstraktivi ter hemicelulozami, najmanj pa s celulozo (Humar in sod., 2003).

Tudi pH raztopine ima pomembno vlogo tudi pri vezavi bakrovih zaščitnih pripravkov na osnovi aminov. Od vrednosti pH pripravka je odvisna hitrost reakcije med karboksilnimi skupinami lesa in aminskim kompleksom bakra. Absorbicija bakra je pri višjih vrednostih pH pripravka večja kot pri nižjih, saj se pri višjih vrednostih enakomerneje porazdeli po celični steni (Cooper, 1998, Zhang in Kadem, 2000).

Danes je na trgu vrsta zaščitnih sredstev, ki vsebujejo baker, v katerih so amoniak zamenjali z drugimi amini in spojinami. Najpogosteje se uporabljajo: etanolamin, trietanolamin, metilamin (Zhang in Kadem, 2000).

Etanolamin (C_2H_7NO), se najpogosteje uporablja, kot fiksativ. Je brezbarvna, zelo bazična in izredno viskozna tekočina ($\rho_{EA}=1,016$ kg/l). Občutljiv je na vlago in se zelo dobro meša z vodo. Spada med alifatske amine in je derivat maščob, katerih alkilne skupine so linearne verige. O kancerogenosti etanolamina ni podatkov, vendar spada med zdravju škodljive biocide (LD_{50} 1720 mg/kg) (Allen in sod., 1992; Lewis, 1992).

2.1.1.2.2 Vezava bakra v les z alkil amonijevim kloridom (AAC)

Fungicidno delovanje alkilamonijevih spojin (AAC) je znano že od leta 1965, vendar se zaradi cenejših in učinkovitejših anorganskih zaščitnih sredstev uporaba AAC ni uveljavila.

AAC spojine delimo v dve skupini. V prvo spadajo primarni, sekundarni in terciarni amini, v drugo pa kvartarne amonijeve spojine (quat) katerih soli poleg zaščite nudijo tudi fiksacijo kovinskih soli v les. Zaradi prepovedi uporabe kromovih soli za zaščito lesa so AAC soli začeli dodajati vodotopnim bakrovim pripravkom. Bakrove spojine (bakrov karbonat ali bakrov hidroksid) reagirajo z AAC spojinami in se na tak način vežejo v les. Ta kombinacija se večinoma uporablja za zaščito konstrukcijskega lesa (ostrešje, drogovi, ograje). AAC spojine se dandanes veliko uporabljajo za zaščito lesa, ker imajo širok spekter delovanja (fungicid, baktericid, termiticid, algicid), poleg tega jih lahko kombiniramo z anorganskimi aktivnimi komponentami. Še posebej je pomembno, da so nizko toksični za sesalce.

Kvartarne amonijeve spojine reagirajo tako s celulozo kot tudi z ligninom. Reakcija med quat-om in celulozo temelji na ionski izmenjavi. Kationski del reagira s celuloznimi hidroksilnimi skupinami, anionski pa s prostim vodikom, nastalim ob reakciji kationa. Quat, kot samostojna substanco odlikuje dobra topnost v vodi in organskih topilih (Preston in Jin, 1991).

Sundman je leta 1984 opravil študijo izpiranja na lesu, impregniranim s pripravkom bakra in quat-a, ter ga primerjal še z nekaterimi ostalimi pripravki (CCA, baker-amoniak in bakrov sulfat). Pred izpiranjem je zaščitno sredstvo v lesu dva tedna fiksiral. Nato je delce lesnega prahu 24 ur izpiral v destilirani vodi. Rezultati študije izpiranja bakra iz lesa so bili naslednji in so prikazani v preglednici 1.

Preglednica 1: Rezultati izpiranja bakra iz lesa impregniranega z različnimi zaščitnimi pripravki (Hughes, 1999).

zaščitni pripravek	delež izpranega bakra (%)
baker - quat	8
CCA	11
baker - amoniak	13
bakrov(II) sulfat	42

Najpogosteje se kot zaščitno sredstvo uporablja alkalni bakrov quat (ACQ), kot kombinacija bakrovega oksida (67 %) in kvartarnih amonijevih spojin (33 %). ACQ naj bi bil novejša alternativa CCA. Barvni odtenek lesa zaščitenega z ACQ sistemom, je od temno zelene do svetlo rjave barve, odvisno od tipa soli. Tudi vonj je odvisen od tipa soli, ki ga ACQ sistem vsebuje in je komajda zaznaven. Predpisan navzem zaščitnega sredstva nad zemljo znaša $4,0 \text{ kg/m}^3$ in v stiku z zemljo $6,4 \text{ kg/m}^3$ (Lebow, 2004).

2.2 MODIFIKACIJA LESA

Ideja modifikacije lesa se je pojavila kot alternativna možnost izboljšanja naravne odpornosti lesa, večji uporabnosti in v iskanju novih, okolju prijaznejših sredstev in postopkov zaščite lesa, ki bi uspešno nadomestili dosedanja kemična zaščitna sredstva.

Les lahko modificiramo z različnimi postopki, ki jim je skupno, da se lesni masi med postopkom modifikacije spremeni kemična struktura osnovnih gradnikov celične stene. S spremembo strukture na molekularnem nivoju spremenimo lastnosti lesa. Les modificiramo v želji, da mu izboljšamo dimenzijsko in UV stabilnost in povečamo odpornost lesa proti biološkim škodljivcem (Teischinger in Stingl, 2002).

2.2.1 Načini modifikacije lesa

Glede na postopek spremembe strukture lesnih polimerov, obstajajo trije glavni načini modifikacije lesa:

- termična modifikacija lesa
- kemična modifikacija lesa
- encimska modifikacija lesa
- mehanska modifikacija lesa

Termična modifikacija lesa

S segrevanjem lesa v odsotnosti kisika spremenimo osnovno molekularno strukturo lesa. Pri tem pride do delne depolimerizacije polimerov v celični steni in do preoblikovanja polimerov. Produkt je odpornejši in dimenzijsko stabilnejši les, vendar mehansko oslabljen (Rep in Pohleven, 2002).

Kemična modifikacija lesa

Je način modifikacije lesa, kjer poteče reakcija med kemičnim reagentom in komponentami lesnih polimerov. Pri tem pride do spremembe le-teh. Najbolj običajni reakciji sta estrenje in etrenje hidroksilnih skupin. Med reagentom in lesnimi polimeri nastanejo kovalentne vezi. Lastnosti kemično modificiranega lesa so odvisne od reagenta in od stopnje modifikacije (Rep in Pohleven, 2002).

Encimska modifikacija lesa

Modifikacija lesa z encimi je zaenkrat najmanj raziskano področje. Način spremembe osnovne molekularne strukture lesa lahko poteka s pomočjo encimov. Encim lakaza spremeni strukturo lignina in s povečevanjem števila reaktivnih mest ugodno vpliva na

lastnosti pri vročem lepljenju lesnih vlaken. Tako nastane spremenjena molekulska struktura celične stene (Rep in Pohleven, 2002).

2.2.2 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA

Ideja termične modifikacije za zaščito lesa ni nova, saj so jo predlagali strokovnjaki že v prejšnjem stoletju. V ZDA in nekaterih evropskih državah kot so Francija, Nemčija, Finska so razviti različni postopki termične modifikacije. Zaradi visokih temperatur prihaja do delnega cepitev vezi v molekulah hemiceloze, ter delno tudi lignina. Zaradi višjih temperatur prihaja do delnega razkroja, pri katerem nastajajo stranski produkti, kot so očetna kislina, furfural, voda, ogljikov dioksid in metanol. Pri termični modifikaciji lesa pride do zmanjšanja hidroksilnih skupin in delne cepitve polimernih verig in tudi do nastanka novih vezi. Z zmanjševanjem števila prostih hidroksilnih skupin pride do zmanjšanja higroskopnosti. Rezultat je torej manj higroskopen in s tem dimenzijsko stabilnejši les, s povečano biološko odpornostjo proti glivam in insektom (Patzelt in sod., 2002).

Različni postopki termične modifikacije so bili razviti z namenom, da se izboljša odpornost na razkroj gliv in dimenzijska stabilnost lesa. Na splošno modifikacija lesa poteka pri maksimalnih temperaturah med 160 in 260 °C. Prisotnost kisika pri tej temperaturi bi pomenila močno degradacijo in s tem bistveno poslabšanje mehanskih lastnosti lesa. Zato poteka termična modifikacija lesa v komori brez prisotnosti kisika. Različni postopki termične modifikacije se ločijo predvsem po zagotavljanju odsotnosti kisika (Rapp in Sailer, 2001; Militz, 2002).

Poznani so postopki termične modifikacije z:

- dušikom (Vernois, 2001).
- vodno paro (Jamsa in Viitainiemi, 2001).
- vročim oljem (Rapp in Sailer, 2001).
- v vakuumu (Rep in sodelavci, 2004).

2.2.2.1 Parametri termične modifikacije

2.2.2.1.1 Drevesna vrsta

Najpogostejše uporabljene drevesne vrste za termično modifikacijo so smreka, bor, jelka, breza. Modificirajo pa tudi druge drevesne vrste, največkrat uporabljajo tiste, ki so manj naravno odporne. Proces termične modifikacije je za vsako drevesno vrsto specifičen. Končni rezultat modifikacije je drugačen, glede na kemično sestavo in celično strukturo. Za iglavce se ponavadi uporablja strožje režime kot pa za listavce, zaradi drugačnega namena uporabe. Les iglavcev se ponavadi uporablja za konstrukcije, kjer je potrebna zaščita pred vlago in škodljivci. Listavce se pogosteje vgrajuje v notranje prostore, poleg tega so večinoma naravno odpornejši ter jih velikokrat modificiramo le zaradi estetskih razlogov (Syrjanen,2001).

Pri termični modifikaciji moramo biti pozorni na ustrezno kvaliteto lesa. Probleme pri modifikaciji lahko predstavljajo pokajoče in izpadle grče. Razkrojen in okužen les lahko povzroči dodatne, nezaželene barvne spremembe lesa.

Velik vpliv na modifikacijo ima orientacija žaganic. Klasičen tangencialen rez lahko, posebno pri iglavcih, povzroči luščenje posameznih branik, če le-te potekajo horizontalno na površino žaganice. Najbolje je, da letnice ležijo pod kotom 45 °. Pri tem so deformacije manjše, trdnost površine je večja in tudi splošni izgled površine je lepši in prijetnejši.

2.2.2.1.2 Temperatura

Potek termične modifikacije se sestoji iz treh faz:

- zviševanje temperature (segrevanje)
- modifikacija (konstantna temperatura)
- zniževanje temperature (ohlajanje)

V prvi fazi zviševanja temperature (segrevanja), se temperatura dviga in največkrat zaustavi pri 100 do 150 °C. Temperatura med fazo modifikacije znaša med 150 in 260 °C

in je med samim procesom konstantna. Temperatura v fazi ohlajanja pada in sicer od temperature modifikacije na temperaturo okolice. Pri vseh treh stopnjah je pomembno, da temperaturna razlika med zrakom in lesom ni prevelika. V kolikor pride do prevelike razlike v temperaturi, se kvaliteta modificiranega lesa močno poslabša (Teischinger in Stingl, 2002).

Temperatura v veliki meri vpliva na lastnosti modificiranega lasa, saj trajno spremeni biološke, fizikalne in mehanske lastnosti lesa. Pri nižjih temperaturah je razgradnja lesnih substanc še sorazmerno nizka, pri temperaturi nad 150 °C pa se že opazijo večje spremembe. Temperatura pri modifikaciji je odvisna od namena uporabe modificiranega lesa. Visoka temperatura zelo poveča odpornost lesa, močno pa poslabša mehanske lastnosti. Za modifikacijo iglavcev uporabljajo višje temperature kot pa za les listavcev (Teischinger in Stingl, 2002).

2.2.2.1.3 Trajanje modifikacije

Čas modifikacije je odvisen od več dejavnikov: velikost in kapaciteta komore, dimenzije lesa, ki ga bomo modificirali in časa ohlajevanja (Sailer in sod., 2000).

Zelo pomemben je čas segrevanja, ki mora biti dovolj dolg, da se segreje celoten volumen lesa. Enakomerno modifikacijo lesa dosežemo le tedaj, kadar je temperatura v sredini lesa enaka končni temperaturi modifikacije. Trajanje modifikacije je odvisno od uporabljenega postopka.

- **nemški postopek;** modifikacija traja 48 ur, pri temperaturi od 150 do 240 °C (Rapp, 2001).
- **finski postopek;** modifikacija povprečno traja od 0,5 do 4 ure, pri temperaturi od 150 do 240 °C (Rapp, 2001).
- **francoski postopek;** čas modifikacije je odvisen od drevesne vrste, temperatura pa je od 150 do 240 °C (Rapp, 2001).

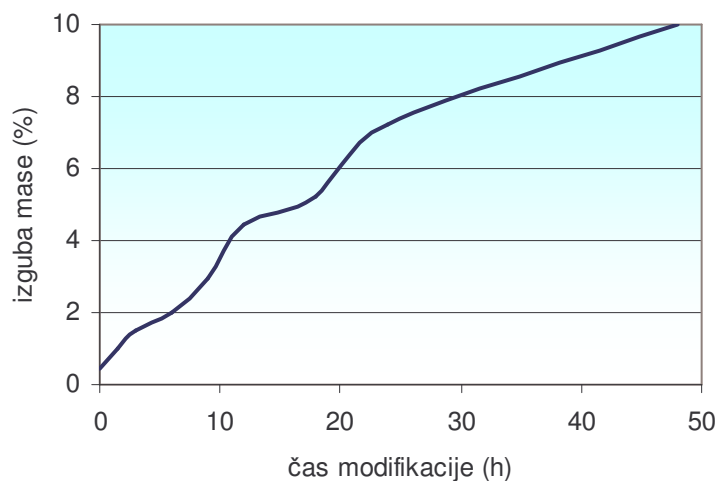
Faza ohlajevanja poteka, dokler temperatura lesa ne doseže temperature okolice. Pri termični modifikaciji ima temperatura večji vpliv, kot pa čas. Modifikacija pri nižjih temperaturah z daljšim časom trajanja ne daje enakih lastnosti, kot pa modifikacija pri višji temperaturi v bistveno krajšem času (Sailer in sod., 2000).

2.2.2.2 Lastnosti termično modificiranega lesa

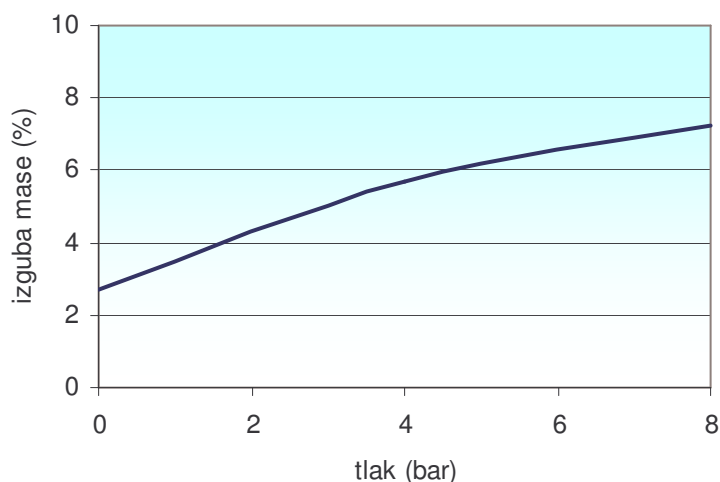
2.2.2.2.1 Izguba mase

Pri termični modifikaciji les izgubi nekaj svoje mase. Izguba lesne mase je odvisna od več dejavnikov;

- časa (slika 1)
- tlaka (slika 2)
- temperature



Slika 1: Odvisnost izgube mase od časa modifikacije pri temperaturi 165 °C (Teischinger in Stingl, 2002).



Slika 2: Odvisnost izgube mase od tlaka pri termični modifikaciji (Teischinger in Stingl, 2002).

V največji meri pa jo pogojujeta temperatura in čas modifikacije. V manjši meri pa na izgubo mase vpliva drevesna vrsta. Pomemben dejavnik je tudi začetna vlažnost lesa ter medij s katerim prenašamo toploto na les.

Rep in sodelavci (2004) navajajo, da so vzorci smrekovine, modificirane pri maksimalni temperaturi med 190 in 230 °C, izgubili med 3,5 in 24 % svoje mase. Patzelt in sodelavci (2002) pa navajajo, da je pri istih pogojih termične modifikacije les bukovine izgubil več mase, kot pa les smrekovine. Izguba mase je zelo pomembna, saj le ta vpliva na vse ostale biološke, fizikalne in kemijske lastnosti termično modificiranega lesa.

2.2.2.2.2 Dimenzijska stabilnost

Les je higroskopen material, saj hidroksilne skupine v lesnem tkivu vežejo oziroma tvorijo vodikove vezi z molekulami vode. Navlaževanje povzroča nabrekanje, sušenje pa krčenje celične stene. Takšne spremembe dimenzij lesa so nezaželene, ker povzročajo razpoke v lesu. Prav razpoke predstavljajo idealno mesto vdora škodljivcev in vode, odstopanje površinskih premazov, popuščanje lepilnih spojev in krivljenje lesa. Čim manjše je oddajanje in sprejemanje vode, bolj dimenzijsko stabilen je les (Gorišek, 1994).

V celičnih stenah lahko les vsebuje prosto, vezano vodo, ter vodno paro v lumnih celic. Vezana voda so molekule vode, ki so z vodikovimi vezmi vezane na polimere v celični steni lesa. Prosta voda se nahaja v lumnih celic, vpliva na maso, nima pa vpliva na dimenzijsko stabilnost lesa. Zaradi majhnih količin je vodna para v lumnih celic zanemarljiva. Vsebnost vezane vode je omejena s številom sorpcijskih mest, ki vežejo vodne molekule. Pri adsorpciji gre za vezavo plinastega adsorbata, torej molekul vode iz vlažnega zraka na površino adsorbenta, to so lesni polimeri, in privede do nabreka celičnih sten v lesu. Pri višjih relativnih zračnih vlažnosti lahko pride tudi do kapilarne kondenzacije vode v porah celic, ki pa ne vpliva na spremembo dimenzij.

Na higroskopičnost termično modificiranega lesa vplivajo različni pogoji, v katerih poteka modifikacija. Eden glavnih dejavnikov je vsekakor temperatura procesa. Potrebno je optimizirati proces, s katerim bi dosegli maksimalno dimenzijsko stabilnost in odpornost na razkroj z glivami ter minimizirati poslabšanje mehanskih lastnosti. Vsekakor so zaželeni zmerni pogoji modifikacije, ki zagotavljajo visoke proizvodne kapacitete in lastnosti produkta ter zagotavljajo ustrezno izboljšanje kvalitete lesa, potrebno za različne namene uporabe (Tjeerdsma in sod., 1998).

Dimenzijska stabilnost je v veliki meri odvisna od procesa, končne temperature in drevesne vrste. S povečanjem izgube mase se zmanjšuje krčenje in nabrekanje lesa (Rapp in Sailer, 2001).

Dimenzijsko stabilnost pri termični modifikaciji lahko ovrednotimo z dvema parametroma: ASE (antishrink efficiency – protikrčitvena učinkovitost) v radialni ASE_R in tangencialni ASE_T smeri pove, za koliko je krčenje modificiranega lesa manjše od krčenja nemodificiranega lesa. ASE se ocenjuje med dvema ravnovesnima legama, večinoma med vlažnim in sušilnično suhim stanjem.

Izračun protikrčitvene učinkovitosti

$$ASE = (a_c - a_t) / a_c \quad \dots(1)$$

a_c – skrček kontrolnega vzorca med dvema ravnovesnima legama

a_t – skrček modificiranega vzorca med dvema ravnovesnima legama

Rapp in Sailer (2001) navajata, da je ponavadi vrednost ASE med 40 in 50 %. Možno pa je, da izboljšamo dimenzijsko stabilnost celo za 90 %.

Teoretični mejni vrednosti ASE sta 0 % in 100 %. Vrednost 100 % pomeni material, ki se med dvema ravnovesnima stanjema ne skrči. ASE je kazalnik dimenzijske stabilnosti in ne vsebuje informacij o mehanskih lastnostih materiala.

MEE (moisture excluding effectiveness – sposobnost preprečevanja navlaževanja) je kazalnik, ki se je široko uveljavil pri kvantificiranju uspešnosti dimenzijske stabilnosti lesa s površinskimi premazi in nam pove za koliko odstotkov sprejme neobdelan vzorec več vode kot tretiran (Gorišek, 1994).

$$MEE = (\Delta m_c - \Delta m_t) / \Delta m_c \quad \dots(2)$$

Δm_c – sprememba mase kontrolnega, nemodificiranega vzorca v določenem časovnem intervalu

Δm_t – sprememba mase modificiranega vzorca v določenem časovnem intervalu

2.2.2.2.3 Odpornost proti glivam in insektom

Z nižjo ravnovesno vlago termično modificiranega lesa močno spremenimo življenjski prostor lesnih gliv in insektov. Na boljšo odpornost termično modificiranega lesa vpliva spremenjena kemična zgradba lesa, saj specifični encimi takšnih polimerov niso sposobni razgraditi.

Klasifikacija termično modificiranega lesa temelji na standardu SIST EN 335-1 (Trajnost lesa in lesnih materialov – definicija razredov izpostavitve pred biološkim napadom). Termično modificiran les lahko uporabljamo v največ tretjem razredu izpostavitve (pogosto vlaženje, nad tlemi), medtem ko se odsvetuje uporaba v četrtem razredu izpostavitve (stalno v vodi ali v stiku s tlemi) (Tjeerdesma in sod.,1998).

Preglednica 2: Evropski razredi izpostavitve lesa (SIST EN 335-1).

razred izpostavitve	izpostavitveni položaj	vlaženje	vsebnost vlage
I.	nad tlemi, pokrito	stalno suho	pod 20 %
II.	pokrito, nad tlemi, nevarnost močenja	občasna navlažitvev	občasno nad 20 %
III.	nad tlemi, nepokrito	pogosta navlažitvev	pogosto nad 20 %
IV.	v tleh ali vodi	stalno izpostavljen navlaževanju	stalno nad 20 %
V.	v morski vodi	stalno izpostavljen močenju morske vode	stalno nad 20 %

Termično modificiran les ima znatno boljše odpornostne lastnosti. Povečana je odpornost na glive, ki povzročajo rjavo trohnobo. Vzrok izboljšanja odpornosti na glive mehke in rjave trohnobe je higroskopičnost materiala. Ker je metabolizem gliv bele trohnobe odvisen od pretvorbe hemiceluloze, je zmanjšanje deleža hemiceluloz verjetno glavni razlog za povečanje odpornosti na glive bele trohnobe (Rep in sod., 2004).

2.2.2.2.4 Mehanske lastnosti

Mehanske lastnosti termično modificiranega lesa se poslabšujejo na račun zviševanja temperature modifikacije, pri kateri se izboljšuje biološka odpornost lesa. Nezaželene posledice na lesu so povečana krhkost, znatno zmanjšanje upogibne in natezne trdnosti. Uporaba termično modificiranega lesa v bolj obremenjenih konstrukcijah je omejena (Sailer in sod., 2000). Z uravnavanjem ključnih parametrov lahko proizvedemo manj odporen les, ki pa bo imel boljše mehanske lastnosti.

2.2.2.2.5 Vrednost pH

Pri termični modifikaciji je sprememba vrednosti pH sorazmerna z izgubo mase. Naraščajoča temperatura pri modifikaciji povzroča večjo izgubo mase in s tem sorazmerno

večji padec vrednosti pH. Sprememba vrednosti pH ima negativen vpliv pri lepljenju in površinski obdelavi modificiranega lesa.

2.2.2.2.6 Trdnost lepilnega spoja

Nezadostne interakcija med lepilom in lepilno površino lesa ter spremembo dimenzij lesa, zaradi spremembe vlažnosti sta najpogostejša vzroka za popustitev lepilnega spoja pri nemodificiranemu lesu.

Termično modificiran les počasneje absorbira vodo. Zato je pri lepilih na vodni osnovi potrebno upoštevati daljši čas stiskanja. Primerna lepila za lepljenje modificiranega lesa so resorcinol fenolna, poliuretanska in druga dvokomponentna lepila. Paziti moramo na tlake stiskanja zaradi krhkosti materiala.

Trdnosti lepilnega spoja modificiranih vzorcev se giblje med 66 in 95 % trdnosti lepilnega spoja naravnih vzorcev. Dobra trdnost lepilnega spoja je dosežena, če uporabljamo lepilo z visokim bazičnim deležem, ki v kombinaciji s kisljo površino termično obdelanega lesa doseže pozitiven učinek pri kvaliteti lepljenja (Teischinger in Stingl, 2002).

2.2.2.2.7 Vnetljivost

Termično obdelanemu lesu, ki se mu pri postopku poškoduje struktura površine, je bolj vnetljiv v primerjavi z neobdelanim. Z višjo stopnjo modifikacije in z naraščanjem izgube mase pri termični modifikaciji se vnetljivost lesa sorazmerno povečuje (Patzelt in sod., 2002).

2.2.2.2.8 Barvne spremembe

Barva se spremeni že pri milejših postopkih termične modifikacije. Pri nižjih temperaturah so barve svetlejše, pri visokih temperaturah in daljših časih modifikacije pa dobimo temno rjavo v nekaterih primerih pa že skoraj črno barvo. Barva termično modificiranega lesa se pod vplivom UV svetlobe vseskozi spreminja (Rapp in Sailer, 2001).

2.2.2.3 Uporaba termično modificiranega lesa

Kakovost termično modificiranega lesa se močno razlikuje od kakovosti navadnega lesa. Zaradi krhkosti lesa moramo uporabljati ostra rezila, s čimer preprečimo trganje lesa. Takoj po modifikaciji ima les močan vonj po dimu, ki po nekaj dneh izgine.

Termično modificiran les je namenjen zunanji in notranji uporabi, kjer je zahtevana povečana odpornost ali pa dimenzijska stabilnost, ni pa zahtev po veliki mehanski obremenitvi. Pomembna prednost modificiranega lesa je, da ne vsebuje smole.

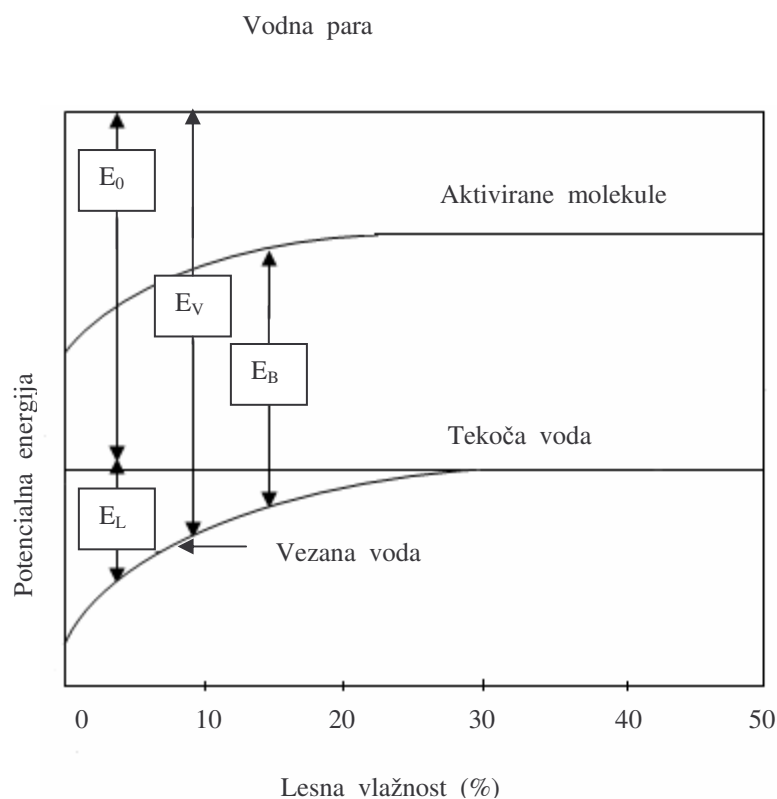
Najpogosteje uporabljamo termično modificiran les za:

- vrtno pohištvo
- okna/vrata
- talne obloge
- zunanje opaže
- specifične namene (savna, kopalnica)

Odpornost termično modificiranega lesa je odvisna o pogojev, v katerih je potekala modifikacija, vendar ga ne moremo primerjati z lesom zaščitenim z baker kromovimi pripravki. Uporaba termično modificiranega lesa v stiku z zemljo in vodo ni primerna (Militz, 2002).

2.3 SORPCIJSKE LASTNOSTI LESNEGA TKIVA

Posledice higroskopnosti lesa je prilagajanje njegove vlažnosti spreminjajoči se relativni zračni vlažnosti, kar se odraža tudi na njegovih dimenzijskih spremembah (krčenje in nabrekanje). Volumensko krčenje in nabrekanje lesa je enako količini sprejete oziroma oddane vode, ob upoštevanju zgostitve vode v celični steni. Higroskopnost je odvisna od števila sorpcijskih mest, oziroma prostih polarnih hidroksilnih skupin, ki so sposobne vezati molekule vode. Od stenskih sestavin so najbolj higroskopne hemiceluloze, sledijo pa jim celuloza in lignin, ter nekateri ekstraktivi. Energijske nivoje vezane vode v celični steni v primerjavi z nivojem tekoče vode in vodne pare ponazarja (slika 3).



Slika 3: Relativni energijski nivoji za vodno paro, aktivirane molekule in vezano vodo (Skaar in Christen, 1988).

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

2.3.1 Higroskopnost, ravnovesna vlažnost in histereza lesnega tkiva

Ker je les higroskopen je vselej bolj ali manj vlažen. Vlažnost lesa v stanju higroskopenega ravnovesja je ravnovesna vlažnost lesa (u_r), ki je v kvazilinearnem območju približno proporcionalna relativni zračni vlažnosti okolice, v kateri se les nahaja. Poleg relativne zračne vlažnosti in temperature, ki določa klimo, vplivajo na ravnovesno vlažnost še:

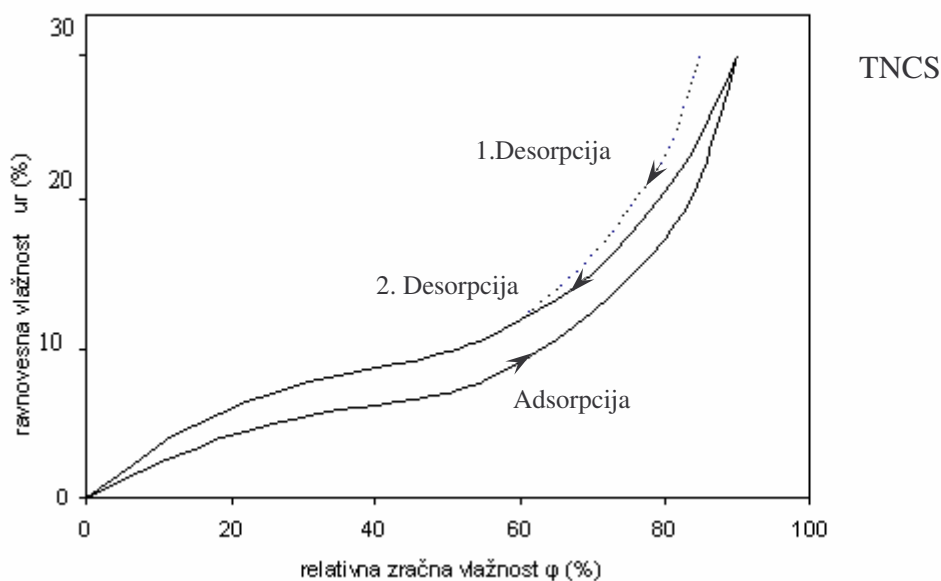
- sorpcijska zgodovina
- sorpcijska histereza
- gostota lesa
- kemične lastnosti
- morebitni predhodni hidrotermični postopki
- napetostna stanja lesa

Sorpcijske izoterme za les, ki jih dobimo s postopnim uravnovešanjem v padajočih (sušenje - desorpcija) oziroma v naraščajočih (navlaževanje - adsorpcija) relativnih zračnih vlažnostih, pri konstantni temperaturi, so sigmoidne in tvorijo zaključeno histerezno zanko. Absolutna vrednost razlike med adsorpcijo in desorpcijo je praviloma največja v sredini higroskopskega območja ($\varphi = 60\text{--}80\%$). Če ravnovesno lesno vlažnost pri postopku adsorpcije delimo z ravnovesno vlažnostjo lesa pri procesu desorpcije, dobimo razmerje adsorpcija/desorpcija (A/D) ki doseže najnižjo vrednost približno 0,80. Pri višjih temperaturah se ravnovesna vlažnost lesa znižuje, gibljivost vezane vode je čedalje večja.

Celulozna kristalna rešetka niha močnejše, vezi med molekulami celuloze slabijo in plastičnost je večja, zato so razlike med adsorpcijo in desorpcijo čedalje manjše.

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

Pri sušenju hidroksilne skupine oddajo vodo, celulozne verige pa se zbližajo in medsebojno povežejo z vodikovimi vezmi. Pri naslednji adsorpciji vse hidroksilne skupine niso takoj sposobne vezati vodo, zato je ravnovesna vlažnost v procesu adsorpcije manjša. Pri višjih temperaturah (70 °C in več) histereza ni tako izrazita, kar je pripisati večji kinetični energiji vodnih molekul in večjemu nihanju kristalne rešetke. Vezi med sosednjimi celuloznimi molekulami so vse šibkejše in po večkratni desorpciji in adsorpciji se razlike med desorpcijo in adsorpcijo zmanjšujejo (slika 4).



Slika 4: Sorpcijske izoterme za primarno desorpcijo, adsorpcijo in sekundarno desorpcijo.

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

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

2.3.2 Kemijska zgradba celične stene

Higroskopnost lesa je odvisna tudi od kemijske zgradbe. Izpostavljanje lesa visokim temperaturam se odraža tudi na kemičnih spremembah, ki vplivajo na spremembo sorpcijskih lastnosti lesa. Glavne komponente celične stene so (Fengel in Wegener, 1989):

- a) **Celuloza** je glavni gradnik lesa in predstavlja približno polovico vseh snovi v lesu. Celuloza je linearna molekula z visoko stopnjo polimerizacije in je večinoma zgrajena iz β -D-glukoze. Stopnja polimerizacije znaša do 10.000. Celuloza je glavni gradnik lesne snovi, zato približno 47 % celotne sorpcije predstavlja celuloza, čeprav je po specifični sorptivni količini na drugem mestu, za hemicelulozo.
- b) **Polioze (hemiceluloza)** so po zgradbi sorodne celulozi, le da je stopnja polimerizacije precej nižja in znaša približno 200. Polioze so sestavljene iz petih nevtralnih sladkorjev in sicer: heksagluoze, manoze, galaktoze, pentaksiloze in arabinoze. Nekatere polioze vsebujejo še uronske kisline. Molekule so krajše in bolj razgibane kot pri celulozi. Polioze imajo od vseh lesnih sestavin največjo specifično sorptivno sposobnost. Ker jih je v lesu manj kot celuloze, predstavlja njihov delež okrog 37 % celotne sorpcije.
- c) **Lignin** je sestavljen na aromatski osnovi iz fenil – propanskih enot. To je amorfna snov, ki se nahaja v sestavljeni srednji lameli in tudi v sekundarnih stenah. Lignin je izmed glavnih sestavin lesa najmanj specifično sorptivna snov, njegovo delež celotne sorpcije pa znaša približno 16 %.
- d) **Ostale polimerne snovi** v lesu zastopata škrob in pektin. Največ polimernih snovi se nahaja v parenhimskih celicah (1 %), zato pričakujemo, da parenhimsko tkivo, ki opravlja prevodno funkcijo, lahko veže večje količine vode. Delež teh snovi v lesu je majhen, zato nimajo velikega vpliva na sorpcijo.
- e) **Ekstraktivne snovi** predstavljajo le nekaj odstotkov v celotni lesni masi. Pojavijo se pri transformaciji beljave v jedrovino in lahko difundirajo v celično steno, s čimer zmanjšujejo higroskopsnost in povečajo dimenzijsko stabilnost. Te snovi se prištevajo k organskim snovem, anorganske pa predstavljajo pepel, ki ga je v lesu 0,2-0,5 %.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Vzorci lesa

Za testiranje smo pripravili vzorce iz beljave smrekovine (*Picea abies*).

Iz radialno orientiranih letvic smo izdelali vzorce naslednjih dimenzij (20×20×5 mm).

Vzorci niso vsebovali grč, smolnih žepkov in razpok.



Slika 5: Vzorci lesa.

Vse vzorce, ki smo jih uporabili pri raziskovalnem delu, smo predhodno ustrezno označili.

3.1.2 Priprava zaščitnih pripravkov

Uporabili smo tri različne kombinacije zaščitnih pripravkov. Sestavine pripravkov so razvidne iz preglednice 3. Prvi pripravek je bila le vodna raztopina bakrovega(II) sulfata. V drugi raztopini smo bakru dodali še etanolamin, v tretjo pa še oktanojsko kislino, bor in kvartarno amonijevo spojino (preglednica 4).

Preglednica 3: Sestavine zaščitnih pripravkov.

sestavine	kemijska formula	proizvajalec	molska masa (g/mol)	oznaka
bakrov(II) sulfat	$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	MERCK- Schuchardt	249,0	CuS
etanolamin	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	MERCK- Schuchardt	61,1	EA
kvartarna amonijeva spojina*	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClNR}$	MERCK- Schuchardt	169,4	Q
bor	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \times 4\text{H}_2\text{O}$	Tovarna dušika - Ruše	412,5	B
oktanojska kislina	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	MERCK- Schuchardt	144,2	OK
destilirana voda	H_2O	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd.za lesarstvo, Katedra za patologijo in zaščito lesa	18,0	DV

* alkil dimetil benzil amonijev klorid (QUAT)

Mešanice raztopin smo pripravili pri dveh različnih koncentracijah (preglednica 4 in 5).

Izračunano maso posamezne sestavine za določen zaščitni pripravek smo z analitsko tehniko zatehtali v čašo in prilili z destilirano vodo. Pri mešanju različnih sestavin smo morali paziti na pravilni vrstni red mešanja, saj smo le tako lahko dosegli, da so se nam sestavine raztopile. Vse tri kombinacije zaščitnih pripravkov smo na magnetnem mešalniku mešali toliko časa, dokler se sestavine niso raztopile.

Vodna raztopina bakrovega(II) sulfata je svetlo modra, medtem ko sta ostali dve raztopini, ki vsebujeta tudi etanolamin, temno modre barve.

Preglednica 4: Sestava bakrovih zaščitnih pripravkov ($c_{Cu} = 1 \%$).

kombinacije raztopin	sestavina	oznaka	molska masa (g/mol)	masna koncentracija (g / L)
CuS	bakrov(II) sulfat	CuS	249,0	39,3
CuSEA	bakrov(II) sulfat	CuS	249,0	39,3
	etanolamin	EA	61,1	57,5
CuSEAQBOK	bakrov(II) sulfat	CuS	249,0	39,3
	etanolamin	EA	61,1	57,7
	kvartarna amonijeva spojina ali QUAT	Q	169,4	10
	bor	B	412,5	22,7
	oktanojska kislina	OK	144,2	8,1

Preglednica 5: Sestava bakrovih zaščitnih pripravkov ($c_{Cu} = 0,25 \%$).

kombinacije raztopin	sestavina	oznaka	molska masa (g/mol)	masna koncentracija (g / L)
CuS 0,25%	bakrov(II) sulfat	CuS	249,0	9,8
CuSEA 0,25%	bakrov(II) sulfat	CuS	249,0	9,8
	etanolamin	EA	61,1	14,4
CuSEAQBOK 0,25%	bakrov(II) sulfat	CuS	249,0	9,8
	etanolamin	EA	61,1	14,4
	kvartarna amonijeva spojina ali QUAT	Q	169,4	2,5
	bor	B	412,5	5,7
	oktanojska kislina	OK	144,2	2,0

3.2 METODE

3.2.1 Impregnacija vzorcev

Za posamezno impregnacijo smo uporabili 250 mL posameznega zaščitenega pripravka. Vzorce smo zložili v čaše, jih pokrili s plastično mrežico in obtežene z utežmi prelili z impregnacijskim sredstvom. Nato je sledil postopek impregnacije v vakuumski komori. V komoro smo vstavili vseh šest čaš naenkrat, jo zaprli in vzpostavili podtlak. Vakuumiranje je trajalo 30 minut pri temperaturi komore med 21 in 24 °C. Med samim postopkom impregnacije smo opazovali dogajanje v komori, saj je obstajala verjetnost kipenja impregnacijskega sredstva. Po končanem vakuumiranju smo vzorce pustili v čašah z impregnacijskim sredstvom še dve uri. Nakar smo vzorce vzeli iz čaš jih narahlo obrisali s papirnato brisačo ter jih stehali in izračunali mokri navzem. Z gravimetrično metodo tehtanja pred in po njej smo izračunali povprečni mokri navzem za posamezen vzorec.

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

$r^{(v)}$ - celotni navzem zaščitnega sredstva (kg/m^3)

m_2 - masa vzorca po impregniranju (kg)

m_1 - masa vzorca pred impregniranjem (kg)

V_1 - volumen ne impregniranega vzorca (m^3)

Po opravljeni impregnaciji smo vzorce fiksirali štirinajst dni. Vzorce smo sušili na pladnjih, pokritih s papirjem.

3.2.2 Termična modifikacija lesa v vakuumu

Vzorce pripravljene za termično modifikacijo smo najprej označili in jih 24 ur sušili v laboratorijskemu sušilniku (KAMBIČ) pri temperaturi 103 ± 2 °C. Suhe vzorce smo ohladili v eksikatorju jih nato stehali (m_0) na 0,001 g natančno, ter jih vrnili v eksikator. Tako pripravljene vzorce smo zložili na poseben pladenj, jih pokrili z alufolijo in jih vstavili v vakuumsko tlačno komoro.

V izvrtino, ki smo jo izvrtali v dodaten vzorec iste vrste lesa smo vstavili temperaturno sondo Pt 100. Med samim procesom termične modifikacije smo lahko s pomočjo te sonde spremljali temperaturo lesa.

Postopek termične modifikacije je potekal v treh fazah:

- zviševanje temperature (segrevanje)
- proces modifikacije lesa pri določeni konstantni temperaturi
- ohlajanje in stabilizacija

Prva faza je potekala približno dve uri. Začela se je, ko smo vzorce vstavili v komoro, jo zaprli in s pomočjo vakuumske črpalke izsesali zrak ter vključili grelce. Maksimalen vakuum, ki smo ga dosegli, je znašal -0,940 bara. V tej stopnji smo vzorce segrevali.

Druga faza se je začela, ko smo dosegli želeno temperaturo modifikacije. Termična modifikacija je potekala tri ure pri konstantni temperaturi. Temperature pri katerih je potekala termična modifikacija, so bile naslednje (180, 195, 210, 225, 240 °C).

Nato je sledila tretja faza, faza ohlajevanja. Začela se je, ko smo izključili grelce, končala pa se je po padcu temperature pod 100°C. Navlaževanje smo preprečili tako, da smo pred fazo ohlajanja še enkrat vključili vakuumsko črpalko in izsesali plinaste produkte iz komore. Po vsaki termični modifikaciji, pri določeni temperaturi smo morali vakuumsko komoro temeljito očistiti.

Sledil je 24 urni postopek ohlajanja in stabilizacije. Ohlajene vzorce smo vzeli iz komore, jih dali v eksikator ter jih ponovno stehali. Temu je sledilo še 24 urno sušenje v sušilniku pri 103 ± 2 °C in ponovno tehtanje na 0,001 g natančno.

3.2.3 Vakuumska tlačna komora

Za termično modifikacijo v vakuumu smo uporabili vakuumsko tlačno komoro proizvajalca Kambič. Celotna vakuumska komora je izdelana iz nerjavečega materiala. Notranji obod komore je ogrevan s posebnimi grelci velike površine, ki so čvrsto pritrjeni

na obod komore. Temperaturo komore in program delovanja nastavljamo na komandni plošči z vključitvijo ustreznih stikal in ventilov. Za vakuumiranje uporabljamo membransko vakuumsko črpalko. Na komandni plošči lahko vedno spremljamo, kakšne so razmere v komori. Prikazane so vrednosti temperature in tlaka v komori ter temperatura vzorcev lesa. Vse te podatke lahko izpisujemo v poljubnem časovnem intervalu na tiskalniku.

Preglednica 6: Tehnični podatki in karakteristike vakuumske tlačne komore.

dimenzije komore za modifikacijo	vrednosti in oznake
premer	210 mm
globina	600 mm
prostornina	0,021 m ³
<i>priključna moč</i>	2000 W
<i>grelci</i>	210, 270 in 1025 W
<i>temperaturno območje</i>	5°C nad sobno temperaturo do 200°C
<i>tlak</i>	0,030 – barov
<i>vakuumska črpalka</i>	MZ 2C; VACUUBRAND
kontrolna in merilna oprema	
temperaturni regulator	digiterm
temperaturna sonda	pt 100
elektronski senzor tlaka	eco-tronic, -1 do + 15 barov
vakuummeter	-1 do + 15 barov

3.2.4 Določanje izgube mase termično modificiranih vzorcev

Izgubo mase smo določali pri vseh termično modificiranih vzorcih. Tehtali smo jih pred in po termični modifikaciji z laboratorijsko tehtnico v absolutno suhem stanju, na 0,001 g natančno.

3.2.5 Uravnovešanje pri petih različnih klimah

Po končanem impregnacijskem postopku in termični modifikaciji v vakuumu smo vzorce posušili, do absolutno suhega stanja, jih stehali in postavili v eksikator. Nato je sledilo uravnovešanje vzorcev pri petih različnih relativnih zračnih vlažnostih, ki smo jih dosegli z nasičenimi solnimi raztopinami različnih soli.

Preglednica 7: Raztopine različnih soli za doseganje posamezne relativne zračne vlažnosti.

nasičene solne raztopine	relativne zračne vlažnosti (φ)
$\text{MgCl}_2 \times 6 \times \text{H}_2\text{O}$	33 %
$\text{K}_2\text{CO}_3 \times 2 \times \text{H}_2\text{O}$	44 %
NaNO_2	65 %
$\text{ZnSO}_4 \times 6 \times \text{H}_2\text{O}$	88 %
H_2O	98-100 %

Za zagotovitev ustreznih pogojev (relativne zračne vlažnosti) je bilo potrebno dobro zatesniti steklene komore. Z ventilatorjem smo dosegli enakomerno porazdelitev vlažnosti v celotni komori. S pomočjo termometra in higrometra smo spremljali spremembe temperature in relativne zračne vlažnosti.

Na začetku smo vzorce izpostavili relativni zračni vlažnosti 33 %, kasneje pa čedalje višjim (postopek adsorpcije), do vrednosti 98-100 %. Po končanem izpostavljanju višjim vrednostim je sledil (postopek desorpcije) nazaj do 33 % relativne zračne vlažnosti. S tem smo želeli določiti razliko med adsorpcijsko in desorpcijsko krivuljo, oziroma dokazati vpliv termične modifikacije na histerezo.

Vzorci so bili izpostavljeni izbrani relativni zračni vlažnosti toliko časa, da so vzpostavili ravnovesje z okoliškim zrakom v komori. Preliminarni testi so pokazali, da je sedem dni dovolj, saj so bili naši vzorci manjših dimenzij. Po sedmih dneh uravnovešenja, smo jih stehali na tisočinko grama natančno. Po petih uravnovešenjih smo jih posušili (103 ± 2 °C) do absolutno suhega stanja. Sledilo je ponovno tehtanje, iz absolutno suhe mase smo lahko nato izračunali vse predhodne lesne vlažnosti vzorcev.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 MOKRI NAVZEM ZAŠČITNEGA SREDSTVA

Mokri navzem, oziroma navzem zaščitne raztopine je pomemben podatek, ki pove koliko zaščitnega sredstva je preprijilo les. Odvisen je od postopka impregnacije, vrste lesa in lastnosti zaščitnega sredstva. Mokri navzem smo določali za vsak vzorec posebej in nato izračunali povprečno vrednost.

Preglednica 8: Povprečni mokri navzem pri vzorcih vakuumsko impregniranih z bakrovimi pripravki ($c_{Cu} = 1 \%$).

zaščitni pripravek	povprečje m_1 (g)	povprečje m_2 (g)	povprečni navzem r^v (kg/m^3)
CuS	0,973	2,151	589
CuSEA	0,974	2,168	597
CuSEAQBOK	0,971	2,261	645

Preglednica 9: Povprečni mokri navzem pri vzorcih vakuumsko impregniranih z bakrovimi pripravki ($c_{Cu} = 0,25 \%$).

zaščitni pripravek	povprečje m_1 (g)	povprečje m_2 (g)	povprečni navzem r^v (kg/m^3)
CuS 0,25 %	0,991	2,139	574
CuSEA 0,25 %	0,985	2,130	572
CuSEAQBOK 0,25 %	0,950	2,194	622

Vzorci impregnirani z bolj koncentriranimi pripravki so v povprečju vpili večjo količino zaščitnih sredstev, kot tisti, ki so bili impregnirani z manj koncentriranimi pripravki (preglednica 7 in 8). Najvišji navzem smo dobili pri pripravku (CuSEAQBOK). Vzorci preprijeni s tem pripravkom so vpili kar $645 kg/m^3$. Menimo, da je eden od razlogov za višje navzeme bolj kompleksnih in koncentriranih pripravkov gostota uporabljenega zaščitnega sredstva, bolj ko je pripravek gost, višje navzeme smo dobili.

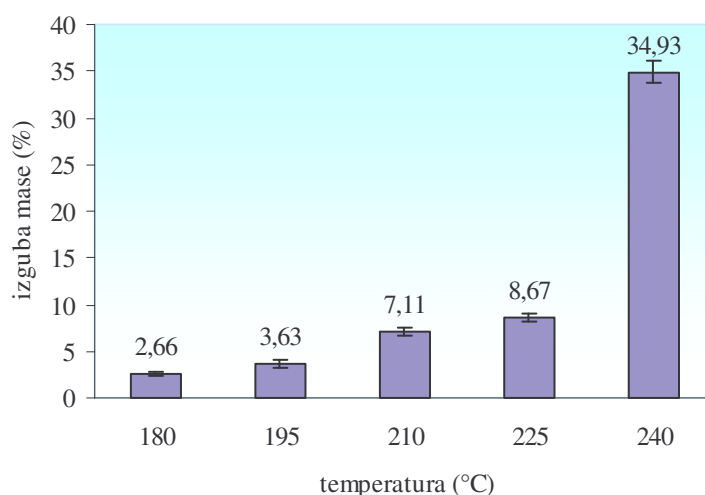
4.2 IZGUBA MASE TERMIČNO MODIFICIRANIH VZORCEV

Izgubo mase smo določali tako, da smo primerjali maso istega vzorca pred in po termični modifikaciji. Po pričakovanju je termična modifikacija močno vplivala na izgubo mase vzorcev. Višje ko so temperature, višjo izgubo mase smo določili (slika 6).

Povprečna izguba mase termično modificirane smrekovine je bila pri temperaturi modifikacije 180 °C 2,66 %, pri temperaturi 195 °C 3,63 %, pri temperaturi 210 °C že 7,11 %, pri temperaturi 225 °C že 8,67 %, pri temperaturi 240 °C pa že kar 34,93 % (preglednica 10, slika 6).

Preglednica 10: Povprečna izguba mase smrekovine pri termični modifikaciji v odvisnosti od temperature. Standardni odkloni so podani v oklepajih.

temperatura modifikacije (°C)	povprečna izguba mase vzorcev (%)
180	2,66 (0,23)
195	3,63 (0,42)
210	7,11 (0,50)
225	8,67 (0,42)
240	34,93 (1,18)




Slika 6: Grafični prikaz povprečne izgube mase vzorcev smrekovine pri termični modifikaciji

Glavni vzroki za izgubo mase so:

- izhlapevanje hlapnih sestavin
- razkroj hemiceluloze
- razgradnja celuloze in lignina v zadnji stopnji modifikacije

4.3 PRIMERJAVA VZORCEV

Preglednica 11: Videz vzorcev po impregnaciji in termični modifikaciji.

posamezni zaščitni pripravki	videz vzorcev	temperatura modifikacije (°C)	videz vzorcev
CuS		180	
CuS 0,25 %		195	
CuSEA		210	
CuSEA 0,25 %		225	
CuSEAQBOK		240	
CuSEAQBOK 0,25 %		kontrola	

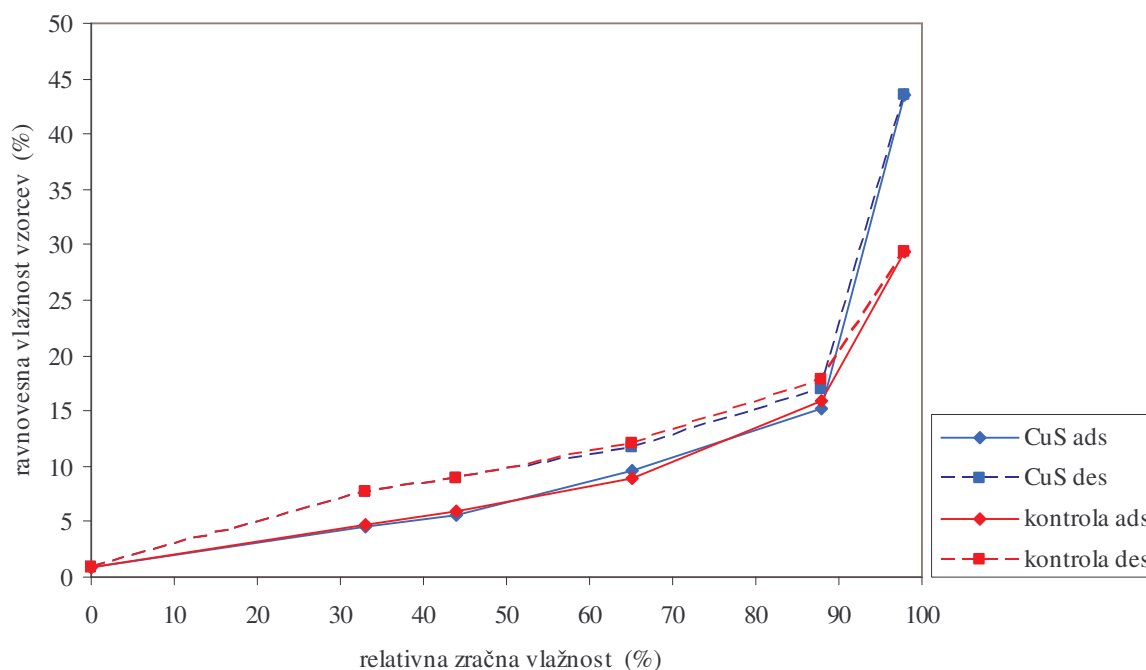
Vzorci impregnirani s pripravki CuS so bili rahlo modro obarvan, vzorci impregnirani s pripravki na osnovi CuEA pa temno zeleno obarvani (preglednica 11).

Tudi termična modifikacija je vplivala na videz vzorcev. Višjo temperaturo, ko smo uporabili, temnejše so se obarvali vzorci lesa.

4.4 SORPCIJSKE LASTNOSTI Z BAKROVIM(II) SULFATOM IMPREGNIRANIH VZORCEV LESA

Preglednica 12: Ravnovesne vlažnosti vzorcev prepojenih s pripravkom CuS ($c_{Cu} = 1 \%$) in kontrolni vzorcev lesa v odvisnosti od relativne zračne vlažnosti. Standardni odkloni so podani v oklepajih.

relativna zračna vlažnost pripravek adsorpcija-desorpcija	0 %	33 %	44 %	65 %	88 %	98-100 %
ADSORPCIJA	ravnovesna vlažnost vzorcev (%)					
CuS	0,9 (0,03)	4,6 (0,24)	5,7 (0,27)	9,6 (0,26)	15,1 (0,51)	43,5 (4,31)
kontrola	0,9 (0,02)	4,8 (0,32)	6,0 (0,33)	9,0 (0,31)	15,9 (0,44)	29,4 (3,46)
DESORPCIJA						
CuS	0,9 (0,03)	7,6 (0,28)	9,0 (0,29)	11,7 (0,32)	17,0 (0,51)	43,5 (4,31)
kontrola	0,9 (0,01)	7,7 (0,42)	9,0 (0,32)	12,2 (0,36)	17,8 (0,36)	29,4 (3,46)

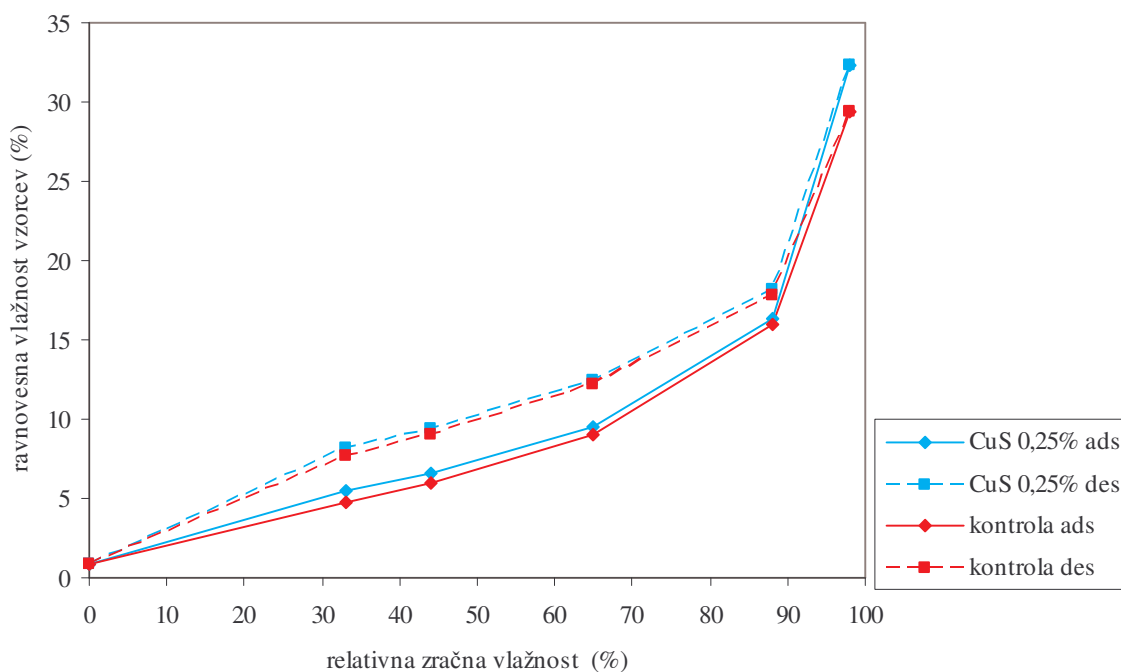


Slika 7: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti vzorcev impregniranih s pripravkom CuS ($c_{Cu} = 1 \%$) in kontrolnih ne impregniranih vzorcev.

Proces adsorpcije impregniranih in kontrolnih vzorcev je primerljiv do zračne vlažnosti 88 %. Med posameznimi povprečnimi vrednostmi prihaja do malih razlik, vendar le te niso statistično značilne. Po drugi strani pa smo opazili veliko razliko pri najvišji relativni zračni vlažnosti. S pripravkom CuS impregnirani vzorci so bili za 15 odstotnih točk bolj vlažni, kot kontrolni vzorci. Vlažnost s CuS impregniranih vzorcev je bila 43.5 %, po drugi strani pa je bila vlažnost kontrolnih vzorcev le 29.4 % (preglednica 12, slika 7).

Preglednica 13: Ravnovesne vlažnosti vzorcev prepojenih s pripravkom CuS ($c_{Cu} = 0,25\%$) in kontrolnih vzorcev v odvisnosti od relativne zračne vlažnosti. Standardni odkloni so podani v oklepajih.

relativna zračna vlažnost pripravek adsorpcija-desorpcija	0 %	33 %	44 %	65 %	88 %	98-100 %
ADSORPCIJA	ravnovesna vlažnost vzorcev (%)					
CuS 0,25 %	0,9 (0,02)	5,5 (0,21)	6,6 (0,22)	9,6 (0,36)	16,4 (0,47)	32,3 (4,24)
kontrola	0,9 (0,02)	4,8 (0,32)	6,0 (0,33)	9,0 (0,31)	15,9 (0,44)	29,4 (3,46)
DESORPCIJA						
CuS 0,25 %	0,9 (0,02)	8,1 (0,23)	9,4 (0,29)	12,4 (0,26)	18,2 (0,41)	32,3 (4,24)
kontrola	0,9 (0,01)	7,7 (0,42)	9,0 (0,32)	12,2 (0,36)	17,8 (0,36)	29,4 (3,46)



Slika 8: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti vzorcev impregniranih s pripravkom CuS ($c_{Cu} = 0,25\%$) in kontrolnih ne impregniranih vzorcev.

Podobno kot pri lesu impregniranim s CuS pripravkom višje koncentracije, smo ugotovili, da so se tudi vzorci impregniranimi s pripravki nižje koncentracije pri nižjih vlažnostih obnašali primerljivo kot ne impregnirani vzorci (preglednica 13, slika 8).

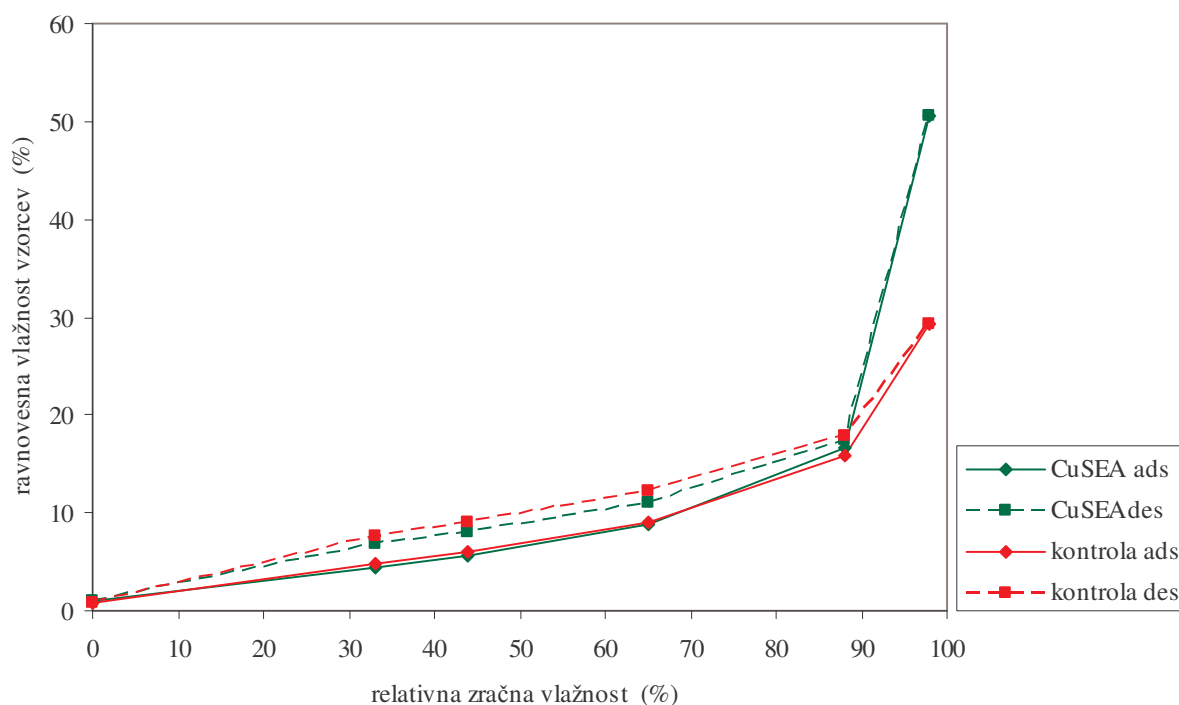
Po drugi strani pa smo pri najvišji vlažnosti opazili, da je bila vlažnost impregniranih vzorcev (32,3 %) nekoliko višja od kontrolnih koščkov (29,4 %). Menimo, da je tudi v tem primeru vzrok za višjo ravnovesno vlažnost higroskopnost bakrovega(II) sulfata.

Menimo, da je glavni razlog za višjo vlažnost s CuS impregniranega lesa higroskopnost bakrovega(II) sulfata. Pri višjih vlažnostih se je voda verjetno adsorbirala tudi na molekule bakrovega(II) sulfata (Merck-Chemical Databases,2006).

4.5 SORPCIJSKE LASTNOSTI Z BAKROVIM(II) SULFATOM IN ETANOLAMINOM IMPREGNIRANIH VZORCEV LESA

Preglednica 14: Ravnovesne vlažnosti vzorcev prepojenih s pripravkom CuSEA ($c_{Cu} = 1 \%$) in kontrolnih vzorcev v odvisnosti od relativne zračne vlažnosti. Standardni odkloni so podani v oklepajih.

relativna zračna vlažnost pripravek adsorpcija-desorpcija	0 %	33 %	44 %	65 %	88 %	98-100 %
ADSORPCIJA	ravnovesna vlažnost vzorcev (%)					
CuSEA	1,0 (0,02)	4,5 (0,15)	5,7 (0,15)	8,7 (0,20)	16,7 (0,28)	50,7 (6,88)
kontrola	0,9 (0,02)	4,8 (0,32)	6,0 (0,33)	9,0 (0,31)	15,9 (0,44)	29,4 (3,46)
DESORPCIJA						
CuSEA	1,0 (0,02)	6,7 (0,25)	8,1 (0,32)	11,0 (0,25)	17,4 (0,37)	50,7 (6,88)
kontrola	0,9 (0,01)	7,7 (0,42)	9,0 (0,32)	12,2 (0,36)	17,8 (0,36)	29,4 (3,46)



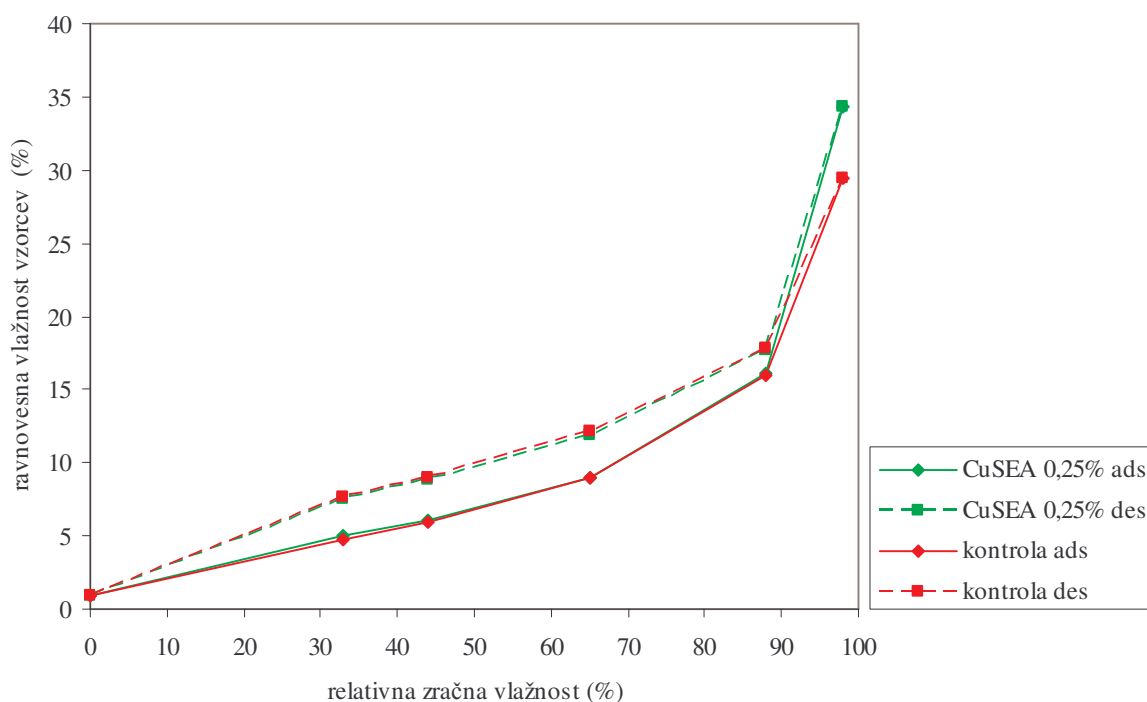
Slika 9: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti vzorcev impregniranih s pripravkom CuSEA ($c_{Cu} = 1\%$) in kontrolnih ne impregniranih vzorcev.

V kolikor smo v pripravke poleg bakrovega(II) sulfata dodali še etanolamin, se je higroskopsnost impregniranega lesa še nekoliko povečala.

Zanimivo je bilo, da so imeli v procesu desorpcije kontrolni vzorci nekoliko nižje ravnovesne vlažnosti, kljub temu, da je bila vlažnost s CuSEA impregniranega lesa (50,7 %), izpostavljenega klimi s 98-100 % relativno zračno vlažnostjo, skoraj za dve tretjini višjo od vlažnosti kontrolnih vzorcev (29,4 %). Vzrok za tako visoko vlažnost je higroskopsnosti bakra tudi etanolamin, za katerega je znano, da je močno higroskopen (Brenčič in Lazarini, 1993). Zanimivo pa je, da etanolamin vpliva le na higroskopsnost lesa izpostavljenega najvišji vlažnosti, na vlažnost vzorcev izpostavljenih bolj suhemu okolju pa nima vpliva (preglednica 14, slika 9).

Preglednica 15: Ravnovesne vlažnosti vzorcev prepojenih s pripravkom CuSEA ($c_{Cu} = 0,25 \%$) in kontrolnih vzorcev v odvisnosti od relativne zračne vlažnosti. Standardni odkloni so podani v oklepajih.

relativna zračna vlažnost pripravek adsorpcija-desorpcija	0 %	33 %	44 %	65 %	88 %	98-100 %
ADSORPCIJA	ravnovesna vlažnost vzorcev (%)					
CuSEA 0,25 %	0,9 (0,02)	5,0 (0,21)	6,1 (0,31)	9,0 (0,29)	16,2 (0,32)	34,4 (6,19)
kontrola	0,9 (0,02)	4,8 (0,32)	6,0 (0,33)	9,0 (0,31)	15,9 (0,44)	29,4 (3,46)
DESORPCIJA						
CuSEA 0,25 %	0,9 (0,02)	7,6 (0,28)	8,9 (0,31)	11,9 (0,31)	17,7 (0,37)	34,4 (6,19)
kontrola	0,9 (0,01)	7,7 (0,42)	9,0 (0,32)	12,2 (0,36)	17,8 (0,36)	29,4 (3,46)



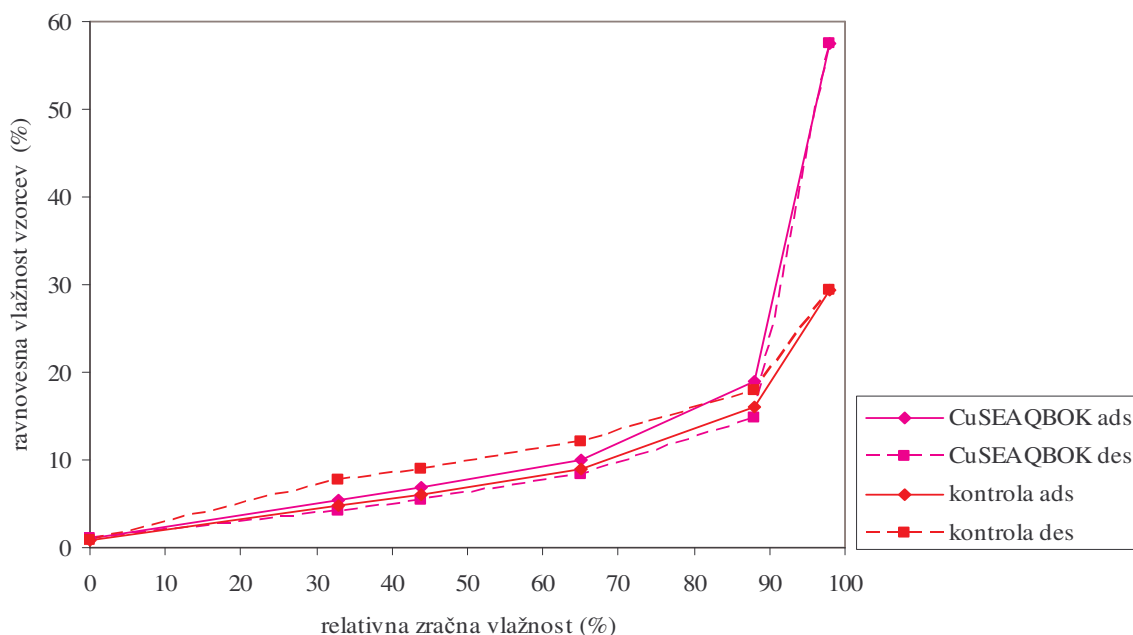
Slika 10: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti vzorcev impregniranih s pripravkom CuSEA ($c_{Cu} = 0,25 \%$) in kontrolnih ne impregniranih vzorcev.

Vpliv etanolamina je bil bistveno manj izrazit pri vzorcih impregniranih s pripravki nižjih koncentracij. Vlažnost impregniranih vzorcev s pripravki višjih koncentracij izpostavljenih klimi z najvišjo relativno zračno vlažnostjo, je bila le za 15 odstotnih točk višja od vzorcev impregniranih pri nižji koncentraciji (preglednica 15, slika 10).

4.6 SORPCIJSKE LASTNOSTI Z BAKROVIM (II) SULFATOM, ETANOLAMINOM, QUATOM, BOROM IN OKTANOJSKO KISLINO IMPREGNIRANIH VZORCEV LESA

Preglednica 16: Ravnovesne vlažnosti vzorcev prepojenih s pripravkom CuSEAQBOK ($c_{Cu} = 1 \%$) in kontrolnih vzorcev v odvisnosti od relativne zračne vlažnosti. Standardni odkloni so podani v oklepajih.

relativna zračna vlažnost pripravek adsorpcija-desorpcija	0 %	33 %	44 %	65 %	88 %	98-100 %
ADSORPCIJA	ravnovesna vlažnost vzorcev (%)					
CuSEAQBOK	1,0 (0,02)	5,5 (0,19)	6,8 (0,14)	10,0 (0,18)	19,0 (0,36)	57,6 (5,22)
kontrola	0,9 (0,02)	4,8 (0,32)	6,0 (0,33)	9,0 (0,31)	15,9 (0,44)	29,4 (3,46)
DESORPCIJA						
CuSEAQBOK	1,0 (0,02)	4,2 (1,23)	5,5 (1,27)	8,1 (0,85)	14,8 (1,48)	57,6 (5,22)
kontrola	0,9 (0,01)	7,7 (0,42)	9,0 (0,32)	12,2 (0,36)	17,8 (0,36)	29,4 (3,46)



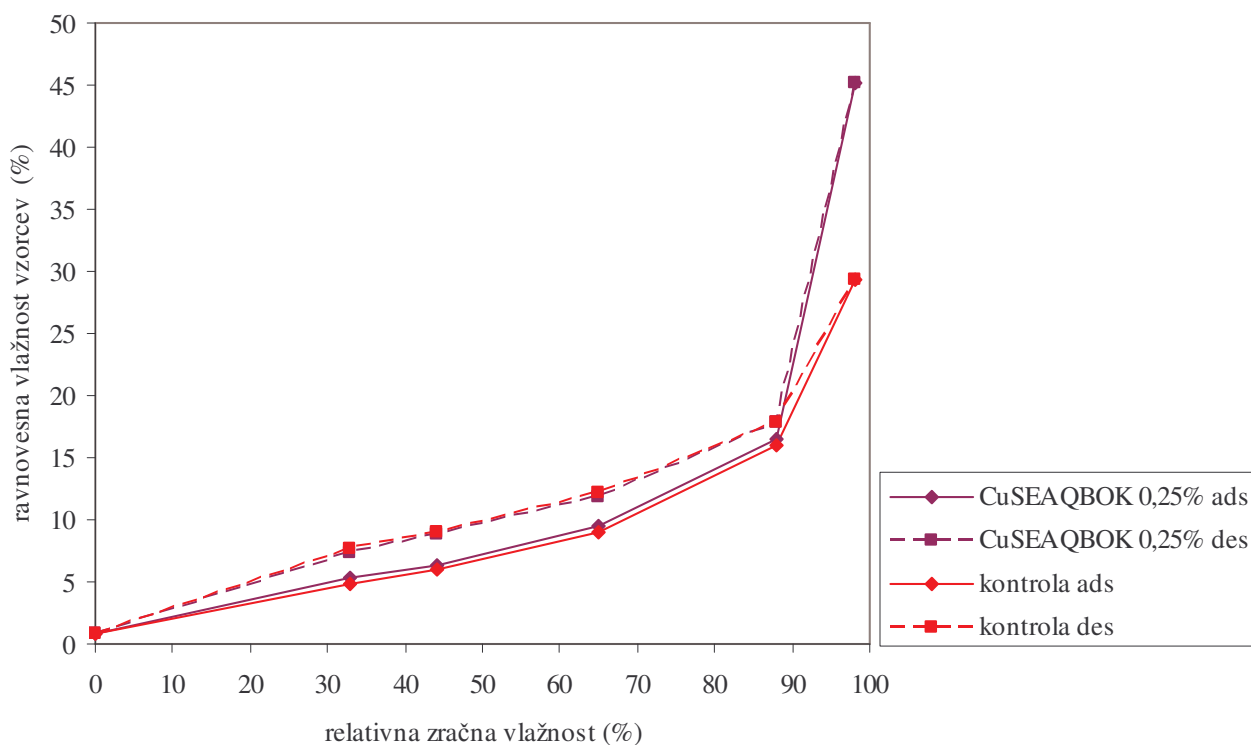
Slika 11: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti vzorcev impregniranih s pripravkom CuSEAQBOK ($c_{Cu} = 1$ %) in kontrolnih ne impregniranih vzorcev.

Vzorci impregnirani s pripravki, ki so vsebovali baker, etanolamin, kvartarno amonijevo spojino, bor in oktanojsko kislino, so se pri klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo najbolj navlažili. Ti vzorci so bili skoraj še enkrat bolj vlažni, kot pa kontrolni vzorci (preglednica 16, slika 11).

Očitno je, da higroskopsnost impregniranega lesa ne poveča le etanolamin in bakrov(II) sulfat, temveč tudi bor, kvartarna amonijeve spojina in oktanojska kislina. Po drugi strani pa smo zadovoljni, da je ta zaščitni pripravek povečal ravnovesno vlažnost vzorcem lesa le pri najvišji relativni zračni vlažnosti. Na vlažnost lesa v ostalih vlažnostih pa ni imel bistvenega vpliva.

Preglednica 17: Ravnovesne vlažnosti vzorcev prepojenih s pripravkom CuSEAQBOK ($c_{Cu} = 0,25 \%$) in kontrolnih vzorcev v odvisnosti od relativne zračne vlažnosti. Standardni odkloni so podani v oklepajih.

relativna zračna vlažnost pripravek adsorpcija-desorpcija	0 %	33 %	44 %	65 %	88 %	98-100 %
ADSORPCIJA	ravnovesna vlažnost vzorcev (%)					
CuSEAQBOK 0,25 %	0,9 (0,02)	5,4 (0,21)	6,4 (0,25)	9,4 (0,25)	16,5 (0,42)	45,2 (11,22)
kontrola	0,9 (0,02)	4,8 (0,32)	6,0 (0,33)	9,0 (0,31)	15,9 (0,44)	29,4 (3,46)
DESORPCIJA						
CuSEAQBOK 0,25 %	0,9 (0,02)	7,4 (0,52)	8,8 (0,53)	11,8 (0,54)	17,9 (0,66)	45,2 (11,22)
kontrola	0,9 (0,01)	7,7 (0,42)	9,0 (0,32)	12,2 (0,36)	17,8 (0,36)	29,4 (3,46)



Slika 12: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti vzorcev impregniranih s pripravkom CuSEAQBOK ($c_{Cu} = 0,25 \%$) in kontrolnih ne impregniranih vzorcev.

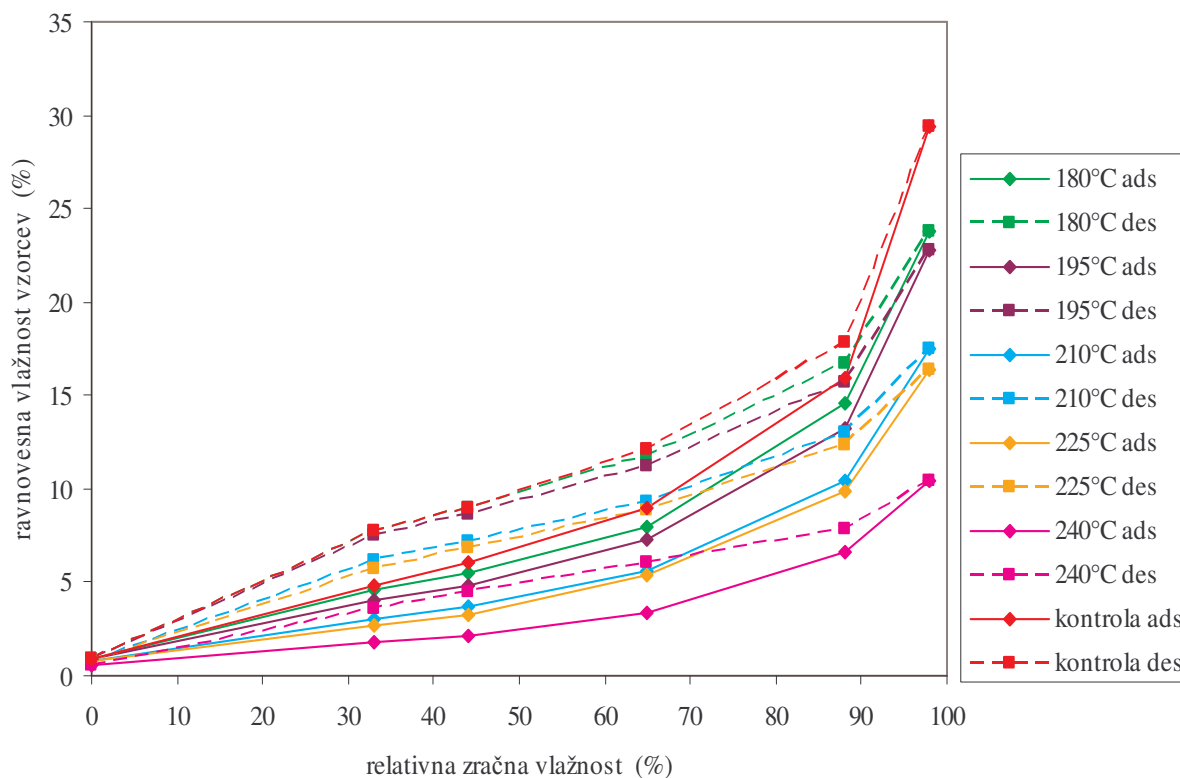
Vpliv sestave zaščitnih pripravkov je bil nižji pri vzorcih impregniranih s pripravki nižjih koncentracij.

Vlažnost impregniranih vzorcev, impregniranih z bolj koncentriranimi pripravki je bila pri klimi z najvišjo relativno zračno vlažnostjo le za 13 odstotnih točk višja od vzorcev impregniranih pri nižji koncentraciji (preglednica 17, slika 12).

4.7 SORPCIJSKE LASTNOSTI TERMIČNO MODIFICIRANIH VZORCEV

Preglednica 18: Ravnesne vlažnosti termično modificiranih vzorcev in kontrolnih vzorcev v odvisnosti od relativne zračne vlažnosti. Standardni odkloni so podani v oklepajih.

relativna zračna vlažnost temperatura modifikacije	0 %	33 %	44 %	65 %	88 %	98-100 %
ADSORPCIJA	ravnesna vlažnost vzorcev (%)					
180 (°C)	0,9 (0,02)	4,6 (0,15)	5,5 (0,17)	8,0 (0,23)	14,6 (0,30)	23,8 (1,33)
195 (°C)	0,9 (0,02)	4,0 (0,16)	4,9 (0,19)	7,3 (0,29)	13,3 (0,35)	22,8 (3,06)
210 (°C)	0,8 (0,02)	3,0 (0,15)	3,7 (0,15)	5,6 (0,20)	10,4 (0,20)	17,5 (1,80)
225 (°C)	0,8 (0,02)	2,6 (0,27)	3,3 (0,24)	5,3 (0,26)	9,8 (0,45)	16,4 (2,16)
240 (°C)	0,6 (0,01)	1,8 (0,17)	2,1 (0,26)	3,4 (0,25)	6,6 (0,41)	10,4 (1,76)
kontrola	0,9 (0,02)	4,8 (0,32)	6,0 (0,33)	9,0 (0,31)	15,9 (0,44)	29,4 (3,46)
DESORPCIJA						
180 (°C)	0,9 (0,02)	7,7 (0,16)	9,0 (0,14)	11,8 (0,17)	16,7 (0,27)	23,8 (1,33)
195 (°C)	0,9 (0,02)	7,5 (0,15)	8,6 (0,32)	11,2 (0,29)	15,8 (0,30)	22,8 (3,06)
210 (°C)	0,8 (0,02)	6,2 (0,15)	7,2 (0,26)	9,4 (0,13)	13,0 (0,18)	17,5 (1,80)
225 (°C)	0,8 (0,02)	5,8 (0,31)	6,9 (0,28)	8,9 (0,35)	12,3 (0,39)	16,4 (2,16)
240 (°C)	0,6 (0,02)	3,6 (0,23)	4,5 (0,41)	6,0 (0,26)	7,9 (0,25)	10,4 (1,76)
kontrola	0,9 (0,01)	7,7 (0,42)	9,0 (0,32)	12,2 (0,36)	17,8 (0,36)	29,4 (3,46)



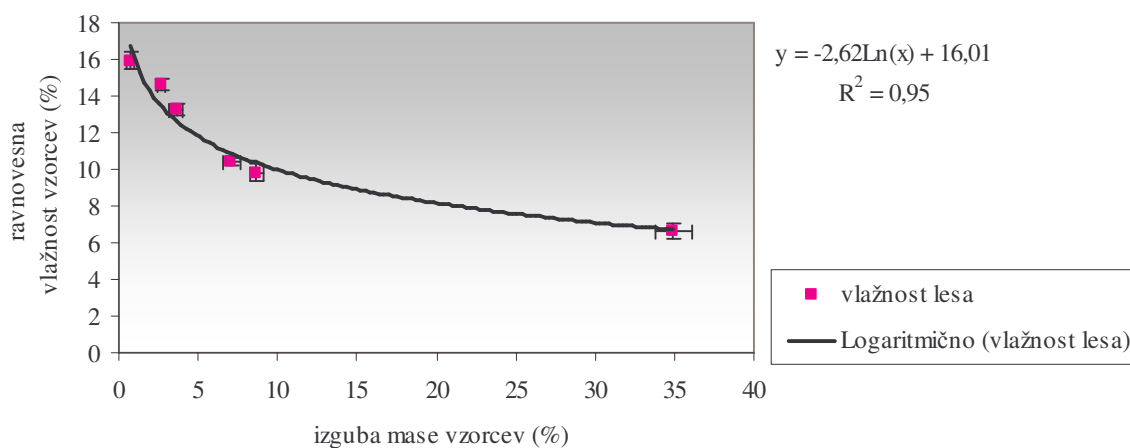
Slika 13: Grafični prikaz sorpcijskih lastnosti termično modificiranih vzorcev pri različnih temperaturah in kontrolnih ne modificiranih vzorcev.

Kot je razvidno iz (preglednice 18, slike 13), so vzorci modificirani pri višjih temperaturah dosegali v procesu adsorpcije in desorpcije nižje vrednosti ravnovesne vlažnosti, kot pa kontrolni in neobdelani vzorci. To pomeni, da so se manj navlažili in hitreje posušili, kot pa kontrolni vzorci. V kolikor v našem primeru opazujemo pri najvišji temperaturi (240 °C) modificirane vzorce, izpostavljene klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo, ugotovimo, da so njihove ravnovesne vlažnosti (10,4 %) za kar 19 odstotnih točk nižje od kontrolnih vzorcev (29,4 %). Pomembno vlogo igra tudi temperatura modifikacije. Vzorci modificirani pri nižjih temperaturah, so dosegali višje ravnovesne vlažnosti, posledično pa postanejo bolj dovzetni za higroskopsnost, kot pa tisti, ki smo jih modificirali pri višjih temperaturah. Nižjo higroskopsnost termično obdelanega lesa lahko pripisujemo delni termični razgradnji manj stabilnih komponent lesa, kot so hemiceluloze. Intenzivnost razgradnje premosorazmerno narašča s temperaturo. Ker prihaja med termično obdelavo

tudi do intenzivnega sušenja, se skupaj z vodo iz lesa izločijo tudi razpadni produkti. Delež najbolj higroskopnih komponent se v lesu zmanjšuje, trajno pa je nižja tudi sorpcijska kapaciteta.

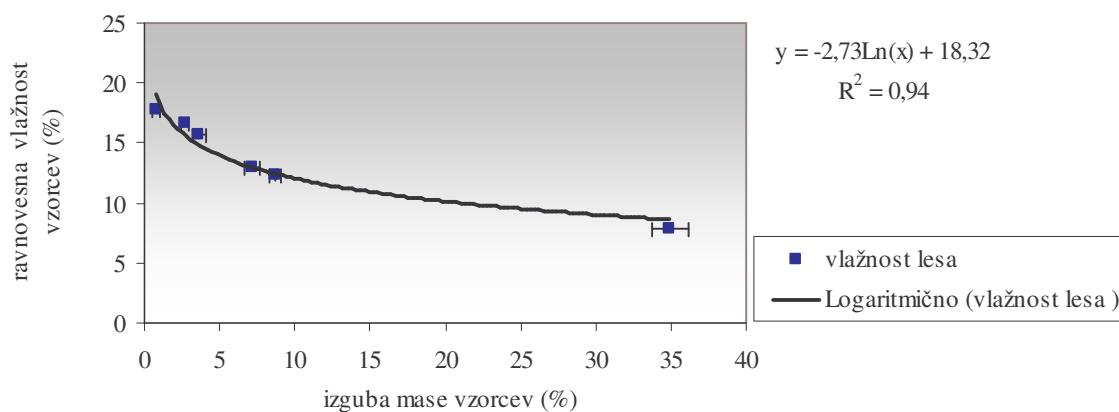
4.8 SORPCIJSKE LASTNOSTI VZORCEV V ODVISTNOSTI OD SPREMEMBE MASE OPAŽENE PRI TERMIČNI MODIFIKACIJI

4.8.1 Lastnosti vzorcev pri postopku adsorpcije



Slika 14: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.

4.8.2 Lastnosti vzorcev pri postopku desorpcije



Slika 15: Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.

Sorpcijske lastnosti vzorcev so v tesni povezavi z izgubo mase. Z zviševanjem temperatur termične modifikacije, se izguba mas vzorcev povečuje, posledično pa se zmanjšujejo ravnovesne vlažnosti vzorcev. To nam nazorno prikazujeta tudi (sliki 14 in 15). Večja kot je sprememba-izguba mase, nižja je ravnovesna vlažnost.

5 SKLEPI

Vzorci impregnirani z bolj koncentriranimi pripravki so vpili večjo količino zaščitnih sredstev. Najvišji navzem (645 kg/m^3) smo opazili pri pripravku CuSEAQBOK, ki sestoji iz bakrovega(II) sulfata, etanolamina, kvartarne amonijeve spojine, bora in oktanojske kisline.

Med kondicioniranjem pri klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo, so se vzorci impregnirani s pripravki na osnovi bakra in etanolamina z visoko koncentracijo ($c_{\text{Cu}} = 1 \%$), bolj navlažili, kot pa kontrolni vzorci. V procesu desorpcije so imeli kontrolni vzorci nekoliko nižje ravnovesne vlažnosti, čeprav je bila vlažnost s CuSEA impregniranega lesa izpostavljenega klimi s 98-100 % relativno zračno vlažnostjo, za skoraj dve tretjini višja od vlažnosti kontrolnih vzorcev. Poleg higroskopnosti bakra je svoj delež prispeval tudi etanolamin. Vpliv etanolamina je bil nižji pri vzorcih impregniranih s pripravki nižjih koncentracij.

Vzorci impregnirani s pripravkom SEAQBOK so se najbolj navlažili. Očitno na povečano higroskopnost vzorcev tega pripravka poleg bakrovega(II) sulfata in etanolamina dodatno vplivajo še ostale komponente (bor, oktanojska kislina, kvartarna amonijeva spojina).

Hipoteza, da bodo vzorci višjih koncentracij bolj vlažni, kot pa tisti prepojeni z raztopinami nižjih koncentracij je potrjena. Te razlike se povečujejo pri klimah z višjo vrednostjo relativne zračne vlažnosti.

S poskusi smo dokazali, da imajo vsi termično modificirani vzorci nižje ravnovesne vlažnosti pri vseh klimah izpostavitve, kot pa kontrolni in neobdelani vzorci. Vzorci modificirani pri višjih temperaturah se manj navlažijo, kot tisti, ki smo jih modificirali pri nižjih temperaturah.

Ugotovili smo, da so sorpcijske lastnosti v tesni povezavi z izgubo mase pri termični modifikaciji. Višja kot je temperatura termične modifikacije, večja je izguba mase, posledično pa je manjša tudi ravnovesna vlažnost vzorcev in s tem higroskopičnost.

Pri termično modificiranih vzorcih smo opazili tudi zmanjšanje dimenzij. Zaradi depolerimizacije lesnih komponent se zmanjšujejo fizikalne lastnosti (udarna žilavost, modul elastičnosti, trdota, upogibna in natezna trdnost). Dokaz kemičnih sprememb v lesu je tudi barva vzorcev, ki z zviševanjem temperature modifikacije postajajo temnejši. Še posebej je to vidno pri najvišji temperaturi modifikacije.

Na podlagi dobljenih rezultatov raziskave lahko sklepamo, da obdelava lesa s pripravki na osnovi bakra in etanolamina zvišuje ravnovesno vlažnost lesa. Z razliko od termične modifikacije, pri kateri dosežemo, da z zviševanjem temperatur modifikacije znižujemo sorptivnost lesa. Z zmanjševanjem števila sorpcijskih mest naj bi vplivali na zniževanje ravnovesnih vlažnosti v celotnem higroskopskem območju, v zgornjem območju pa se temu pridruži še večja togost celične stene in s tem manjše možnosti nabrekanja, kot posledica vezi med zblížanimi mikrofibrilami.

6 POVZETEK

Naravna odpornost in zaščita lesa velikokrat ne zadostuje, zato uporabljamo biocide. Eni takšnih biocidov so vsekakor pripravki na osnovi bakrovih spojin, ki se uporabljajo že zelo dolgo. Njihova slabost je izpiranje bakra iz lesa. Problem izpiranja so rešili z dodajanjem kromovih spojin, ki pa so konkerogene. Nadomestili so jih z uvajanjem etanolamina in karboksilnih kislin, kot dobra alternativa pa je tudi modifikacija lesa.

Z namenom določiti sorpcijske lastnosti zaščitenega lesa smo izdelali vzorce iz smrekovine, naše najpomembnejše drevesne vrste. Del vzorcev smo vakuumsko impregnirali s pripravki na osnovi bakrovega(II) sulfata in etanolamina (CuS, CuSEA, CuSEAQBOK) dveh različnih koncentracij. Drugo polovico vzorcev smo termično modificirali pri temperaturah (180 °C, 195 °C, 210 °C, 225 °C, 240 °C). Vse vzorce smo izpostavili petim klimam z različnimi relativnimi zračnimi vlažnostmi (33 %, 44 %, 65 %, 88 %, 98-100 %) in izračunali adsorpcijske in desorpcijske krivulje. Vzorci impregnirani z bolj koncentriranimi pripravki so v povprečju vpili večjo količino zaščitnih pripravkov (645 kg/m^3) in se kasneje tudi pri klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo najbolj navlažili ($u_r = 57,60 \%$). Na sorpcijske lastnosti lesa zaščitenega z bakrovimi pripravki vakuumu vpliva postopek zaščite sestava pripravka. Očitno na povečano higroskopnost vzorcev poleg bakrovega(II) sulfata in etanolamina dodatno vplivajo še ostale komponente, kot so bor, kvartarna amonijeva spojina in oktanojska kislina. S poskusi smo dokazali, da imajo vsi termično modificirani vzorci nižje ravnovesne vlažnosti pri vseh klimah izpostavitve, kot pa kontrolni in neobdelani vzorci. Ugotovili smo, da so sorpcijske lastnosti v tesni povezavi z izgubo mase pri termični modifikaciji. Višja kot je temperatura termične modifikacije (240 °C), večja je izguba mase (34,93 %) posledično pa je manjša tudi ravnovesna vlažnost vzorcev in s tem dovzetnost za higroskopičnost.

7 VIRI

1. Allen R., Braybrook L., Glenham S., Halsey J., Skull A., Smith Z., Wood G. 1992. Chemical safety data sheets. Vol. 5: Flammable Chemicals. Cambridge, The royal Society of Chemistry: 33-96
2. Brenčič J., Lazarini F. 1993. Splošna in lesna kemija. Ljubljana, Državna založba Slovenije: 220 str.
3. Cooper P.A. 1998. Diffusion of copper in wood cell walls following vacuum treatment. *Wood and fibre Science*, 30, 6: 382-395
4. Eaton R.A., Hale M.D.C. 1993. Wood decay, pests and protection. London, Chapman and Hall: 250 str.
5. Fengel D., Wegener G. 1989. Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin, New York, Walter de Gruyter: 611 str.
6. Forster S.C., Williams G.R., Van Der Flaas M., Bacon M., Gors J. 2002. Bethogard; A new wood protective fungicide for use in metal - free ground contact wood preservatives. International Research Group for Wood Preservation. IRG / WP 3680: 12 str.
7. Gorišek Ž. 1994. Sušenje lesa. Ljubljana, Lesarska založba, Zveza društev inženjerjev in tehnikov lesarstva Slovenije: 235 str.
8. Gupta U. 1979. Copper in the environment. Part 1. New York, John Wiley & Sons: 215 str.
9. Häger B., Jonson G.C., Thornton J.D. 2001. The Condition, after 31 Years Exposure, of Pine Stakes Treated with Amonniacal Copper-Based Preservatives. *Holzforschung*, 53, 5: 299-310
10. Hartley D., Kidd H. 1987. The agrochemicals handbook. 2nd edition. Nottingham, The Royal Society of Chemistry:
11. Hughes A.S. 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. Thesis, London, Imperial College of science, Tehnology and Medicine: 313 str.
12. Humar M. 2002. Interakcija bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in lesnimi glivami. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, BF, Oddelek za lesarstvo, 2002: 149 str.
13. Humar M. 2002. Zaščita lesa danes – jutri. *Les*. 56, 6: 184-188

14. Humar M., Pohleven F., Šentjurc M. 2003. Performance of Waterborne Cu(II) Octanoate/Etolamine Wood Preservatives. *Holzforschung*, 57, 2: 127-134
15. Jamsa S., Viitaniemi P. 2001. Heat treatment of wood – better durability without Chemicals. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 6 str.
16. Jiang X., Ruddick J.N.R. 1999. A spectroscopic investigation of copper ethylenediamine fixation in wood. The International Research Group on Wood Preservation, Document IRG / WP, 99-20160: 13-13
17. Lebow S. 2004. Alternatives to Chromated Copper Arsenate (CCA) for Residential Construction. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory Madison, Wisconsin. Prepared for Proceedings of the Environmental Impacts of Preservative-Treated Wood Conference Orlando, Florida. February 8-10, 2004
18. Lewis R.J. 1992. Sax's dangerous properties of industrial materials. Vol.1, Vol.2, Vol.3. 8th edition. New York, Van Nostrand Reinhold: 4339 str.
19. Militz H. 2002. Thermal treatment of wood: European Processes and their background. IRG/WP 02-40241: 18 str.
20. Patzelt M., Stingl R., Teischinger A. 2002. Thermische Modifikation von Holz und deren Einfluss auf ausgewählte Holzeigenschaften, V: Modifiziertes Holz: Eigenschaften und Märkte (Teischinger A., Stingl R. =ed.). Wien, LIGNOVISIONEN: 101-147
21. Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries—summary of the answers to the questionnaire—the last correction in February 1998, Bruselj, COST E2: 2 str.
22. Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci. *Nova proizvodnja*, 43, 3: 94-98
23. Pohleven F., Šentjurc M., Dagarin F. 1994. Investigation of amonical cooper(II) octanoate in aqueous solutions and its determination in impregnated wood. *Holzfotschung*, 48, 5: 371-374
24. Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. *Forest products journal* 50, 9: 12-19
25. Preston A.F., Jin L. 1991. Wood—chemical interactions and their effect on preservative performance. V: The chemistry of wood preservation. Teddington, 28. feb.–1. Mar. 1991. thompson R. (ed.). Cambridge, The Royal Society of Chemistry: 88-100

26. Rapp A.O., Sailer M. 2001 Oil heat treatment of wood in Germany – state of the art. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxemborg, Office for Official Publications of the European Communités: 18str.
27. Rapp O. A. 2001. Review on heat treatments of wood. COST A E22: 61 str.
28. Rep G., Pohleven F. 2002. Wood modification - a promising method for wood preservation = Modifikacija drva – obečavajuća metoda za zaščito drva. Drvna industrija, 52, 2: 71-76
29. Rep G., Pohleven F., Bučar B. 2004 Characteristics of thermally modified wood in vacuum. IRG/WP 04-40287: 8 str.
30. Richardson H.W. 1997. Handbook of copper compounds and applications. New York, M. Dekker. 93-122
31. Sailer M., Rapp A.O., Leithoff H. 2000. Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment. IRG/WP 00-40162: 12 str.
32. SIST EN 335-1 (Durability of wood and wood-based products; Definition of hazard classes of biological attack; Part 1: General = Trajnost lesa in lesnih materialov – Definicija razredov izpostavitve pred biološkim napadom. 1del: Splošno). 1995: 4 str.
33. Skaar C. 1988. Wood Water relations. Berlin, Heilderberg, New York, Tokyo, Springer – Verlag: 283 str.
34. Sundman C.E. 1984. Tests with ammoniacal copper and alkyl ammonium compounds as wood preservatives. International Research Group for Wood Preservation. IRG/WP 84-3299: 30str.
35. Syrjanen T., Oy K.2001. Production and Classification of heat treated wood in Finland. V: Review on heat treaments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communités: 9 str.
36. Teischinger A., Stingl R. 2002. Modifiziertes Holz:Eigenschaften und Märkte. Wien. 226 str.
37. Tjeerdsma B.F., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P Miltz H. 1998. Characterisation of thermally modified wood. Molecular reasons for wood performance improvment. Holz als Roh – und Werkstoff, 56: 149-153
38. Unger A., Schniewind A.P., Unger W. 2001. Conservation of Wood Artifacts. Berlin, 165–265

39. Vernois M. 2001. Heat treatment of wood in France – state of the art. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 8 str.
40. Woodward B., De Groot R. 1999. Tolerance of *Wolfiporia cocos* isolated to copper in agar media. *Forest Products Journal*, 49, 3: 87-94
41. Zabel R.A. 1954. Variations in preservative tolerance of wood-destroying fungi. *Forest product research society journal*, 4, 2: 166-169
42. Zabel R.A., Morell J.J. 1992. *Wood microbiology. Decay and its prevention*. San Diego, Academic Press, Inc.: 497 str.
43. Zhang J., Kaden D.P. 2000. EPR analyses of copper-amine treated southern pine. *Holzforschung*, 54, 4: 343-348
44. Merck-Chemical Databases 2006.
<http://www.merck.de/servlet/PB/menu/10079000/index.html> (22. avg. 2006)

ZAHVALA

Za strokovno vodenje in vsestransko pomoč pri izdelavi diplomskega dela se zahvaljujem doc.dr. Mihi HUMARJU in Gregorju REPU.

Zahvaljujem se tudi prof.dr. Željku GORIŠKU za opravljeno recenzijo.

Iskrena hvala tudi vsem ostalim, ki so mi bili v oporo in so mi kakorkoli pomagali v času izdelave diplomske naloge.

PRILOGE

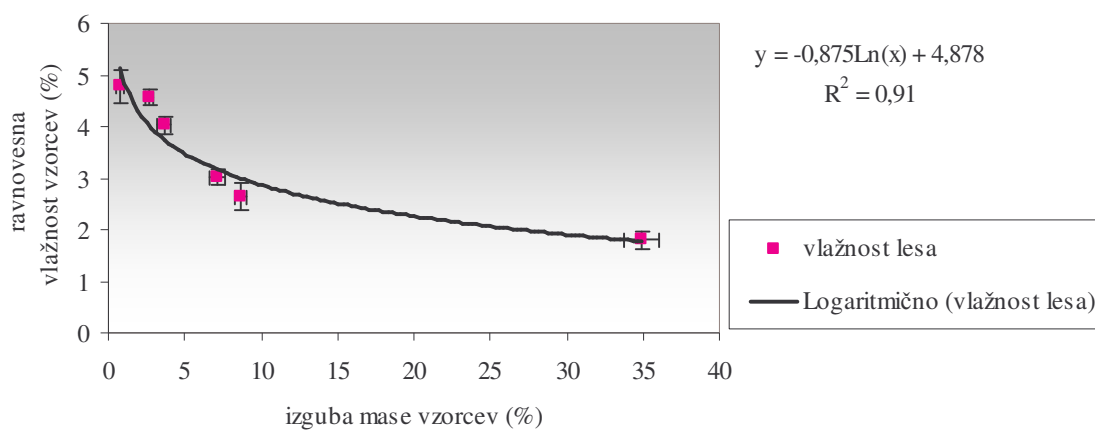
Priloga A

Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi s 33 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije.

temperatura modifikacije (°C)	povprečna izguba mase vzorcev (%)	standardni odklon	povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev (%)	standardni odklon
180	2,662	0,23	4,559	0,15
195	3,632	0,42	4,030	0,16
210	7,106	0,50	3,007	0,15
225	8,670	0,42	2,641	0,27
240	34,930	1,18	1,794	0,17
kontrola	0,755	0,24	4,791	0,32

Priloga A1

Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi s 33 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.



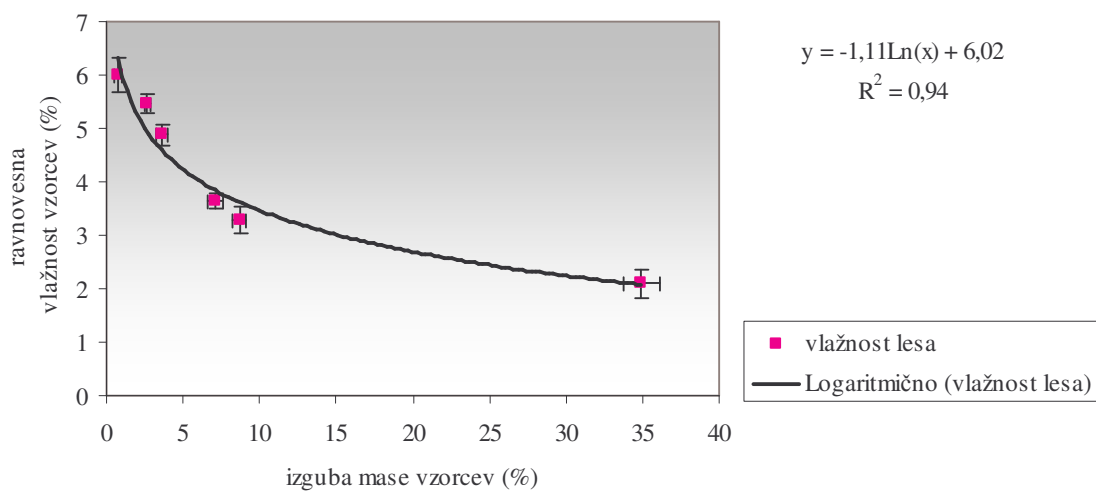
Priloga B

Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi s 44 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije.

temperatura modifikacije (°C)	povprečna izguba mase vzorcev (%)	standardni odklon	povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev (%)	standardni odklon
180	2,662	0,23	5,473	0,18
195	3,632	0,42	4,876	0,19
210	7,106	0,50	3,649	0,15
225	8,670	0,42	3,289	0,24
240	34,929	1,18	2,099	0,26
kontrola	0,755	0,24	6,002	0,33

Priloga B1

Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi s 44 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.



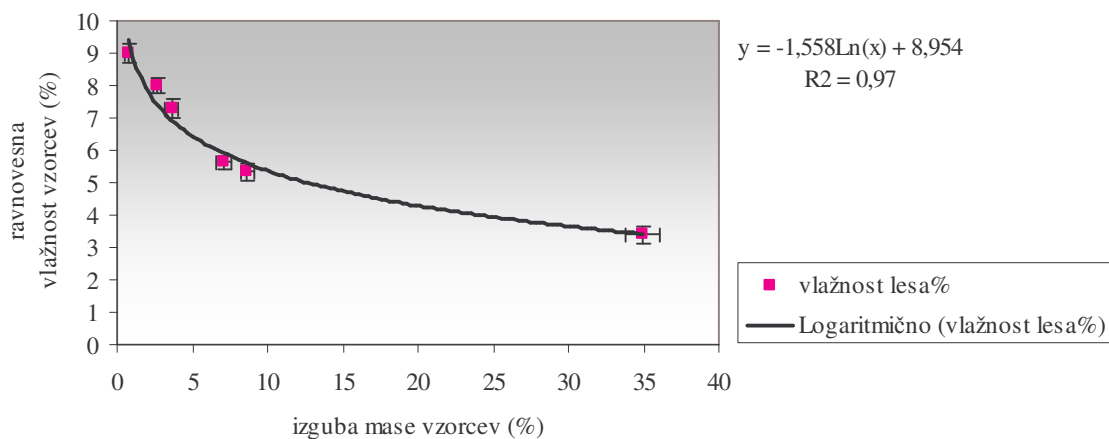
Priloga C

Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi s 65 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije.

temperatura modifikacije (°C)	povprečna izguba mase (%)	standardni odklon	povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev (%)	standardni odklon
180	2,662	0,23	7,981	0,23
195	3,632	0,42	7,318	0,29
210	7,106	0,50	5,642	0,20
225	8,670	0,42	5,332	0,26
240	34,929	1,18	3,397	0,25
kontrola	0,755	0,24	9,000	0,31

Priloga C1

Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi s 65 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.



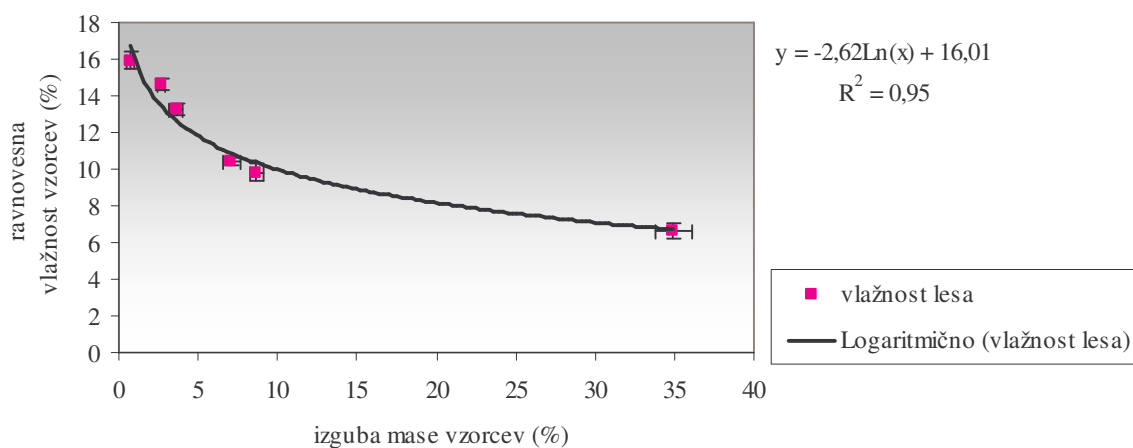
Priloga D

Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije.

temperatura modifikacije (°C)	povprečna izguba mase (%)	standardni odklon	povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev (%)	standardni odklon
180	2,662	0,23	14,638	0,30
195	3,632	0,42	13,269	0,35
210	7,106	0,50	10,423	0,20
225	8,670	0,42	9,821	0,45
240	34,929	1,18	6,643	0,41
kontrola	0,755	0,24	15,938	0,44

Priloga D1

Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.



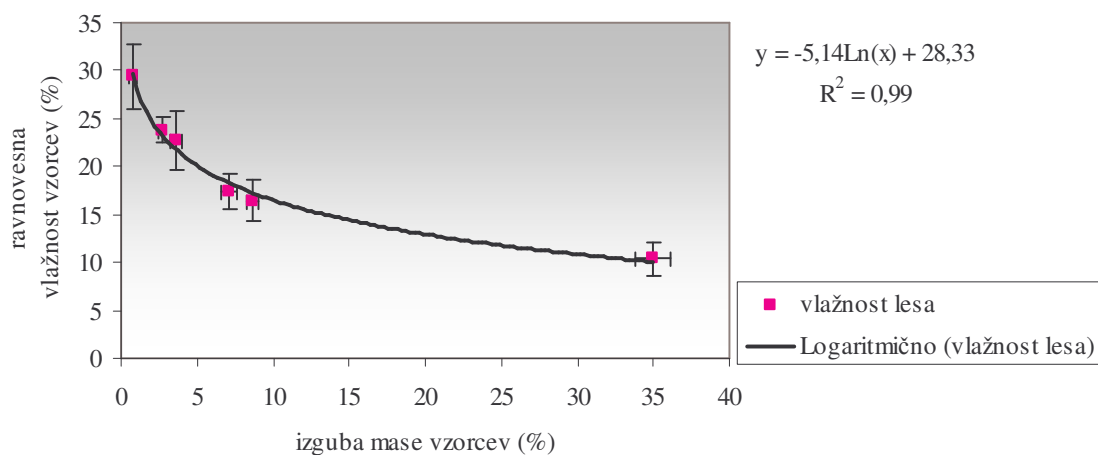
Priloga E

Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije.

temperatura modifikacije (°C)	povprečna izguba mase (%)	standardni odklon	povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev (%)	standardni odklon
180	2,662	0,23	23,817	1,33
195	3,632	0,42	22,800	3,06
210	7,106	0,50	17,445	1,80
225	8,670	0,42	16,406	2,16
240	34,929	1,18	10,412	1,76
kontrola	0,755	0,24	29,389	3,46

Priloga E1

Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.



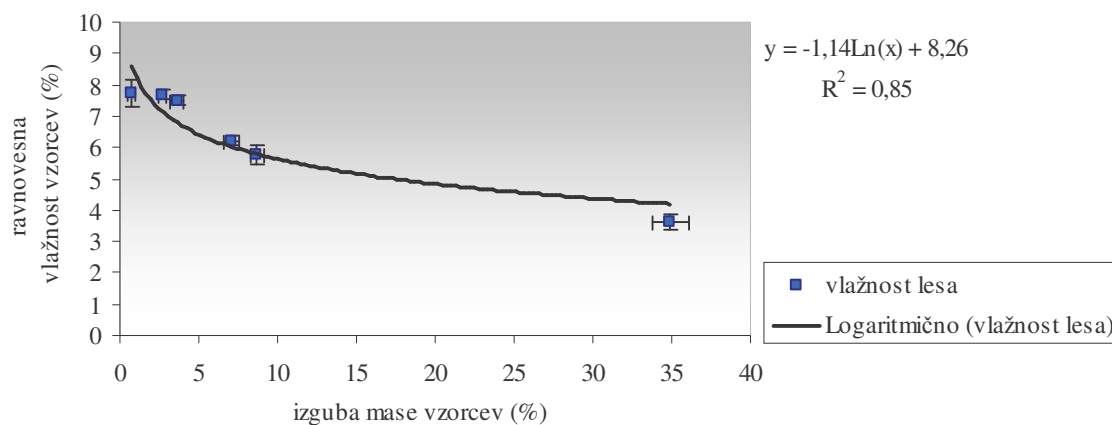
Priloga F

Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi s 33 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije.

temperatura modifikacije (°C)	povprečna izguba mase (%)	standardni odklon	povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev (%)	standardni odklon
180	2,662	0,23	7,689	0,16
195	3,632	0,42	7,504	0,15
210	7,106	0,50	6,211	0,15
225	8,670	0,42	5,760	0,31
240	34,930	1,18	3,627	0,23
kontrola	0,755	0,24	7,722	0,42

Priloga F1

Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi s 33 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.



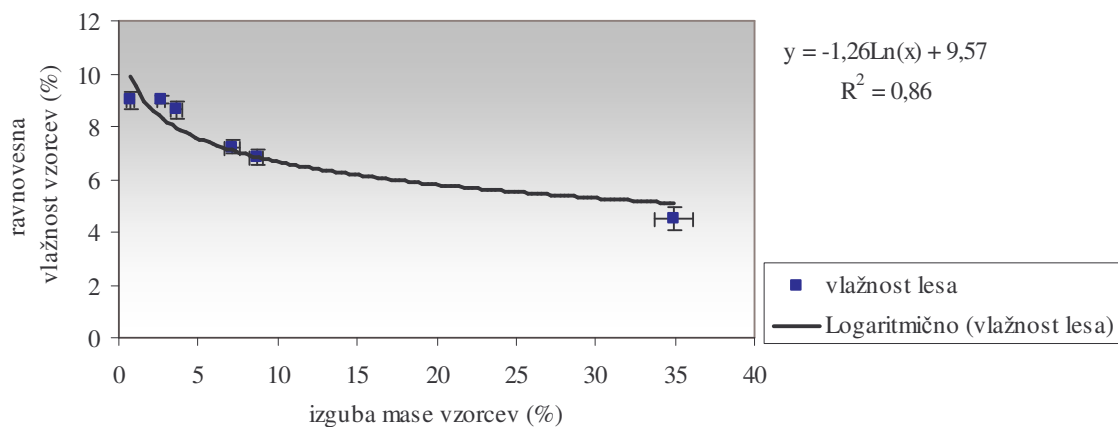
Priloga G

Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi s 44 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije.

temperatura modifikacije (°C)	povprečna izguba mase (%)	standardni odklon	povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev (%)	standardni odklon
180	2,662	0,23	9,002	0,15
195	3,632	0,42	8,640	0,32
210	7,106	0,50	7,232	0,26
225	8,670	0,42	6,861	0,28
240	34,930	1,18	4,504	0,41
kontrola	0,755	0,24	9,002	0,32

Priloga G1

Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi s 44 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.



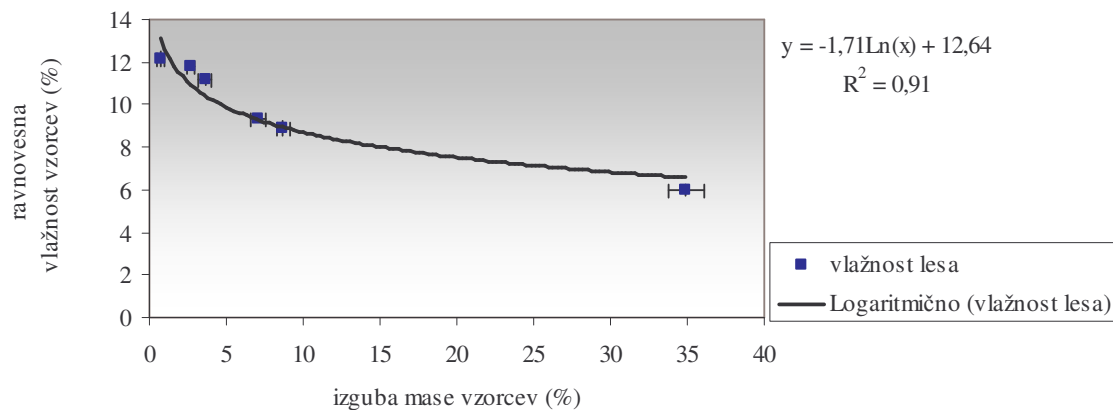
Priloga H

Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi s 65 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije.

temperatura modifikacije (°C)	povprečna izguba mase (%)	standardni odklon	povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev (%)	standardni odklon
180	2,662	0,23	11,755	0,17
195	3,632	0,42	11,179	0,29
210	7,106	0,50	9,362	0,13
225	8,670	0,42	8,855	0,36
240	34,930	1,18	6,014	0,26
kontrola	0,755	0,24	12,147	0,36

Priloga H1

Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi s 65 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.



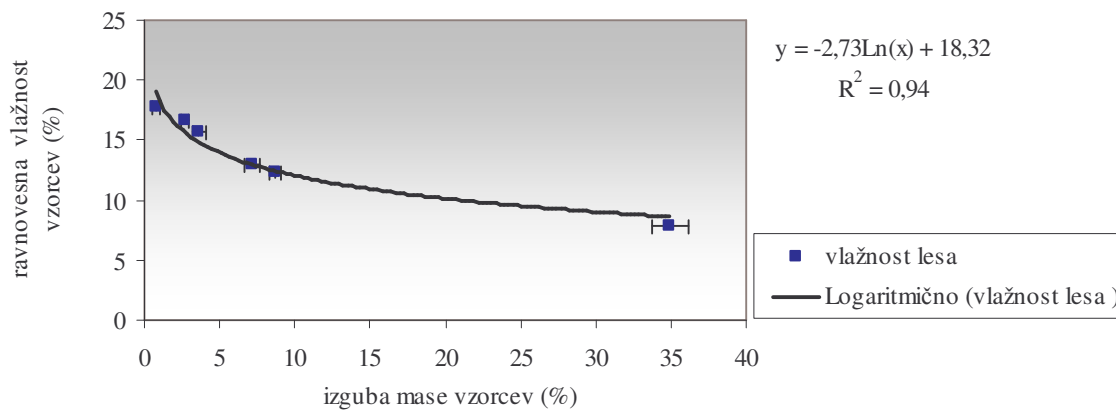
Priloga I

Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije.

temperatura modifikacije (°C)	povprečna izguba mase (%)	standardni odklon	povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev (%)	standardni odklon
180	2,662	0,23	16,712	0,27
195	3,632	0,42	15,756	0,30
210	7,106	0,50	12,995	0,18
225	8,670	0,42	12,329	0,39
240	34,930	1,18	7,904	0,25
kontrola	0,755	0,24	17,829	0,36

Priloga II

Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.



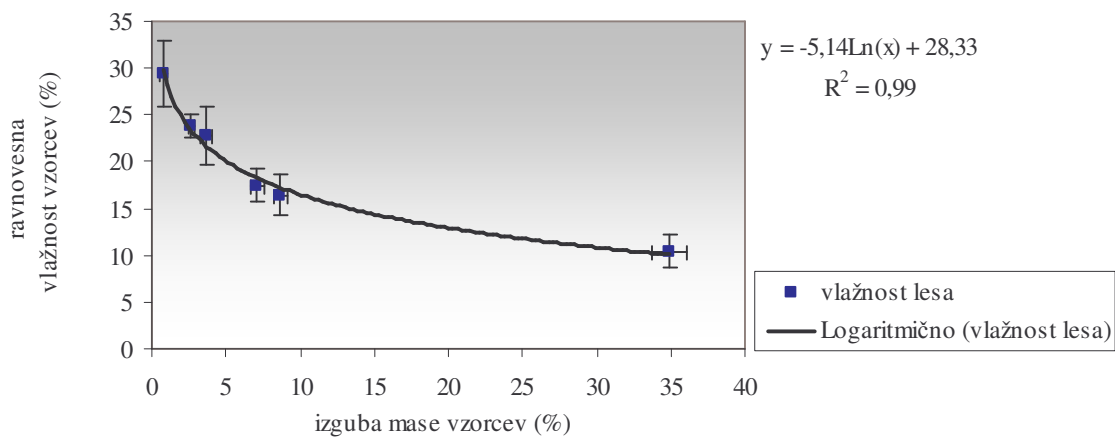
Priloga J

Povprečne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in povprečne ravnovesne vlažnosti pri klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije.

temperatura modifikacije (°C)	povprečna izguba mase (%)	standardni odklon	povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev (%)	standardni odklon
180	2,662	0,23	23,817	1,33
195	3,632	0,42	22,800	3,06
210	7,106	0,50	17,445	1,80
225	8,670	0,42	16,406	2,16
240	34,929	1,18	10,412	1,76
kontrola	0,755	0,24	29,389	3,46

Priloga J1

Povprečna ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljena v klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od povprečne izgube mase po postopku modifikacije.



Priloga K

Posamezne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in posamezne vrednosti ravnovesnih vlažnosti pri klimah s (33, 44, 65, 88, 98-100 %) relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije.

relativna zračna vlažnost temperatura modifikacije (°C)	33 %	44 %	65 %	88 %	98-100 %	izguba mase (%)
adsorpcija	ravnovesna vlažnost vzorcev (%)					
180	4,596	5,759	8,319	14,602	23,328	2,540
	4,623	5,541	7,950	14,948	22,863	2,701
	4,508	5,311	7,835	14,604	22,634	2,766
	4,503	5,458	7,727	14,415	23,492	2,922
	4,454	5,358	7,845	14,289	22,880	3,058
	4,609	5,574	7,987	14,986	23,311	2,460
	4,834	5,533	8,212	14,968	27,082	2,454
	4,539	5,571	8,322	14,856	23,682	2,318
	4,673	5,508	7,892	14,568	23,867	2,815
	4,254	5,120	7,717	14,148	25,031	2,590
195	4,017	4,974	7,484	13,462	25,179	2,992
	4,184	4,995	7,428	13,918	21,683	3,175
	3,877	4,797	6,983	13,079	19,867	4,273
	4,101	4,802	7,256	13,097	23,846	3,777
	3,988	4,811	7,281	13,163	20,456	4,257
	3,998	4,897	7,255	12,983	21,743	3,834
	4,300	4,999	7,796	13,274	30,288	3,421
	3,947	4,918	7,468	13,540	22,404	3,538
	4,156	5,140	7,477	13,502	21,618	3,535
	3,729	4,426	6,749	12,673	20,920	3,519
210	2,696	3,554	5,270	10,539	16,299	7,473
	3,172	3,808	5,719	10,559	17,183	6,747
	3,042	3,778	5,618	10,648	16,168	7,626
	3,094	3,566	5,810	10,298	16,675	6,369
	3,220	3,693	5,824	10,440	18,134	6,549
	2,987	3,737	5,862	10,736	17,110	6,618

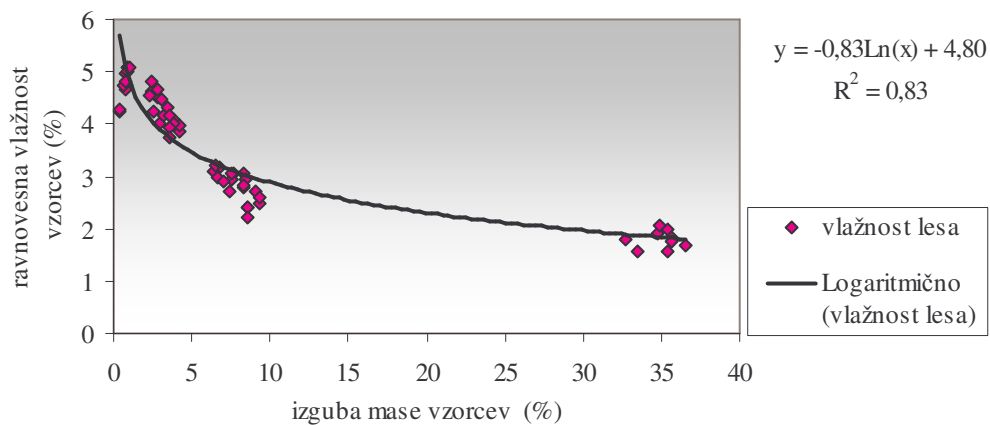
- se nadaljuje

-nadaljevanje

	2,938	3,672	5,630	10,282	17,993	7,516
	2,936	3,440	5,455	10,369	16,543	7,602
	3,070	3,818	5,815	10,307	22,161	7,545
	2,917	3,418	5,421	10,054	16,189	7,020
225	2,402	2,999	5,030	9,810	15,068	8,556
	2,484	3,236	5,243	9,759	15,278	9,296
	2,697	3,312	5,529	9,592	15,626	9,110
	2,603	3,231	5,243	9,644	15,680	9,326
	3,051	3,541	5,624	10,648	16,162	8,252
	2,956	3,577	5,440	10,159	17,486	8,406
	2,782	3,502	5,541	9,978	22,212	8,273
	2,813	3,419	5,601	10,087	16,028	8,335
	2,394	3,224	5,238	9,623	15,549	8,561
	2,228	2,847	4,827	8,911	14,975	8,587
240	1,567	1,739	3,116	6,559	8,797	33,505
	1,788	2,123	3,460	6,134	9,143	32,662
	1,978	2,494	3,869	6,793	11,092	35,403
	1,894	2,254	3,517	6,402	12,714	34,818
	2,076	2,416	3,607	7,349	10,922	34,855
	1,692	2,041	3,262	6,925	9,192	36,540
	1,833	2,006	3,216	6,501	9,094	35,605
	1,747	2,086	3,442	7,004	9,208	35,629
	1,569	1,738	3,088	6,125	13,548	35,344
kontrola	4,231	5,607	8,588	15,468	30,490	0,377
	4,278	5,373	8,436	15,220	25,397	0,349
	4,650	5,699	8,845	15,488	37,397	0,752
	4,965	6,098	9,046	16,073	30,129	0,754
	4,723	6,006	8,921	16,385	28,513	0,695
	5,084	6,292	9,257	16,614	28,363	0,935
	5,065	6,320	9,172	16,016	31,759	0,949
	4,997	6,235	9,160	16,025	26,153	0,914
	5,099	6,322	9,432	16,209	29,097	1,055
	4,813	6,068	9,147	15,876	26,597	0,770

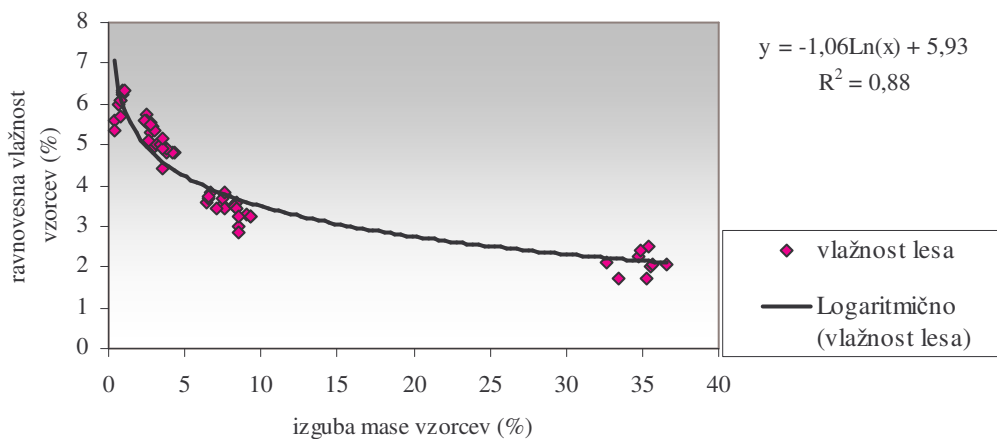
Priloga K1

Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi s 33 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.



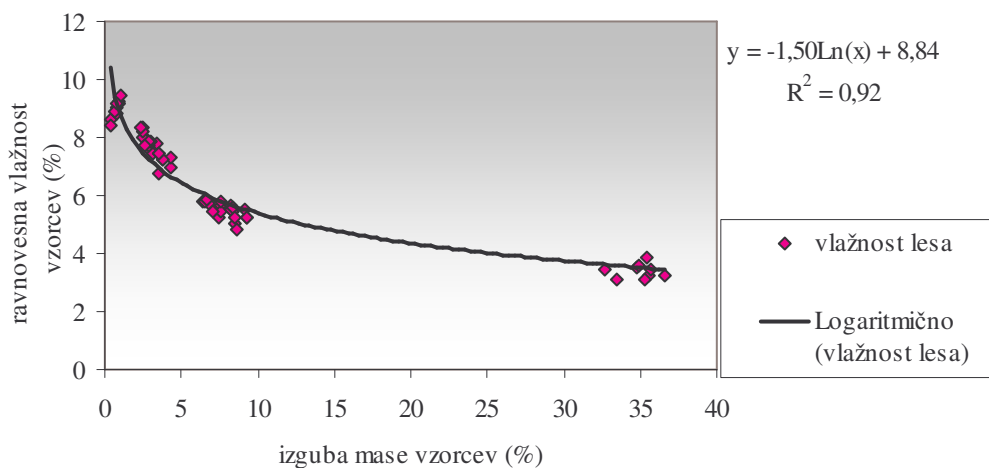
Priloga K2

Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi s 44 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.



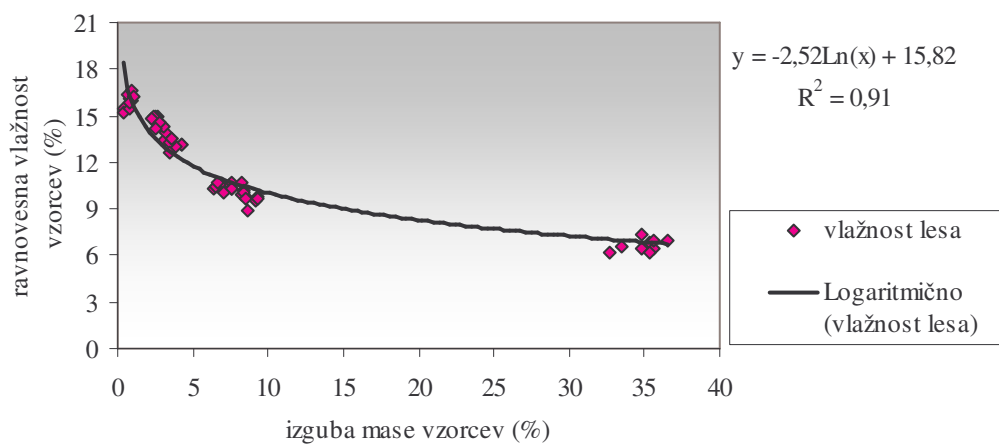
Priloga K3

Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi s 65 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.



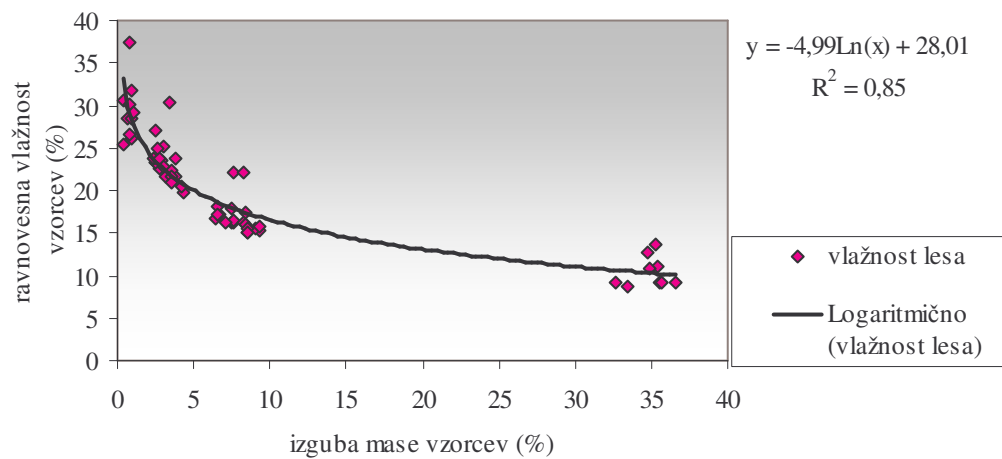
Priloga K4

Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.



Priloga K5

Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku adsorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.



Priloga L

Posamezne vrednosti spremembe mase vzorcev med postopkom termične modifikacije pri temperaturah (180, 195, 210, 225, 240 °C) in posamezne vrednosti ravnovesnih vlažnosti pri klimah s (33, 44, 65, 88, 98-100 %) relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije.

relativna zračna vlažnost temperatura modifikacije (°C)	98-100 %	88 %	65 %	44 %	33 %	izguba mase (%)
desorpcija	ravnovesna vlažnost vzorcev (%)					
180	23,328	16,812	11,926	9,133	7,853	2,540
	22,863	16,898	11,736	8,982	7,835	2,701
	22,634	16,324	11,736	8,868	7,376	2,766
	23,492	16,446	11,668	9,041	7,608	2,922
	22,880	16,776	11,689	8,976	7,845	3,058
	23,311	16,675	11,607	8,953	7,625	2,460
	27,082	17,181	11,939	9,144	7,863	2,454
	23,682	16,919	11,875	9,010	7,634	2,318
	23,867	16,714	11,946	9,204	7,654	2,815
	25,031	16,374	11,427	8,706	7,593	2,590
195	25,179	15,973	11,549	8,919	7,604	2,992
	21,683	16,120	11,137	8,819	7,544	3,175
	19,867	15,265	11,009	8,593	7,328	4,273
	23,846	15,785	10,994	8,658	7,606	3,777
	20,456	15,516	10,928	8,458	7,281	4,257
	21,743	15,454	11,186	8,715	7,592	3,834
	30,288	16,187	11,525	8,962	7,563	3,421
	22,404	15,726	11,233	7,954	7,468	3,538
	21,618	15,962	11,535	8,952	7,723	3,535
	20,920	15,577	10,698	8,375	7,330	3,519
210	16,299	12,745	9,191	7,108	6,127	7,473
	17,183	13,107	9,413	7,630	6,356	6,747
	16,168	13,101	9,421	7,336	6,232	7,626
	16,675	13,132	9,471	7,345	6,282	6,369
	18,134	13,281	9,493	7,363	6,179	6,549
	17,110	13,111	9,361	6,737	6,362	6,618

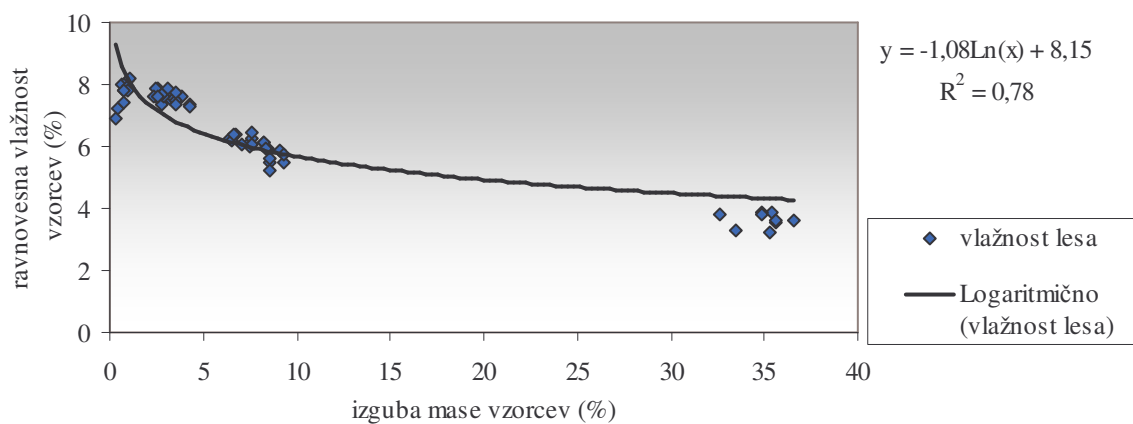
- se nadaljuje

- nadaljevanje

	17,993	12,852	9,302	7,099	5,998	7,516
	16,543	12,763	9,235	7,345	6,085	7,602
	22,161	12,927	9,558	7,437	6,439	7,545
	16,189	12,934	9,177	6,924	6,047	7,020
225	15,068	11,841	8,496	6,584	5,508	8,556
	15,278	11,892	8,505	6,623	5,494	9,296
	15,626	12,301	8,977	6,883	5,898	9,110
	15,680	12,285	8,764	6,752	5,746	9,326
	16,162	12,854	9,300	7,340	6,114	8,252
	17,486	12,643	9,041	7,178	5,936	8,406
	22,212	12,737	9,379	6,980	6,141	8,273
	16,028	12,633	9,117	7,056	5,965	8,335
	15,549	12,349	8,557	6,779	5,594	8,561
	14,975	11,757	8,416	6,436	5,198	8,587
240	8,797	7,592	5,698	4,321	3,288	33,505
	9,143	7,805	5,967	4,630	3,794	32,662
	11,092	8,169	6,449	4,901	3,869	35,403
	12,714	8,025	6,222	4,779	3,877	34,818
	10,922	8,370	6,329	4,968	3,777	34,855
	9,192	7,971	5,878	3,611	3,611	36,540
	9,094	7,711	5,809	4,426	3,562	35,605
	9,208	7,682	5,986	4,629	3,612	35,629
	13,548	7,812	5,787	4,269	3,256	35,344
kontrola	30,490	17,418	11,570	8,703	7,212	0,377
	25,397	17,190	11,500	8,436	6,904	0,349
	37,397	17,469	11,992	8,845	7,447	0,752
	30,129	18,000	12,106	9,159	7,799	0,754
	28,513	18,251	12,420	9,271	7,988	0,695
	28,363	18,041	12,551	9,366	8,159	0,935
	31,759	18,070	12,366	9,286	7,917	0,949
	26,153	17,713	12,312	8,710	7,810	0,914
	29,097	18,098	12,432	9,321	8,210	1,055
	26,597	18,043	12,226	8,919	7,778	0,770

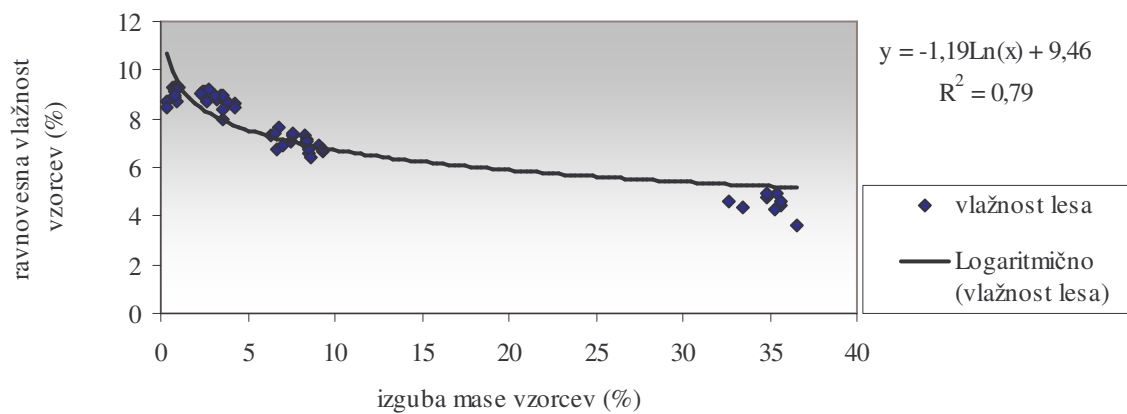
Priloga L1

Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi s 33 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.



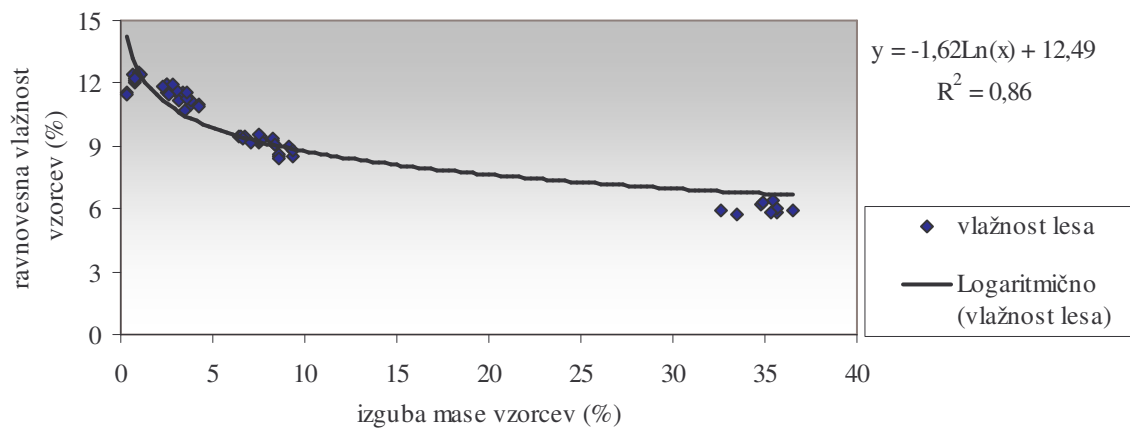
Priloga L2

Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi s 44 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.



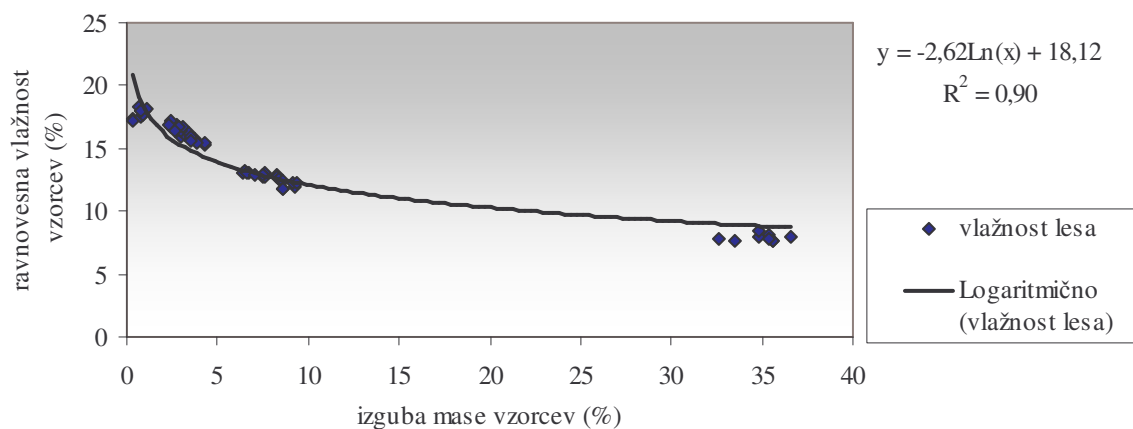
Priloga L3

Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi s 65 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.



Priloga L4

Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi z 88 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.



Priloga L5

Ravnovesna vlažnost vzorcev izpostavljenih v klimi z 98-100 % relativno zračno vlažnostjo pri postopku desorpcije v odvisnosti od izgube mase po termični modifikaciji.

