

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Tine VEG

**TERMIČNA MODIFIKACIJA RAZLIČNIH VRST
LESA**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2009

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Tine VEG

TERMIČNA MODIFIKACIJA RAZLIČNIH VRST LESA

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

THERMAL MODIFICATION OF DIFFERENT WOOD SPECIES

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2009

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa, kjer je bila izvedena modifikacija ter v laboratoriju za površinsko obdelavo Katedre za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin, Oddelka za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

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

Mentor: prof. dr. Franc Pohleven

Recenzent: prof. dr. Marko Petrič

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Diplomsko delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Tine VEG

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*841
KG	les/vrste/termična modifikacija/vakuum/barva
AV	VEG, Tine
SA	POHLEVEN, Franc (mentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2009
IN	TERMIČNA MODIFIKACIJA RAZLIČNIH VRST LESA
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	IX, 32 str., 4 pregl., 18 sl., 23 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	<p>S postopkom termične modifikacije lesu povečamo dimenzijsko stabilnost, obenem mu poslabšamo mehanske lastnosti in spremenimo barvo. Spremembe so zelo odvisne od temperature modifikacije. Postopek lahko uravnavamo tako, da s pomočjo parametrov modifikacije (temperature in časa) dosežemo želeno stopnjo spremembe strukture celične stene. Izbira vrednosti omenjenih parametrov se razlikuje glede na vrsto lesa. Termično smo modificirali 6 domačih drevesnih vrst: bor, smreko, jelko, kostanj, gaber in bukev. Polovico smo jih termično modificirali pri temperaturah 150 °C, 170 °C, 190 °C in 210 °C, ugotavljali izgubo mase in spremembo barve. Izguba mase se povečuje z naraščanjem temperature postopka, enako pa je tudi s potemnitvijo lesa; ta je zelo odvisna od drevesne vrste. Tako je npr. pri temperaturi 210 °C les gabra izgubil 16,27 % mase. Opazili smo, da pri nekaterih vzorcih že pri nižjih temperaturah prihaja do spremembe barve (170 °C). Gabrov les je potemnel za 39,7 % pri temperaturi modifikacije 210 °C. Z merjenjem barve obrušeni površini vzorcev smo ugotovili, da je notranjost lesa manj barvno spremenjena kot zunanja površina.</p>

KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Vs
- DC UDC 630*481
- CX wood/species/thermal modification/vacuum/colour
- AU VEG, Tine
- AA POHLEVEN, Franc (supervisor)/PETRIČ, Marko (co-advisor)
- PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
- PY 2009
- TI THERMAL MODIFICATION OF DIFFERENT WOOD SPECIES
- DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
- NO IX., 32 p., 4 tab., 18 fig., 23 ref.
- LA sl
- AL sl/en
- AB The process of thermal modification of wood increases dimensional stability of wood. At the same time, its mechanical characteristics are decreased and its colour changed. The changes are highly dependent on the temperature of modification. The procedure can be controlled by some parameters (temperature and time) to reach the acquired degree of structural changes in wood cell walls. However, these parameters vary as regards to the type of wood. We thermally modified 6 national wood species: Scots pine, Norway spruce, fir, chestnut, hornbeam and beech. Half of them were thermally modified at temperatures of 150 °C, 170 °C, 190 °C and 210 °C. We were studying the influence of modification temperature on mass loss and a colour change. We established that the loss of mass increases with a modification temperature and at the same time, the wood darkens. Darkening of wood during modification very much depends on of wood species. At a temperature of 210 °C mass loss of hornbeam wood reached 16.27 %. We also established, that at some species, the change of colour occurs at lower temperatures (170 °C), whilst the hornbeam darkens for 39.7 % at 210 °C. With colour measurements of sanded surfaces we established that the interior of wood exhibited lower colour changes than the wood's surfaces.

KAZALO VSEBINE

	Str.
Ključna dokumentacijska informacija	III
Key words documentation	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Kazalo prilog	IX
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 OKOLJEVARSTVENE ZAHTEVE.....	2
2.2 MODIFIKACIJA LESA.....	2
2.2.1 Načini modifikacije lesa	3
2.3 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA	3
2.4 SVETLOBA IN BARVE	4
2.4.1 Parametri termične modifikacije lesa.....	5
2.4.1.1 Drevesna vrsta	5
2.4.1.2 Temperatura.....	5
2.4.1.3 Čas modifikacije	6
2.4.2 Lastnosti termično modificiranega lesa.....	6
2.4.2.1 Dimenzijska stabilnost.....	6
2.4.2.2 Izguba mase lesa.....	8
2.4.2.3 Odpornost proti glivam in insektom.....	8
2.4.2.4 Mehanske lastnosti	9
2.4.2.5 Lepljenje modificiranega lesa.....	10
2.4.2.6 Vrednost pH.....	10
2.4.2.7 Vnetljivost	10
2.4.2.8 Barvne spremembe in vonj	10
2.5 UPORABA TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA	11
2.5.1 Termično modificiran les kot material	11
2.5.2 Uporaba	11

2.6	BARVNE SPREMEMBE TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA.....	12
2.6.1	Ovrednotenje barvnih sprememb	12
2.6.2	Numerično vrednotenje barve po CIE $L^*a^*b^*$ sistemu.....	12
2.6.3	Barvne spremembe po sistemu CIE $L^*a^*b^*$	13
2.6.4	Delovanje spektrofotometra (kolorimetra)	14
3	MATERIALI IN METODE	15
3.1	MATERIALI	15
3.1.1	Vzorci lesa	15
3.1.2	Razdelitev vzorcev	15
3.1.3	Vakuumska tlačna komora.....	15
3.1.4	Spektrofotometer	16
3.2	METODE	17
3.2.1	Priprava vzorcev na modifikacijo	17
3.2.2	Termična modifikacija lesa v vakuumu	17
3.2.3	Določanje izgube mase med termično modifikacijo	18
3.2.4	Določitev mesta merjenja barvnih sprememb	18
3.2.5	Merjenje spremembe barve na površini lesa	19
3.2.5.1	Prva meritev pred termično modifikacijo.....	19
3.2.5.2	Druga meritev po termični modifikaciji in sušenju	19
3.2.5.3	Tretja meritev po brušenju vzorcev	19
4	REZULTATI IN RAZPRAVA.....	21
4.1	REZULTATI	21
4.1.1	Izguba mase termično modificiranih vzorcev	21
4.2	BARVNE SPREMEMBE	22
4.2.1	Izmerjene barvne spremembe L^*	22
4.2.2	Izmerjene vrednosti ΔL^*	26
4.3	RAZPRAVA.....	28
5	SKLEPI	29
6	POVZETEK.....	30
7	VIRI	31
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Evropski razredi ogroženosti lesa (SIST EN 335-2)	9
Preglednica 2: Povprečne vrednosti izgube mase vzorcev lesa izražene v odstotkih pri temperaturah 150°, 170°, 190° in 210° C	21
Preglednica 3: Povprečne vrednosti L^* pri merjenju z kalorimetrom	22
Preglednica 4: Povprečne vrednosti ΔL^* pri merjenju z kalorimetrom.....	26

KAZALO SLIK

Slika 1:	CIE $L^*a^*b^*$ sistem (Golob in Golob, 2001)	13
Slika 2:	Merilni aparat (Spektrofotometer X-Rite SP 62) za merjenje barve.....	14
Slika 3:	Notranjost vakuumske tlačne komore	15
Slika 4:	Vakuumska tlačna komora	16
Slika 5:	Položaj spektrofotometra na vzorcu med merjenjem.....	18
Slika 6:	Robni tračni brusilni stroj.....	20
Slika 7:	Modificirana vzorca pred brušenjem.....	20
Slika 8:	Modificirana vzorca po brušenju	20
Slika 9:	Povprečne izgube mase vzorcev lesa pri različnih temperaturah modifikacije .	22
Slika 10:	Vrednosti L^* pri rdečem boru	23
Slika 11:	Vrednosti L^* pri kostanju.....	23
Slika 12:	Vrednosti L^* pri jelki	24
Slika 13:	Vrednosti L^* pri gabru	24
Slika 14:	Vrednosti L^* pri smrekovini	25
Slika 15:	Vrednosti L^* pri bukvi	25
Slika 16:	Vrednosti L^* pri različnih vrstah lesa in temperaturah 150 °C, 170, 190 °C in 210 °C	26
Slika 17:	Vrednosti ΔL^* pri različnih vrstah lesa in temperaturah 150 °C, 170, 190 °C in 210 °C	27
Slika 18:	Vrednosti ΔL^* med neobrušeno in obrušeno površino modificiranega lesa.....	27

KAZALO PRILOG

PRILOGA A: IZGUBA MASE TERMIČNO MODIFICIRANIH VZORCEV

- Priloga A 1: Izguba mase, rdeči bor pri 150 °C
- Priloga A 2: Izguba mase, rdeči bor pri 170 °C
- Priloga A 3: Izguba mase, rdeči bor pri 190 °C
- Priloga A 4: Izguba mase, rdeči bor pri 210 °C
- Priloga A 5: Izguba mase, kostanj pri 150 °C
- Priloga A 6: Izguba mase, kostanj pri 170 °C
- Priloga A 7: Izguba mase, kostanj pri 190 °C
- Priloga A 8: Izguba mase, kostanj pri 210 °C
- Priloga A 9: Izguba mase, jelovina pri 150 °C
- Priloga A 10: Izguba mase, jelovina pri 170 °C
- Priloga A 11: Izguba mase, jelovina pri 190 °C
- Priloga A 12: Izguba mase, jelovina pri 210 °C
- Priloga A 13: Izguba mase, gabrovina pri 150 °C
- Priloga A 14: Izguba mase, gabrovina pri 170 °C
- Priloga A 15: Izguba mase, gabrovina pri 190 °C
- Priloga A 16: Izguba mase, gabrovina pri 210 °C
- Priloga A 17: Izguba mase, smrekovina pri 150 °C
- Priloga A 18: Izguba mase, smrekovina pri 170 °C
- Priloga A 19: Izguba mase, smrekovina pri 190 °C
- Priloga A 20: Izguba mase, smrekovina pri 210 °C
- Priloga A 21: Izguba mase, bukovina pri 150 °C
- Priloga A 22: Izguba mase, bukovina pri 170 °C
- Priloga A 23: Izguba mase, bukovina pri 190 °C
- Priloga A 24: Izguba mase, bukovina pri 210 °C

PRILOGA B: VREDNOSTI L^* IZMERJENE S SPEKTROFOTOMETROM

- Priloga B 1: Vrednosti, izmerjene s spektrofotometrom za smreko
- Priloga B 2: Vrednosti, izmerjene s spektrofotometrom za bukev
- Priloga B 3: Vrednosti, izmerjene s spektrofotometrom za gaber
- Priloga B 4: Vrednosti, izmerjene s spektrofotometrom za kostanj
- Priloga B 5: Vrednosti, izmerjene s spektrofotometrom za jelko
- Priloga B 6: Vrednosti, izmerjene s spektrofotometrom za rdeči bor

1 UVOD

Les je, kot vsak naravni material, še posebej ob nepravilni uporabi, podvržen razkroju. Z ustrezno konstrukcijo lahko dosežemo, da lesni izdelki niso izpostavljeni direktnim vremenskim vplivom in jim tako podaljšamo življenjsko dobo. Pomembna je tudi izbira ustrezne drevesne vrste. Zaradi omejene količine lesa, moramo uporabljati tudi manj odporen les, katerega pa je potrebno zaščititi s kemičnimi zaščitnimi sredstvi.

Razkroj povzročajo tako biotski dejavniki: lesne glive, insekti, bakterije, pa tudi abiotski dejavniki: temperatura, vlaga, UV žarki in podobno. Da zaščitimo les pred temi dejavniki, se poslužujemo sredstev, ki vsebujejo insekticide in fungicide.

Človek je že od nekdaj poskušal podaljšati dobo uporabnosti lesnim izdelkom. Preden je bila razvita kemična zaščita, so les ščitili z ustrezno izbiro konstrukcij. Lep primer za to so naši kozolci – pravilno vzdrževani stojijo že več kot stoletje. Po industrijski revoluciji se je začela intenzivna uporaba kemičnih sredstev za zaščito lesa. Vendar se zanje sedaj ugotavljajo škodljive posledice na okolje in človeka.

Na vseh področjih so pričeli z omejevanjem uporabe kemikalij in vedno bolj se omejujejo biocidi v zaščitnih sredstvih. Težnja je zaščititi les glede na mesto uporabe in to s čim manj škodljivimi stranskimi vplivi. Tako so pričeli razvijati številne nove postopke za zaščito lesa. Mednje sodi tudi termična modifikacija.

Modifikacijo lesa proučujejo že več kot sedemdeset let. Sodoben in aktualen način zaščite pa je postal v zadnjem desetletju. Snovi, ki sestavljajo celično steno, pogojujejo biološke, fizikalne in kemične lastnosti lesa. Pri postopku modifikacije vplivamo na polimere in tako na kemično strukturo celične stene. Modifikacijo lahko izvedemo s temperaturo, s kemijskimi reagenti ali z encimi (Rep in Pohleven, 2002).

S termično modifikacijo dosežemo večjo trajnost in dimenzijsko stabilnost lesa, poslabšajo pa se njegove mehanske lastnosti. Lastnosti termično modificiranega lesa lahko uravnavamo s spreminjanjem parametrov: temperaturo modifikacije in trajanjem izpostavitve najvišji temperaturi. Višja kot je temperatura modifikacije, večji sta dimenzijska stabilnost in odpornost modificiranega lesa proti lesnim škodljivcem, poslabšajo pa se mehanske lastnosti. Obstaja tudi jasna povezava med izgubo mase in dobljenimi lastnostmi termično modificiranega lesa (Rep in Pohleven, 2002).

S termično modifikacijo pa vplivamo tudi na spremembo barve lesa. Les med postopkom modifikacije potemni. Z uravnavanjem temperature lahko dosežemo zelen barvni odtenek, kar je še posebej uporabno pri izdelavi talnih oblog. Stopnjo potemnitve lahko določamo s spektrofotometrom, ki izmeri odtenke posamezne barve.

Ker imajo različne vrste lesa zelo različne lastnosti, prihaja pri modifikaciji do razlik med posameznimi vrstami. Tako lahko sklepamo, da se kljub enakim pogojem, med samo modifikacijo končni rezultat razlikuje od vrste do vrste.

Namen diplomskega dela je bil pri različnih temperaturah preučiti lastnosti termično modificiranega lesa za različne vrste lesa. Spremljali smo izgubo mase pri posamezni vrsti lesa in temperaturi ter določali barvne spremembe modificiranega lesa glede na drevesno vrsto.

2 PREGLED OBJAV

2.1 OKOLJEVARSTVENE ZAHTEVE

Zadnja leta so v ospredju zanimanja produkti, ki so prijazni do okolja in ljudi. Vse strožje zahteve glede škodljivih kemičnih pripravkov so spodbudile intenzivnejši razvoj novih, okolju bolj prijaznih tehnik zaščite lesa. Ponovno se zavedamo pomena konstrukcijske zaščite in uporabe postopkov brez biocidov. Na področju zaščite je potrebno poznati lastnosti določene drevesne vrste in njeno odpornost glede na uporabo. Najprej je potrebno poiskati primerne konstrukcijske rešitve, uporabljati okolju in ljudem prijazne postopke zaščite lesa, odslužen zaščiten les pa varno uničiti (Rep in Pohleven, 2002).

V smislu zaščite lesa, s čimer mislimo na samo uporabo določenega zaščitnega pripravka, smo pri nas in v večini evropskih držav prepovedali uporabo številnih klasičnih biocidov kot so: lindan, arzenove spojine (npr. CCA) ter petaklorofenol. Uvedli smo nove aktivne komponente in tako zmanjšali nezaželen vpliv na okolje. Velik problem pa še vedno predstavlja odslužen les, ki vsebuje težke kovine: krom, baker in arzen (Rep in Pohleven, 2002).

Modifikacija lesa je skupina novejših postopkov, ki brez uporabe biocidov, zaščitijo les pred škodljivci in izboljšajo njegovo dimenzijsko stabilnost. Pri postopku modifikacije se v celični steni spremeni struktura osnovnih gradnikov – polimerov (celuloza, hemiceluloze, lignin). Posledica spremenjene zgradbe na molekularnem nivoju so drugačne lastnosti lesa (Teischinger in Stingl, 2002).

2.2 MODIFIKACIJA LESA

Ideja modifikacije ni nova, bolj intenzivno pa so jo začeli preučevati v zadnjih letih, ko so omejili uporabo biocidov. Predstavlja alternativno rešitev, s katero izboljšamo naravno odpornost lesa ter mu damo širšo uporabnost. Za okolje je veliko prijaznejša od klasične kemične zaščite lesa.

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

2.2.1 Načini modifikacije lesa

Glede na način izvedbe modifikacije poznamo tri glavne postopke modifikacije lesa:

- termična modifikacija
- kemična modifikacija
- encimatska modifikacija

Termična modifikacija lesa

Les segrevamo v odsotnosti kisika in mu tako spremenimo osnovno molekularno strukturo celične stene. Prihaja do delne depolimerizacije polimerov v celični steni in do preoblikovanja polimerov. Produkt je odpornejši in dimenzijsko stabilnejši les, vendar mehansko oslavljen; les pa med postopkom tudi potemni (Rep in Pohleven, 2002).

Kemična modifikacija lesa

Pri tem načinu modifikacije poteče reakcija med kemičnim reagentom in makromolekulami celične stene. Večina kemičnih reagentov reagira s hidroksilnimi (-OH) skupinami lesnih polimerov. Najbolj običajni reakciji sta estrenje in etrenje. Med reagentom in lesnimi polimeri nastane kovalentna vez. Lastnosti kemično modificiranega lesa so odvisne od reagenta in od stopnje modifikacije (Rep in Pohleven, 2002). Možno je tudi kombiniranje med termično in kemično modifikacijo.

Encimatska modifikacija

Modifikacija lesa z encimi je zaenkrat najmanj raziskana, predvsem pa še ni uporabljena v praksi. Sprememba osnovne strukture lesa lahko poteka s pomočjo encimov, pri čemer zadostujejo že sobni pogoji. Znan primer je encim lakaza, ki spremeni strukturo lignina in s povečanjem števila reaktivnih mest, kar pa ugodno vpliva na lastnosti pri vročem stiskanju lesnih vlaken (Rep in Pohleven, 2002).

2.3 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA

Poizkusi o zaščiti lesa s termično modifikacijo segajo v trideseta leta prejšnjega stoletja. Vendar se intenzivne raziskave izvajajo v zadnjih dvajsetih letih. Tako poznamo postopke, ki so bili razviti v različnih evropskih državah pa tudi v ZDA in v Kanadi. Med vodilne proizvajalce termično modificiranega lesa sodijo Finska, Francija, Nemčija in Nizozemska, vedno bolj pa tudi ZDA. S tega področja obstaja veliko prijavljenih patentov.

Glavne razlike med posameznimi postopki termične modifikacije lesa so predvsem v načinu zagotavljanja odsotnosti kisika, kar dosežemo z:

- dušikom (Vernois, 2001)
- vodno paro (Jämsä in Viitaniemi, 2001).

- vročim oljem (Tjeerdsma in sod.,1998; Sailer in sod.,2000; Rapp in Sailer, 2001b; Militz, 2002)
- vakuumom (Rep in sod., 2004)

Termična modifikacija je zanimiva tudi z okoljskega vidika, saj pri tem postopku v les ne vnašamo škodljivih substanc. Ob odsotnosti kisika ga izpostavimo zgolj višji temperaturi. Kisik, ki bi sicer povzročil oksidacijo celuloze in s tem izrazito poslabšanje lastnosti lesa, odstranimo z vakuumom (Tjeerdsma in sod., 1998; Sailer in sod., 2000; Rep in Pohleven, 2002; Militz, 2002).

Termična modifikacija običajno poteka pri temperaturah med 150 °C in 260 °C, brez prisotnosti kisika. Največji tehnični problemi toplotne modifikacije lesa so poslabšanje njegovih mehanskih lastnosti, spremembe barve ter vonja. Glavni cilj je tako izboljšati dimenzijsko stabilnost lesa in njegovo odpornost proti glivam in insektom kolikor je le mogoče, pri tem pa v čim večji meri ohraniti njegovo trdnost. Med postopkom les potemni. Zaradi slabših mehanskih lastnosti je toplotno modificiran les uporaben pretežno tam, kjer ni izpostavljen večjim mehanskim obremenitvam (Rapp in Sailer, 2001; Rep in Pohleven, 2002).

2.4 SVETLOBA IN BARVE

Svetloba je oblika energije oziroma elektromagnetno valovanje, ki ga oddajajo nekatera telesa oz. svetila. Vidni del svetlobe je tisti del svetlobe, ki ga zazna človeško oko. To je svetloba z valovno dolžino med 400 nm in 700 nm, občutljivejše oko zazna tudi nekoliko širši spekter. Oko fiziološko razlikuje svetlobne valove različnih valovnih dolžin kot različne barve. Krajši svetlobni valovi dajejo vtis vijoličnih in modrih barv, srednji del svetlobnega spektra daje vtis zelenih in rumenih barv, daljše svetlobne valove pa zaznamo kot rdeče barve.

Kadar svetloba pade na površino nekega predmeta ali snovi, se je del odbije (reflektira), del se vpije (absorbira), del pa lahko skozi predmet oziroma snov tudi prehaja (transmitira). Deleži reflektirane, prepuščene in absorbirane svetlobe so odvisni od lastnosti vpadle svetlobe (valovna dolžina, vpadni kot) in lastnosti snovi. Absolutno črno telo absorbira vso svetlobo, medtem ko absolutno belo telo vso svetlobo odbija. Absorbiran del svetlobe se pretvori v toploto, prepuščen in reflektiran del pa povzroča zaznavo barve predmeta. Barvna slika nastane, oziroma jo možgani zaznajo, ko na očesno mrežico pade spekter svetlobe, ki ni bel. Ena izmed definicij barve se glasi: »Barva ni fizikalna lastnost objekta oziroma snovi, ampak je subjektivna čutna zaznava, odvisna od vrste svetlobe, od sestave in oblike objekta ter fiziološke in psihološke sposobnosti opazovalca« (Golob in Golob, 2001). Nemški standard DIN 5033 barvo definira sledeče: »Barva je tista vidna zaznava določenega dela vidnega polja, ki ga z enim nepremičnim očesom ločimo od istočasno opazovanega mejnega (sosednjega) področja enake površinske strukture« (Legat, 1991).

2.4.1 Parametri termične modifikacije lesa

2.4.1.1 Drevesna vrsta

Postopek je smiseln za manj odporne drevesne vrste, kot so bor, jelka, smreka, breza, topol in evropska trepetlika. Les se razlikuje zaradi anatomskih in kemičnih struktur, zato so pogoji za vsako drevesno vrsto drugačni. Ponavadi je za iglavce strožji režim kot za listavce, predvsem zaradi različnega načina uporabe modificiranega lesa (Tjeerdsma in sod., 1998).

Medtem ko se modificiran les iglavcev najpogosteje uporablja za različne konstrukcije, kjer je les izpostavljen zunanjim vremenskim razmeram, se les listavcev bolj pogosto uporablja za izdelke notranjih prostorov, kjer sta zelo pomembni tudi barva in kakovost površine (Tjeerdsma in sod., 1998).

Za uspešen postopek modifikacije je zelo pomembna kvaliteta lesa. Predvsem mora biti les brez razpok in izpadajočih grč. Končni rezultati pa so odvisni tudi od tega, kako je bil hlod razžagan. Tako lahko klasičen enkratni rez, posebno pri iglavcih, povzroči luščenje posameznih branik, če le-te ležijo horizontalno glede na površino. Priporočljivo je, da so letnice vsaj pod kotom 45 stopinj, deformacije so manjše, trdnost površine je večja in splošni izgled je lepši.

Posebej zanimiv je postopek termične modifikacije v vakuumu za drevesne vrste, ki vsebujejo smolo, npr. bor ali smreko. Med postopkom se, zaradi vakuumiranja komore, iz lesa na površino izloči vsa smola. Les tako po skobljanju ne vsebuje smole, kar je odlična lastnost za nadaljnjo obdelavo.

2.4.1.2 Temperatura

Potek termične modifikacije je razdeljen na tri sklope:

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

Pri fazi segrevanja se temperatura, ki je na začetku enaka temperaturi okolice, dviga od 100 °C do 150 °C. Temperatura med fazo modifikacije znaša med 150 °C in 260 °C ter mora med procesom ostati konstantna. V fazi ohlajanja pa temperatura pada od temperature modifikacije do izravnave s temperaturo okolice. Pri vseh treh fazah je pomembno, da temperatura med zrakom in lesom ni prehitra. V kolikor pride naglo do prevelike razlike, se kvaliteta modificiranega lesa močno poslabša (Teischinger in Stingl, 2002).

Temperatura je glavni dejavnik intenzivnosti modifikacije. Tako je odvisna od vrste lesa in predvsem namena uporabe le tega. Temperatura vpliva tudi na potemnitev lesa. Visoke temperature trajno spremenijo biološke, fizikalne, mehanske in barvne lastnosti. Pri nižjih temperaturah je razgradnja lesnih substanc še sorazmerno nizka, pri temperaturi nad 170 °C pa se že opazi večje spremembe. Visoke temperature zelo povečajo odpornost lesa, obratno pa zmanjšujejo njegove mehanske lastnosti. Les iglavcev se modifikira pri višji temperaturi, kot les listavcev, za katerega se običajno uporabljajo temperature pod 200 °C (Teischinger in Stingl, 2002).

2.4.1.3 Čas modifikacije

Trajanje postopka je odvisno od več dejavnikov: velikosti in kapacitete komore, dimenzij lesa, ki ga bomo modifikirali in časa segrevanja ter ohlajevanja (Sailer in sod., 2000).

Pomemben je čas segrevanja, ki mora biti dovolj dolg, da se les enakomerno segreje. Tako lahko modifikacija enakomerno poteka po celotnem volumnu lesa. Trajanje se razlikuje med posameznimi postopki. Pri nemškem modelu traja 48 ur (Teischinger in Stingl, 2002), pri finskem traja segrevanje od 0,5 do 4 ure (Tjeerdsma in sod., 1998), pri francoskem pa je trajanje odvisno od posamezne drevesne vrste (Rapp in Sailer, 2001a). Faza ohlajevanja poteka vse dokler se temperatura lesa ne izenači s temperaturo okolice.

Pri termični modifikaciji ima večji vpliv od časa temperatura. Modifikacija pri višjih temperaturah v krajšem času ne daje enakih rezultatov kot modifikacija pri nižjih temperaturah in daljšem času (Sailer in sod., 2000).

2.4.2 Lastnosti termično modificiranega lesa

2.4.2.1 Dimenzijska stabilnost

Les je higroskopni material, saj hidroksilne skupine v lesnem tkivu vežejo molekule vode z vodikovimi vezmi. Les ob povečani zračni vlažnosti ali stiku z vodo nabreka, pri zmanjševanju vlage pa se začne celična stena krčiti. Takšne spremembe dimenzij so nezaželene, ker lahko povzročijo nastanek razpok. Les je dimenzijsko stabilnejši, če je sprejemanje in oddajanje vode čim manjše (Gorišek, 1994).

V lesu oz. v celični steni se voda lahko nahaja kot prosta ali vezana. Prosta voda, ki se nahaja le v lumnih celic, vpliva na maso, nima pa vpliva na lastnosti lesa. Vezana voda so molekule vode, ki so z vodikovimi vezmi vezane na polimere v celičnih stenah lesa. Vsebnost vezane vode je odvisna od prostih sorpcijskih mest, ki reagirajo z molekulami vode. Nabrek celičnih sten je posledica adsorpcije, ki pomeni vezavo plinastega adsorbenta (molekul vode) iz vlažnega zraka na lesne polimere (Gorišek, 1994).

Volumsko krčenje in nabrekanje je količinsko enako volumnu oddane ali sprejete vode, upošteva njeno zgoščitev v celični steni. Idealno dimenzijsko in oblikovno so stabilni lesovi z majhnim skrčkom, majhno krčitveno anizotropijo in dolgim ravnovesnim časom (Gorišek, 1994). Vse to pa so lastnosti termično modificiranega lesa.

Higroskopnost termično modificiranega lesa je odvisna predvsem od pogojev, pri katerih poteka modifikacija. Proces modifikacije je potrebno optimizirati tako, da dosežemo maksimalno dimenzijsko stabilnost pri minimalnem poslabšanju mehanskih lastnosti. Vsekakor so zaželeni pogoji, ki zagotavljajo visoke proizvodne kapacitete ter ustrezno izboljšanje kvalitete lesa, potrebne za različne namene uporabe (Tjeerdsma in sod., 1998).

Dimenzijska stabilnost termično modificiranega lesa je v veliki meri odvisna od izgube mase. Odvisno od vrste postopka, predvsem pa od parametrov modifikacije, lahko dosežemo omejeno sprejemanje vode, tudi do 70 % (Teischinger in Stingl, 2002). Dimenzijsko stabilnost lahko ovrednotimo z dvema parametroma:

ASE (antishrinking efficiency) – protikrčitvena aktivnost v radialni (ASE_r) in tangencialni (ASE_t) smeri pove, za koliko je krčenje modificiranega lesa manjše od krčenja nemodificiranega oz. kontrolnega lesa. ASE ocenjuje med dvema legama, pogosto med napojenim in tehnično suhim stanjem (Gorišek, 1994).

$$ASE = (a_c - a_t) / a_c$$

a_c - skrček kontrolnega vzorca med dvema ravnovesnima legama

a_t - skrček modificiranega vzorca med dvema ravnovesnima legama

MEE (moisture excluding effectiveness), sposobnost preprečevanja navlaženja, je kazalec, 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).

$$MEE = (\Delta m_c - \Delta m_t) / \Delta m_c$$

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

Δm_t – sprememba mas modificiranega vzorca v določenem časovnem intervalu

Teoretični mejni vrednosti ASE sta od 0 % do 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 lesa (Gorišek, 1994).

2.4.2.2 Izguba mase lesa

Les med termično modifikacijo izgubi nekaj svoje mase. Izguba mase je odvisna od več parametrov. V največji meri jo pogojujeta višina temperature in trajanje modifikacije. Na izgubo vplivajo tudi drevesna vrsta, začetna vlažnost in medij s katerim prenašamo temperaturo na les.

Višja kot je temperatura modifikacije, slabše so mehanske lastnosti lesa, medtem ko se biološka odpornost in dimenzijska stabilnost povečujeta. Zato je uporaba termično modificiranega lesa pri bolj obremenjenih konstrukcijah omejena. Poveča se krhkost termično modificiranega lesa, za 10 % do 30 % se zmanjšata njegovi upogibna in natezna trdnost. Trdota površine, udarna žilavost in tlačna trdnost se bistveno ne spremenijo (Sailer in sod., 2000).

Rep in sodelavci (2004) navajajo, da so vzorci smrekovine, modificirane pri maksimalni temperaturi med 190 °C 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 les smrekovine. Izguba mase je zelo pomembna, saj vpliva na vse ostale biološke, fizikalne in kemijske lastnosti termično modificiranega lesa.

2.4.2.3 Odpornost proti glivam in insektom

Po postopku termične modifikacije lesu zelo znižamo ravnovesno vlažnost, kar zmanjša adsorpcijo vode in les ne doseže primerne vlažnosti za razvoj gliv. Spremenimo mu tudi kemično zgradbo, ki ne predstavlja več primerne hranilne vrednosti, in se tako življenjsko okolje za glive in insekte močno spremeni, saj specifični encimi takšnih polimerov niso sposobni razgraditi.

Odpornost lesa je odvisna predvsem od temperature modifikacije. Kadar potrebujemo zelo odporen izdelek proti glivam in insektom, ki pa obenem ne rabi prenašati večjih mehanskih obremenitev, lahko z visokimi temperaturami dosežemo zelo trajen les.

Klasifikacija termično modificiranega lesa temelji na standardu SIST EN 335-1 (Trajnost lesa in lesnih materialov – definicija razredov izpostavitve pred biološkim napadom – 1995). Termično modificiran les lahko uporabljamo v največ tretjem razredu izpostavitve (pogosto vlaženje, nad tlemi), medtem ko se odsvetuje uporaba v četrtem in petem razredu izpostavitve (stalno v vodi ali v stiku s tlemi oz. v morski vodi) (Tjeerdsma in sod., 1998) (preglednica 1).

Razred 1

Zelo rahlo modificiran les. Večinoma zgolj sprememba barve. Priporoča se uporaba kot netretiran les. Uporaba v pokritih konstrukcijah nad tlemi, kjer ravnovesna vlažnost nemodificiranega lesa ne preseže 20 %.

Razred 2

Rahlo modificiran les. Uporaba nad tlemi, z možnostjo naključnega močenja. Npr. kuhinjsko pohištvo, parket, okna in vrata. Mehanske lastnosti so nekoliko slabše kot pri netretiranem lesu, vendar še popolnoma zadostujejo za takšno uporabo (Tjeerdsma in sod., 1998).

Razred 3

Močno modificiran les. Uporablja se za konstrukcije nad zemljo, kjer je les pod stalnimi vremenskimi vplivi ali drugimi vrstami močenja (kondenz). Lesna vlažnost nemodificiranega naravnega lesa v 3. razredu ogroženosti je nad 20 % in se večkrat ponavlja. Uporablja se v konstrukcijah, kjer je potrebna dobra dimenzijska stabilnost. Mehanske lastnosti takega lesa so slabše (Tjeerdsma in sod., 1998) (preglednica 1).

Preglednica 1: Evropski razredi ogroženosti lesa (SIST EN 335-1, 1995).

Razred Modifikacije lesa	Razred ogroženosti	Izpostavitveni položaj	Vlaženje	Vsebnost vlage
1	1	znotraj, pokrit nad tlemi	stalno suho	pod 20 %
2	2	pokrit	občasno vlaženje	občasno nad 20%
3	3	nepokrit	pogosto vlaženje, nad tlemi	pogosto nad 20%
	4	nepokrit	stalno vlaženje na/v zemlji	stalno nad 20 %
	5	v morski vodi	stalno izpostavljen močenju morske vode	stalno nad 20 %

2.4.2.4 Mehanske lastnosti

S termično modifikacijo se mehanske lastnosti lesa, odvisno od temperature, spremenijo. Sprememba mehanskih lastnosti je odvisna predvsem od temperature modifikacije. Čim višja je temperatura med procesom modifikacije, bolj se lesu poslabšajo mehanske lastnosti. Raziskave kažejo, da se modificiranemu lesu trdnost zmanjša od 5 % do 50 %, kar je odvisno od uporabljenega procesa (Raggers, 2007).

Nezaželeni posledici termično modificiranega lesa sta povečana krhkost lesa ter znatno zmanjšanje upogibne in natezne trdnosti. Medtem v tlačni trdoti, udarni žilavosti in trdoti površine ni znanih sprememb. Uporaba termično modificiranega lesa v bolj obremenjenih konstrukcijah je omejena (Sailer in sod., 2000).

Nekatere lastnosti lahko proizvajalci uravnavajo s spreminjanjem parametrov pri procesu. Visoka temperatura zelo poveča trajnost, obenem pa se zelo poslabšajo mehanske lastnosti. Z uravnavanjem parametrov lahko proizvedejo tudi manj odporen les, ki pa ima boljše mehanske lastnosti (Rep in Pohleven, 2002).

2.4.2.5 Lepljenje modificiranega lesa

Nezadostne interakcije med lepilom in lepilno površino lesa ter spremembe dimenzij lesa zaradi spremembe vlažnosti, sta najpogostejša vzroka za popustitev lepilnega spoja pri nemodificiranem lesu. Na splošno je ugotovljeno, da lepilni spoji termično modificiranega lesa ne dosegajo takšne trdnosti kot lepilni spoji naravnega lesa. Delež trdnosti lepilnega spoja modificiranih vzorcev se giblje med 66 % in 95 % trdnosti lepilnega spoja nemodificiranega lesa.

Termično modificiran les počasneje absorbira vodo, zato je pri lepilih na vodni osnovi potreben daljši čas stiskanja. Primerna lepila za lepljenje modificiranega lesa so resorcinol fenolna, poliuretanska in druga dvokomponentna lepila. Na podlagi testiranj je bilo ugotovljeno, da je kvaliteta lepljenja odvisna od širine spoja. Dobra trdnost lepilnega spoja je možna, če uporabljamo lepilo z bazičnimi lastnostmi, ki v kombinaciji s kisljo površino termično obdelanega lesa doseže pozitiven efekt pri kvaliteti lepljenja (Teischinger in Stingl, 2002).

2.4.2.6 Vrednost pH

Tudi sprememba vrednosti pH modificiranega lesa je sorazmerna z izgubo mase. Večja kot je temperatura modifikacije, večja je izguba mase in s tem večje znižanje vrednosti pH. Znižanje pH ima negativen vpliv pri lepljenju in barvanju modificiranega lesa, vendar so proizvajalci za svoje proizvode večino teh problemov že raziskali ter razrešili (Rep in Pohleven, 2002).

2.4.2.7 Vnetljivost

Med postopkom se termično modificiranemu lesu poškoduje struktura površine, zato je bolj vnetljiv v primerjavi z neobdelanim lesom. Vnetljivost modificiranega lesa se sorazmerno povečuje z večanjem stopnje modifikacije in z večanjem izgube mase (Patzelt in sod., 2002).

2.4.2.8 Barvne spremembe in vonj

Temperatura modifikacije in sprememba barve lesa sta v tesni povezavi. Barvne spremembe opazimo že pri nižjih temperaturah modifikacije. Z naraščanjem temperature in podaljševanjem časa se sorazmerno povečuje potemnitev lesa. Sprememba barve je odvisna tudi od drevesne vrste. Termično modificiran les dobi značilen karamelni vonj, ki je posledica depolimerizacije in sproščanja hlapnih spojin. Vonj po nekaj dneh izgine.

2.5 UPORABA TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA

2.5.1 Termično modificiran les kot material

Kakovost termično modificiranega lesa se razlikuje od kakovosti navadnega lesa. Pri uporabi moramo upoštevati zmanjšane mehanske lastnosti, zato je potrebno ta material uporabljati strogo namensko in pazljivo upoštevati njegove lastnosti.

Namenjen je uporabi povsod tam, kjer so na prvem mestu odpornost proti glivam in insektom. Upoštevati moramo, da ima les zmanjšane mehanske lastnosti, zato ni primeren za uporabo pri večjih obremenitvah. Kadar poznamo namen uporabe lesa lahko proces termične modifikacije prilagodimo zahtevanim lastnostim.

Les med modifikacijo potemni, vendar barva ni odporna proti UV svetlobi, razen če površino premažemo s premazom, ki poveča odpornost proti UV svetlobo. Pri navadnem nanašanju premazov ni težav, se pa lahko pojavijo pri elektrostatskem nanašanju, kjer je potrebno površino predhodno navlažiti (Rapp in Sailer, 2001).

2.5.2 Uporaba

Termično modificiran les je vsestransko uporaben, predvsem pa tam, kjer želimo povečano odpornost proti škodljivcem in boljšo dimenzijsko stabilnost takrat, ko želimo manj odporni drevesni vrsti podaljšati njeno uporabnost. Modificiran les lahko uporabljamo zunaj in znotraj, kar velja zlasti za listavce (Jirouš-Rajković, 2007).

Pri namenu uporabe moramo upoštevati stopnjo modifikacije oziroma vpliv na spremembo mehanskih lastnosti. Modificiran les ima dobro vremensko odpornost, zato je posebej primeren za zunanje opaže, okenske okvirje, ograje in vrtno pohištvo. V notranjosti je zelo primeren za talne obloge, predvsem zaradi dimenzijske stabilnosti in estetskega videza. Dosežemo lahko različne barvne odtenke, odvisno od stopnje modifikacije. Velika prednost je pri smolnatih vrstah lesa, saj se med postopkom iz njega izloči smola, kar je zlasti ugodno za površinsko obdelavo (Sailer in sod., 2000).

2.6 BARVNE SPREMEMBE TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA

Les med postopkom termične modifikacije potemni. Intenzivnost potemnitve je predvsem odvisna od temperature modifikacije, nekoliko manj od časa, v še manjši meri pa na spremembo barve vpliva drevesna vrsta. Z uravnavanjem stopnje modifikacije lahko dobimo zeleni odtenek barve, kar s pridom izkoriščajo v proizvodnji notranjih talnih oblog iz modificiranega lesa listavcev (Rep, 2008).

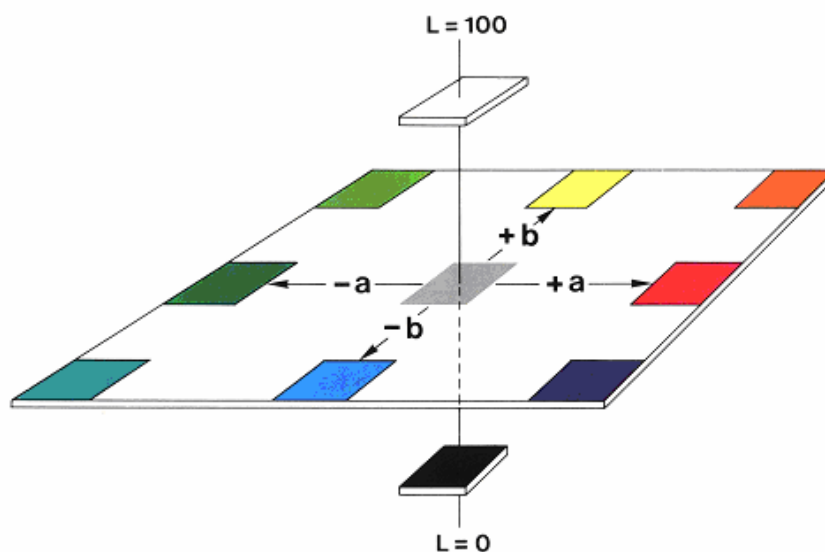
2.6.1 Ovrednotenje barvnih sprememb

Dojemanje barve je subjektivno, zato se pogosto dogaja, da za nekoga modra barva za nekoga drugega mogoče predstavlja zeleno. Subjektivnost je težava, kadar želimo določiti posamezne odtenke določene barve. Velik problem pa se pojavi pri standardizaciji oz. prenosu podatkov o barvi nekomu drugemu. Da bi se izognili podobnim težavam, se je v svetu razvilo več sistemov za objektivno določanje barve. Barvo lahko merimo primerjalno ali s spektrofotometri (kolorimetrično). Vsak sistem ima značilne pristope in rešitve. Nekateri modeli barvo definirajo le z vizualno opredelitvijo, drugi pa so podprti z meritvami oz. z možnostjo numeričnega vrednotenja barve.

2.6.2 Numerično vrednotenje barve po CIE $L^*a^*b^*$ sistemu

Za zaznavo barve potrebujemo vir svetlobe, remisijo objekta in spektralno občutljivost očesa. Če želimo objektivno vrednotiti barve, moramo poznati teorijo nastanka čutne zaznave barve. Samo dobro poznavanje osnov o vidni zaznavi barve omogoča pretvorbo subjektivnega vtisa v objektivno, numerično vrednotenje barve. Leta 1931 je mednarodna organizacija CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) postavila temelje za numerično vrednotenje barve in barvnih razlik (Klajnšek, 1999).

Eden izmed sistemov za numerično vrednotenje barve je CIE $L^*a^*b^*$ sistem. Je najbolj izpopolnjen in praktično uporabljen sistem za numerično vrednotenje barve. Leta 1976 je bil definiran in najpogosteje uporabljen sistem z enakimi prostorskimi razmiki. Tridimenzionalni barvni prostor je definiran z osjo L^* in barvnima koordinatama a^* in b^* . (slika 1).

Slika 1: CIE $L^*a^*b^*$ sistem (Golob in Golob, 2001)

Sistem CIE $L^*a^*b^*$ predstavlja matematično kombinacijo kartezijskega in cilindričnega koordinatnega sistema. Barva je opredeljena s tremi osnovnimi vrednostmi.

- L^* - določa svetlost barve in zavzema vrednosti od 0 (absolutno črna) do 100 (absolutno bela),
- a^* - določa lego barve na rdeče (+)-zeleni (-) osi,
- b^* - določa lego barve na rumeno (+)-modri (-) osi.

2.6.3 Barvne spremembe po sistemu CIE $L^*a^*b^*$

Preverjanje barve in merjenje barvnih razlik z numerično metodo omogoča objektivno vrednotenje odnosa med barvami in kakovosti obarvanih izdelkov. Barvno razliko med vzorcema (ΔE^*) lahko izračunamo iz razlik koordinat trirazsežnega barvnega prostora po naslednji enačbi (1):

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad \dots(1)$$

ΔL^* - razlika svetlosti,

Δa^* - razlika na osi rdeče/zeleno,

Δb^* - razlika na osi rumeno/modro.

2.6.4 Delovanje spektrofotometra (kolorimetra)

Spektrofotometer je optični inštrument, ki na podlagi meritev razlike med vpadlo in od površine odbite svetlobo določi numerično. Spektrofotometer lahko laično imenujemo kar kolorimeter. Uporablja se za merjenje barve površinsko obdelanega in neobdelanega lesa. Seveda pa je primeren za merjenje barve kakršnekoli ravne površine. Inštrument ima integrirano (spektrofotometrično) kroglo z usmerjeno osvetlitvijo. Vrednost meritve se izračuna z upoštevanjem 2° ali 10° zornega kota standardiziranega opazovalca (slika 2).

Spektrofotometri merijo podatke pri izbranih valovnih dolžinah – odvisno od natančnosti instrumenta oz. specifičnosti proizvajalca. Najpogostejši v praksi so refleksijski spektrofotometri, ki omogočajo določanje refleksijskih vrednosti vzorca v vidnem delu spektra (380 nm do 730 nm). Izmerjene vrednosti nam dajo spektralne krivulje oz. nekakšen prstni odtis barve. Refleksirana svetloba se loči na difrakcijski rešetki (mreži) in nato izmeri s pomočjo senzorjev. Iz izmerjenih vrednosti se nato izmerijo trikromatične vrednosti X, Y in Z. Ker teh triobmočnih vrednosti ne dobimo s pomočjo filtrov, ampak iz celotnega spektra, je absolutna natančnost spektrofotometrov zelo visoka (Lange, 2001).



Slika 2: Merilni aparat (Spektrofotometer X-Rite SP 62) za merjenje barve

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Vzorci lesa

Uporabljali smo les šestih domačih drevesnih vrst: smreka, jelka, rdeči bor, gaber, kostanj in bukev. Vsi vzorci so bili izžagani iz jedrovine in brez napak, velikosti 235 mm × 75 mm × 22 mm. Letnice na vzorcih so bile med kotom 0° in 45°, vzorci so bili površinsko poskobljani ter razžagani na mizarski formatni žagi. Robovi vzorcev pa so bili obrušeni z ročno brusilno gobico.

3.1.2 Razdelitev vzorcev

Iz vsake drevesne vrste smo naredili po štirideset vzorcev. Polovico, torej dvajset, smo jih določili za modifikacijo, ostalih dvajset pa za primerjavo. Po pet vzorcev iste drevesne vrste smo predvideli za vsako temperaturo. Zraven smo dodali še sledilne vzorce, ki so bili manjši in iz istega lesa. V njih smo zvtali luknjo in vstavili sondo, ki nam je služila za merjenje temperature lesa v komori (slika 3).



Slika 3: Notranjost vakuumske tlačne komore

3.1.3 Vakuumska tlačna komora

Termično modifikacijo smo izvajali v vakuumski tlačni komori proizvajalca Kambič (slika 4). Notranjost komore je greta z električnimi grelci. Temperaturo smo nastavljali na komandni plošči. Vakuum v komori smo vzpostavili z membransko vakuumsko črpalko. Spremljali smo lahko podatke o tlaku in temperaturi komore, kot tudi temperaturo vzorcev lesa. Vse podatke nam je, glede na nastavljen časovni interval, tiskalnik izpisoval.

Tehnični podatki:

Dimenzije komore za modifikacijo:

- premer 210 mm
- globina 600 mm
- prostornina 0,021 m³

Priključna moč	2000 W
Grelci	210 W, 270 W in 1025 W
Temperaturno območje	5°C nad sobno temperaturo do 200°C
Tlak	0,03 bar – 10 bar
Vakuumska črpalka	MZ 2C; Vacuubrand

Kontrolna in merilna oprema:

Temperaturni regulator	DIGITERM
Temperaturna sonda	Pt 100
Vakuum meter	-1 bar do + 15
Elektronski senzor tlaka	ECO-TRONIC, - 1 bar do + 15 bar



Slika 4: Vakuumska tlačna komora

3.1.4 Spektrofotometer

Meritve barve smo opravljali z merilnim aparatom (X-Rite, model SP 62), ki je prikazan na sliki 5. Barvna merilna naprava, imenovana tudi kolorimeter, je optični inštrument, ki na podlagi meritev razlike med vpadlo in od vzorca odbite svetlobe določi remisijske vrednosti vzorca. Na vsakih nekaj meritev ga je potrebno kalibrirati s priloženo šablono.

Tehnični podatki:

kot difuzne svetlobe	8°
spektralne širine	400 nm do 700 nm
čas merjenja	2 s
teža	1,1 kg
temperaturno območje delovanja	10 °C do 40 °C
max. relativna zračna vlažnost	85 %
LCD	128 pixel × 256 pixel
velikost merilne odprtine	20 mm

3.2 METODE

3.2.1 Priprava vzorcev na modifikacijo

Vzorci lesa smo pred začetkom osušili v laboratorijskem sušilniku (Kambič) za 24 ur pri temperaturi (103±2) °C na absolutno suho stanje. Po končanem sušenju smo jih stehali na laboratorijski tehtnici na 0,01 g natančno. Vzorce smo naložili na mrežo v modifikacijsko komoro. Med vzorce smo dali distančne letvice za boljšo cirkulacijo zraka med vzorci. Nekje na sredino komore smo dali tudi sledilni vzorec, ki je bil enake vrste in preseka kot dejanski vzorci. Imel je vstavljeno sondo za merjenje temperature lesa.

3.2.2 Termična modifikacija lesa v vakuumu

Proces modifikacije je imel tri faze: segrevanje, modifikacija in ohlajanje. Pred začetkom segrevanja smo z vakuumsko črpalko v komori vzpostavili podtlak - 0,9 bara. Segrevanje traja različno dolgo, odvisno od temperature modifikacije. Tiskalnik nam je vsake tri minute izpisoval temperaturo komore in temperaturo lesa (sonda) ter tlak v komori.

Modifikacija se je začela s postopnim segrevanjem do zelene temperature modifikacije. Vseh šest drevesnih vrst smo modificirali pri naslednjih temperaturah: 150 °C, 170 °C, 190 °C in 210 °C. Čas, potreben za segrevanje in s tem čas celotnega postopka, je bil odvisen od temperature modifikacije.

Druga faza, torej sam proces modifikacije, je trajala tri ure. Začne se v trenutku, ko smo dosegli temperaturo modifikacije. V fazi modifikacije je zelo pomembno, da smo spremljali in uravnavali temperaturo. Temperatura komore je nižja od temperature lesa, ki mora biti skozi postopek čimbolj enakomerna. Med modifikacijo se iz lesa izločajo plini, kar povzroča padanje podtlaka, ki ga je potrebno vzdrževati z občasnim vklopom vakuumске črpalke.

Sledi tretja faza, ohlajanje. Les ohlajamo samo z lastnimi toplotnimi izgubami komore. Pred zaključno fazo smo vklopili vakuumsko črpalko za deset minut in temperaturo nastavili pod sobno temperaturo, nekje okoli 10 °C. Komora in les v njej sta se čez noč počasi ohlajala do temperature okolice (sobne temperature 20 °C). Naslednji dan smo v komoro preko ventila spustili zrak in komoro odprli.

Vzorce smo nato ponovno dali v sušilnik na $(103\pm 2)^\circ\text{C}$ za en dan. Po sušenju smo jih stehali in tako lahko primerjali mase pred modifikacijo in po njej. Iz razlike v masi smo ugotovili, kakšna je bila izguba mase med procesom termične modifikacije pri različnih temperaturah.

3.2.3 Določanje izgube mase med termično modifikacijo

Vse vzorce smo sušili do absolutno suhega stanja in jih potem stehali. Sušenje in tehtanje smo opravili pred termično modifikacijo in po njej. Iz razlike smo ugotovili izgubo mase. Izguba mase je zelo pomemben podatek, saj neposredno vpliva na mehanske lastnosti lesa. Zanimiva je tudi primerjava med izgubami mas pri različnih temperaturah glede na vrsto lesa.

3.2.4 Določitev mesta merjenja barvnih sprememb

Meritve smo izvajali na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin (Laboratorij za obdelavo površin). Spremembo barve na površini vzorcev smo merili z napravo spektrofotometer ali kot ga laično imenujemo kolorimeter. Inštrument nam omogoča numerično vrednotenje barve in tako ovrednotenje barvnih razlik. Vzorce smo merili pred modifikacijo ter po termični modifikaciji, tretjo meritev pa smo opravili po odbrušenju enega milimetra debeline vzorca (slika 5). Na površini vzorca smo določili dve mesti, kjer smo opravljali meritve. Mesti meritve sta ena zraven druge, na sredini vzorca, kjer je les najbolj enakomerno obarvan.



Slika 5: Položaj spektrofotometra na vzorcu med merjenjem

3.2.5 Merjenje spremembe barve na površini lesa

Merjenje barve smo izvedli na popolnoma suhih vzorcih v barvnem koordinatnem sistemu CIE - $L^*a^*b^*$ po standardu ASTM D 2244 – 93.

Kolorimeter je pred merjenjem potrebno kalibrirati. Uravnamo ga s priloženo šablono, ki ima dva kroga. Ko izmerimo prvega, mu definiramo belo barvo, pri meritvi drugega pa črno. Iz tega nato aparat numerično vrednoti barve za okoli 40 meritev, ko nas opozori, da je potrebna ponovna kalibracija. Vrednosti na osi L , v CIE koordinatnem sistemu, nam definira črno in belo barvo (slika 1). Vrednost L je tako najboljši pokazatelj potemnitve.

3.2.5.1 Prva meritev pred termično modifikacijo

Prvo meritev smo opravili pred termično modifikacijo, ko so vzorci naravnih barv in ne vsebuje napak oziroma večjih barvnih odstopanj. Prvo meritev smo opravili na vseh vzorcih in sicer na vsakem po dve meritvi. Postopek merjenja je dokaj preprost: kolorimeter položimo in poravnamo na vzorec, ga pritisnemo in počakamo, da opravi meritev. Nato se rezultat, podan v treh številih (koordinatah), izpiše na ekranu. Prepišemo ga in opravimo naslednjo meritev.

3.2.5.2 Druga meritev po termični modifikaciji in sušenju

Naslednje merjenje smo opravljali po končani termični modifikaciji in sušenju. Meritev smo ponovili na vseh vzorcih – tako na modificiranih kot tudi na nemodificiranih. Les je po modifikaciji površinsko dokaj neenakomerno obarvan (slika 7). Posebej zanimivi so bili vzorci rdečega bora, iz katerih smo izločili smolo, zato so bili površinsko zelo neenakomerno obarvani.

3.2.5.3 Tretja meritev po brušenju vzorcev

Les se pri postopku termične modifikacije obarva skozi celoten presek. Na površini ima pogosto madeže in zato neenakomerno barvo. Vedno pa modifikaciji sledi še obdelava, pri kateri odvezemo površinsko plast lesa. Tako nas zanima, kako je z barvno spremembo lesa v notranjosti. Zato smo pred zadnjo meritvijo vzorce lesa površinsko obrusili za en milimeter. Brušenje je bilo opravljeno na robnem brusilnem stroju (slika 6), kjer lahko nastavimo debelino odbrusa. Brusili smo s papirjem granulacije 100. Nastala površina je tako dokaj gladka. Meritev je bila opravljena samo na modificiranih vzorcih, saj pri nemodificiranih vzorcih ni prišlo do bistvenih sprememb na površini. Tudi tretjo meritev smo opravili na istih mestih kot pri prvih dveh meritvah. Ta meritev nam je dala najbolj verodostojne podatke o barvni spremembi med termično modifikacijo (slika 8).



Slika 6: Robni tračni brusilni stroj



Slika 7: Modificirana vzorca pred brušenjem



Slika 8: Modificirana vzorca po brušenju

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 REZULTATI

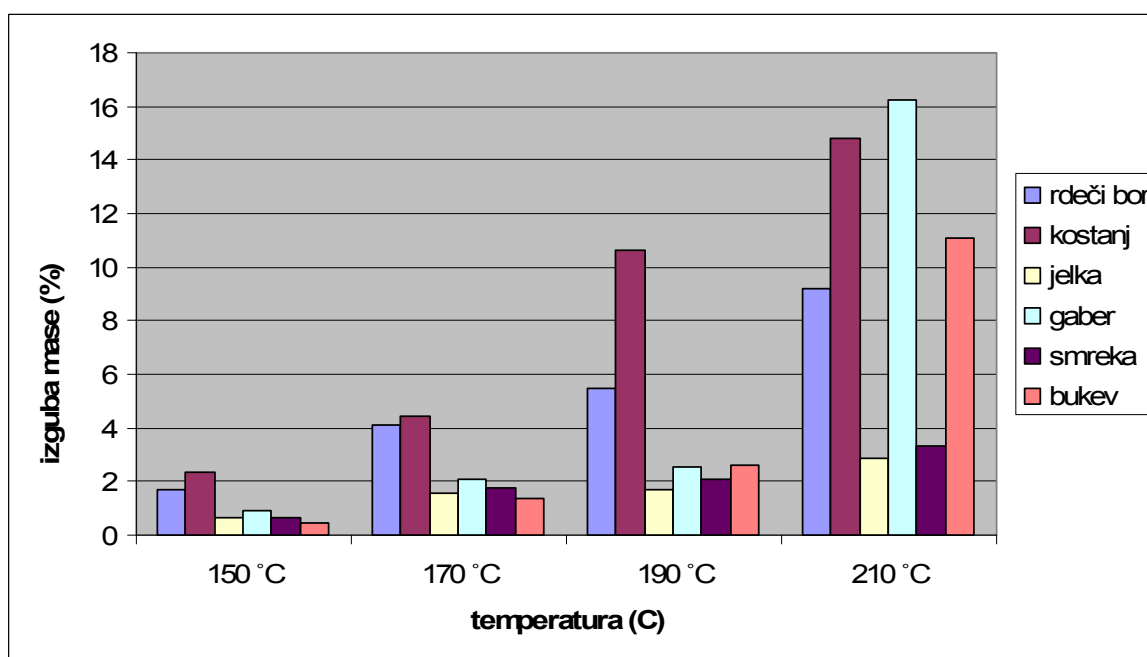
4.1.1 Izguba mase termično modificiranih vzorcev

Izgubo mase smo določali z razliko med maso pred termično modifikacijo in po njej. Vzorci so bili pred vsakim tehtanjem v absolutno suhem stanju. Izmerili smo mase vsakega vzorca – povprečne vrednosti so podane v preglednici 2. Izgube mase lesa, modificiranega pri nižjih temperaturah se bistveno ne razlikujejo glede na posamezno vrsto lesa. Pri višjih temperaturah pa opazimo večje razlike. Najvišje izgube smo ugotovili pri 210 °C, ne glede na lesno vrsto. Največjo izgubo mase je imel gaber in to 16,27 %. Najmanjšo izgubo mase pa smo ugotovili pri jelki in smreki (2,88 in 3,33 %). Rezultati izgube mase pri termično modificiranem lesu so bili pričakovani, saj so do podobnih ugotovitev prišli tudi v prejšnjih raziskavah (Kljun, 2004). Z naraščajočo temperaturo se hkratio povečuje izguba mase lesa. To povezanost opazimo pri vseh drevesnih vrstah, vendar so med posameznimi vrstami razlike pri izgubi mase. Opazimo, da so pri nižjih temperaturah razlike med izgubami mas glede na vrsto lesa manjše, razlike pa se povečujejo s povečevanjem temperature.

Preglednica 2: Povprečne vrednosti izgube mase vzorcev lesa, izražene v odstotkih pri temperaturah 150 °C, 170, 190 °C in 210 °C

drev. vrsta \ temp.	150 °C	170 °C	190 °C	210 °C
rdeči bor	1,68	4,14	5,51	9,18
smreka	0,68	1,78	2,10	3,33
jelka	0,62	1,59	1,69	2,88
gaber	0,90	2,06	2,53	16,27
bukev	0,47	1,39	2,58	11,11
kostanj	2,37	4,42	10,63	14,83

Obstaja povezava med temperaturo termične modifikacije in izgubo mase lesa. Opazili smo, da se s povečevanjem temperature povečuje odstotek izgube mase. Izguba mase se pri isti temperaturi razlikuje glede na drevesno vrsto. Tako opazimo, da na spremembe mehanskih lastnosti zraven temperature močno vpliva tudi drevesna vrsta. Najvišjo izgubo mase, ne glede na temperaturo, smo ugotovili pri gabru in kostanju (slika 9).



Slika 9: Povprečne izgube mase vzorcev lesa pri različnih temperaturah modifikacije

4.2 BARVNE SPREMEMBE

4.2.1 Izmerjene barvne spremembe L^*

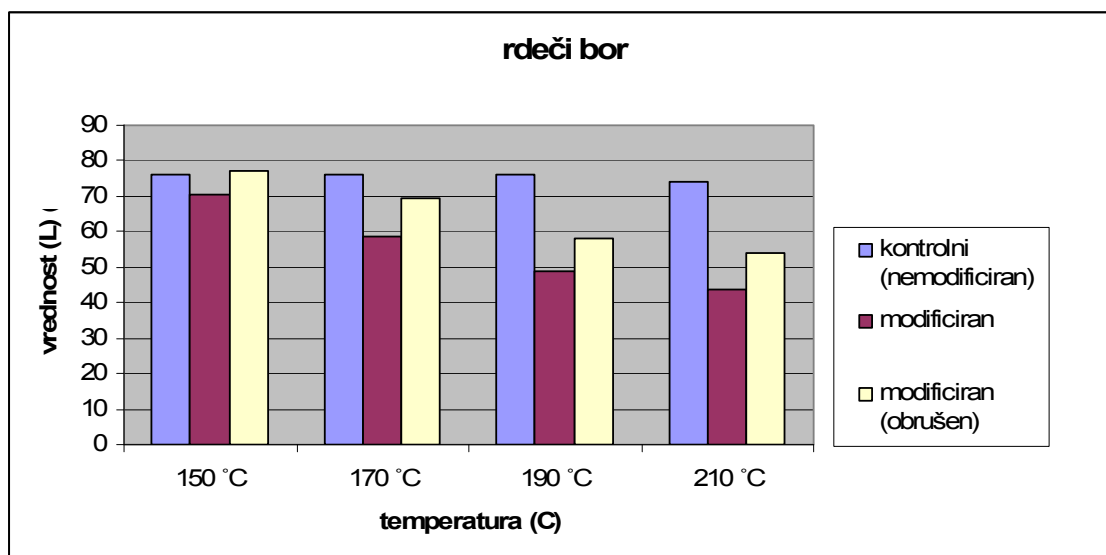
Barva se nekoliko spremeni že pri nižjih temperaturah modifikacije. S povečevanjem temperature pa postaja sprememba barve intenzivnejša. Kako močno pa les potemni je odvisno tudi od vrste lesa. Primerjali smo vrednosti L^* , ki označujejo vrednosti na črno - beli osi.

Pri nižjih temperaturah termične modifikacije opazimo manjše spremembe vrednosti L^* , in zviševanje teh vrednosti z zviševanjem temperature. Očitna je razlika med vrednostjo, izmerjeno na površini vzorca po brušenju. Vrednost se poveča, kar pomeni nekoliko svetlejšo notranjost lesa. Največje spremembe barve smo opazili pri vzorcih kostanja, gabra in bukke, pri temperaturi modifikacije 210 °C (preglednica 3).

Preglednica 3: Povprečne vrednosti L^* pri merjenju s kolorimetrom

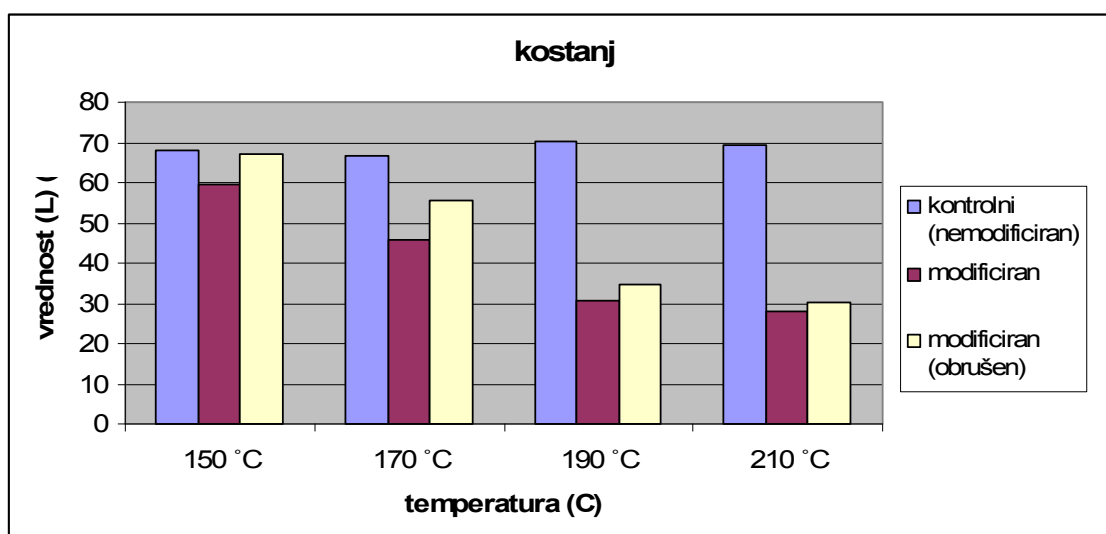
les	150 °C			170 °C			190 °C			210 °C		
	kont.	mod.	obru.	kont.	mod.	obru.	kont.	mod.	obru.	kont.	mod.	obru.
r. bor	76,1	70,3	77,1	75,9	58,9	69,5	76,0	48,7	58,4	74,0	43,6	54,1
kostanj	68,2	59,5	67,2	66,6	45,9	55,5	70,1	30,7	34,6	69,4	27,9	30,3
jelka	80,6	76,3	80,5	79,6	63,5	71,3	78,5	63,5	70,2	78,4	51,9	61,4
gaber	78,3	73,5	75,8	77,6	63,7	68,0	77,8	56,8	62,1	77,8	30,9	33,4
smreka	84,4	80,9	83,7	85,2	71,2	77,4	84,4	69,2	75,4	83,0	53,3	63,4
bukev	73,0	69,0	71,1	71,4	60,1	65,2	72,6	52,0	56,6	72,4	32,4	36,6

Pri rdečem boru opazimo, da s povečevanjem temperature pri modificiranem lesu vrednosti L^* padajo, kar pomeni večjo potemnitev. Pri 150 °C je vrednost L^* 70, medtem ko je pri 210 °C vrednost že 45. Opazna je velika razlika med modificiranimi neobrušenimi in pa obrušeni vzorci. Do razlike pride predvsem zaradi velike količine smole, ki je na površini pri modificiranih in neobrušenih vzorcih (slika 10).



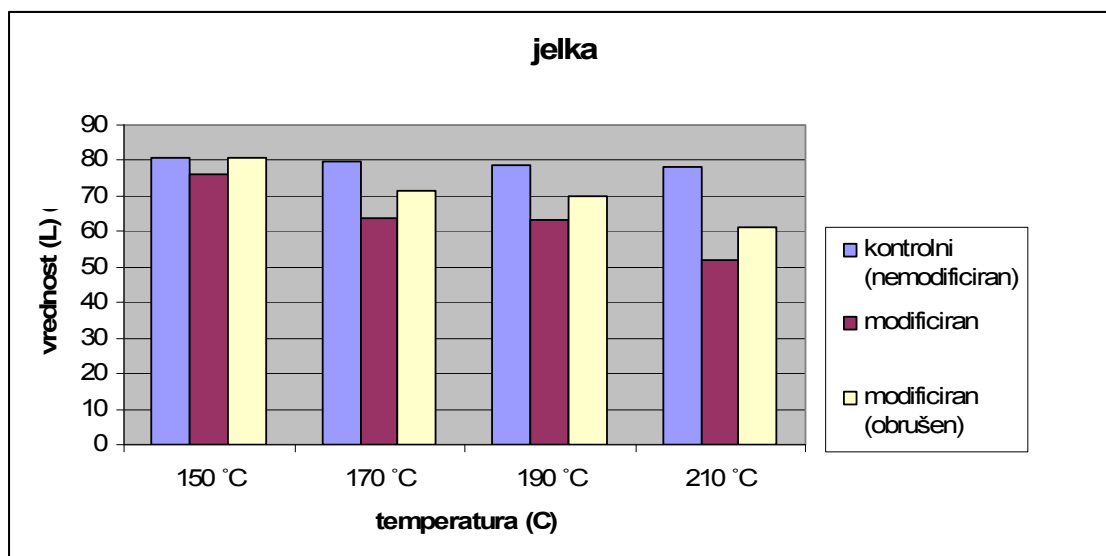
Slika 10: Vrednosti L^* pri rdečem boru

Pri kostanju je vrednost L^* pri 150° C malo pod 60, pri višjih temperaturah pa sorazmerno pada. Tako je pri 210 °C že manj kot 30. Razlika med obrušeni vzorci je pri nižjih temperaturah še opazna, pri višjih pa je ta razlika že minimalna. Les močno potemni (slika 11).



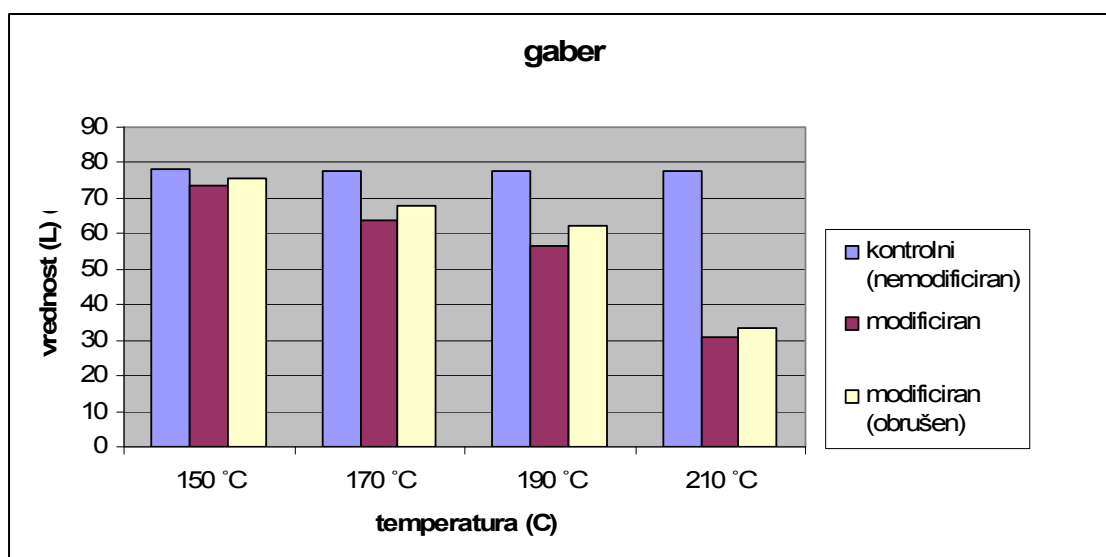
Slika 11: Vrednosti L^* pri kostanju

Svetlost barve jelke ima vrednosti L^* okoli 80, saj je jelovina zelo svetla. Tudi pri najvišji temperaturi termične modifikacije je vrednost nad 50. Jelovina tudi pri najvišjih temperaturah potemni manj kot ostale vrste lesa (slika 12).



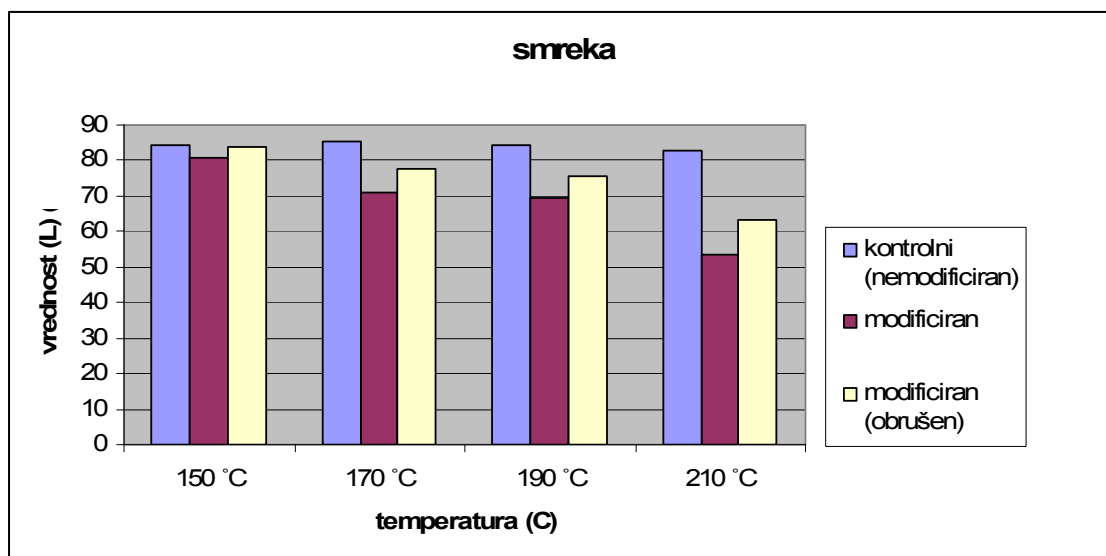
Slika 12: Vrednosti L^* pri jelki

Pri vzorcih gabrovega lesa smo ugotovili, da je les sicer zelo svetel, vrednosti okoli 80. Pri nižjih temperaturah modifikacije je sprememba barve zelo majhna. Vendar pa pri višjih temperaturah močno potemni. Pri 210 °C je vrednost že malo nad 30, kar kaže, da je močno potemljen oz. skoraj črne barve (slika 13).



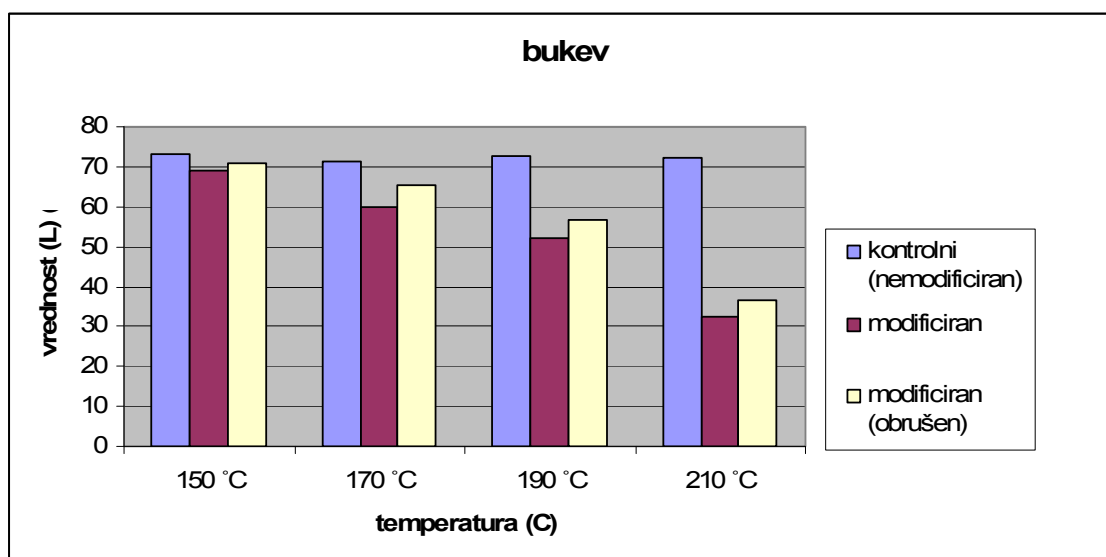
Slika 13: Vrednosti L^* pri gabru

Pri vzorcih smreke opazimo zelo visoke vrednosti, torej je les svetel. Pri temperaturi 150 °C skoraj ni opaznih sprememb v vrednosti L^* . Pri višjih temperaturah pa opazimo potemnitve. Pri 210 °C je vrednost malo nad 50, kar kaže, da smrekov les pri višjih temperaturah ni močno potemnel (slika 14).



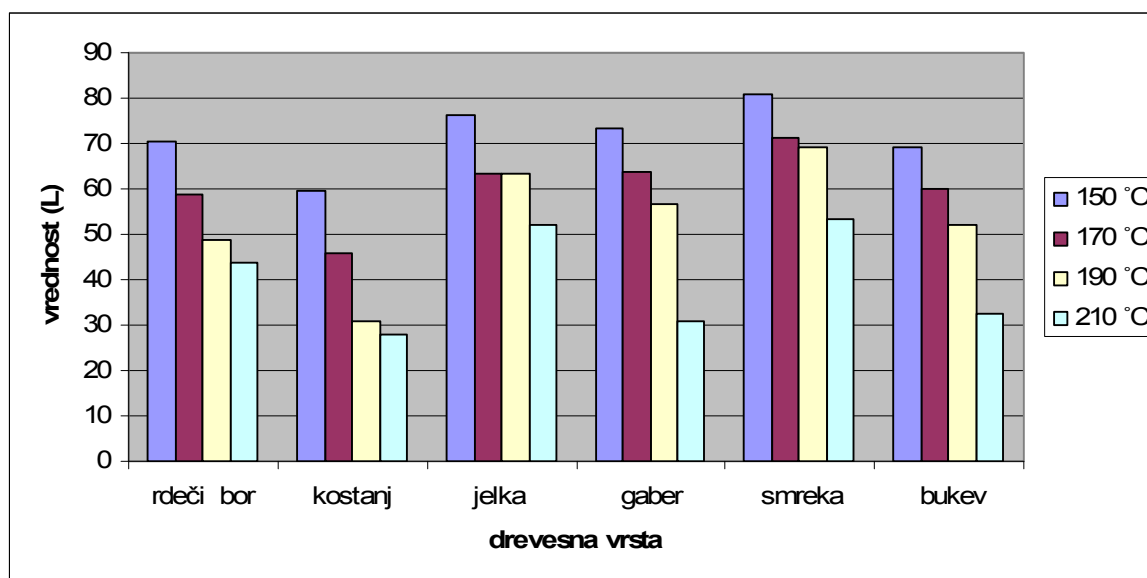
Slika 14: Vrednosti L^* pri smrekovini

Pri bukovini (slika 15) vidimo minimalno spremembo pri nižji temperaturi in dokaj močno potemnitev pri višji temperaturi 210 °C, ko barva na osi L^* doseže vrednost malo nad 30.



Slika 15: Vrednosti L^* pri bukvi

Vse povprečne vrednosti L^* za posamezne drevesne vrste glede na temperaturo kažejo trend padanja s povečanjem temperature. Padanje vrednosti L^* je prisotno pri vseh drevesnih vrstah (slika 16), vendar je različno glede na temperaturo modifikacije. Vidne so manjše vrednosti L^* pri listavcih kot pri iglavcih. Pri iglavcih tudi vidimo manj izrazito padanje vrednosti L^* glede na temperaturo.



Slika 16: Vrednosti L^* pri različnih vrstah lesa in temperaturah 150 °C, 170 °C, 190 °C in 210 °C

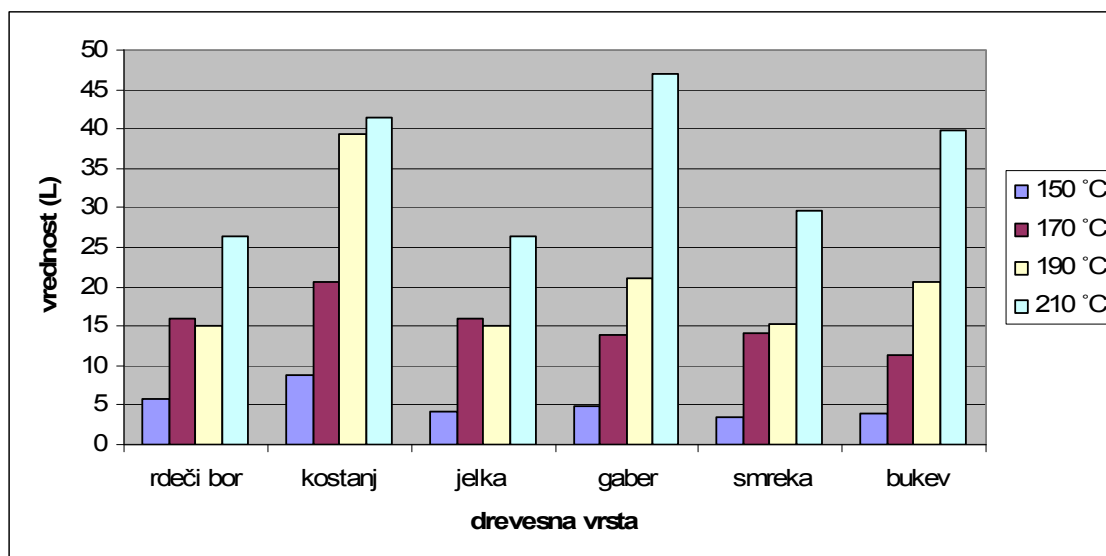
4.2.2 Izmerjene vrednosti ΔL^*

Vrednosti ΔL^* so pokazatelj razlik med neobrušenimi in obrušenimi modificiranimi vzorci. Opazimo povečevanje razlik s povečevanjem temperature modifikacije. Najvišje razlike smo ugotovili pri vzorcih smreke, za vrednost 10, pri temperaturi 210 °C. Najmanjšo razliko vrednosti sta, pri temperaturi 210 °C, imela gaber in kostanj (preglednica 4).

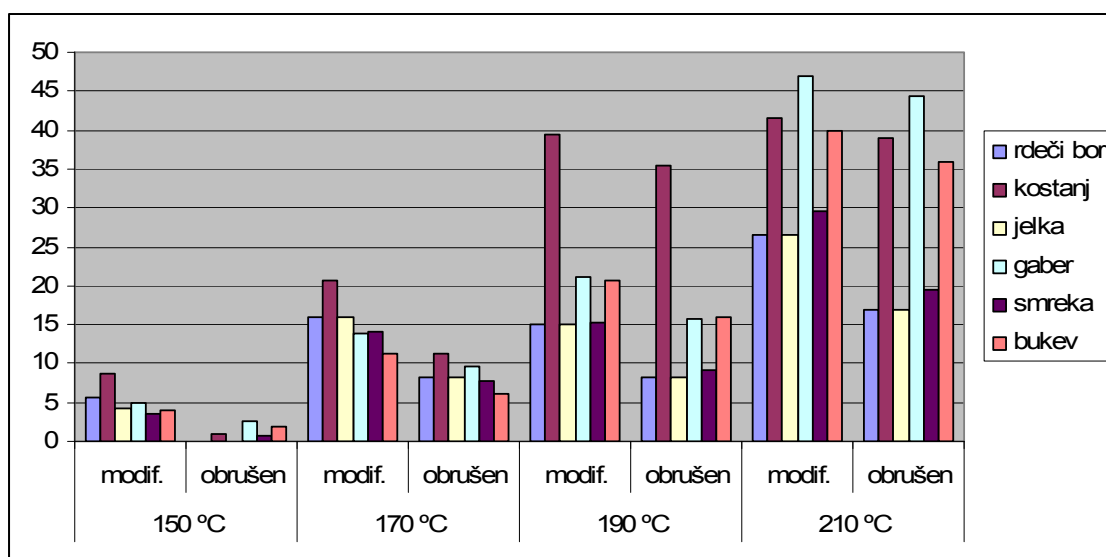
Preglednica 4: Povprečne vrednosti ΔL^* pri merjenju s kolorimetrom

les	150 °C		raz.	170 °C		raz.	190 °C		raz.	210 °C		raz.
		obr.			obr.			obr.			obr.	
r. bor	5,74	0,03	5,7	16,01	8,25	7,8	15,00	8,32	6,7	26,45	16,93	9,5
kostanj	8,70	1,03	7,7	20,69	11,2	9,5	39,39	35,52	3,9	41,46	39,05	2,4
jelka	4,25	0,03	4,2	16,01	8,25	7,8	15,00	8,32	6,7	26,45	16,93	9,5
gaber	4,85	2,51	2,3	13,82	9,54	4,3	21,03	15,67	5,4	46,88	44,36	2,5
smreka	3,46	0,66	2,8	14,01	7,78	6,2	15,19	9,05	6,1	29,66	19,58	10,0
bukev	4,01	1,94	2,1	11,27	6,13	5,1	20,58	16,03	4,6	39,93	35,82	4,1

Razlike med vrednostjo L^* kontrolnega in vrednostjo L^* modificiranega vzorca lesa so različne glede na vrsto lesa. Opazimo dokaj sorazmerno povezavo med temperaturo in spremembo barve. Pri vseh vrstah lesa opazimo, da sprememba barve narašča z naraščajočo temperaturo modifikacije. Pri iglavcih vidimo, da do močnejše potemnitve prihaja šele pri temperaturi 210 °C (slika 17).

Slika 17: Vrednosti ΔL^* pri različnih vrstah lesa in temperaturah 150 °C, 170, 190 °C in 210 °C

Primerjava ΔL^* glede na posamezno vrsto lesa, prvič merjene na nebrušeni površini in drugič merjene po brušenju površine: razberemo lahko, da je vrednost po brušenju manjša kot izmerjena pred brušenjem. Obrušena površina je brez madežev in veliko bolj enakomerno obarvana, zato se meritev razlikuje in je razlika ΔL^* manjša. Pri temperaturi 170 °C opazimo zelo enakomerne razlike med neobrušenimi in obrušenimi vzorci. Razlike se povečujejo s povečevanjem temperature in pri 190 °C vidimo večje razlike med vrednostmi ΔL^* . Pri vzorcih smreke in jelke vidimo večje razlike med neobrušenimi in obrušenimi vrednostmi (slika 18).

Slika 18: Vrednosti ΔL^* med nebrušeno in obrušeno površino modificiranega lesa

4.3 RAZPRAVA

Vedno večja skrb za okolje je pripeljala do sprememb pri zaščiti lesa. Zakonodaja na tem področju je postala strožja in zahteve kupcev po okolju sprejemljivih izdelkih zavezujejo proizvajalce. Pojavile so se potrebe po novih postopkih zaščite lesa, ki so do okolja in človeka bolj prijazni.

Med sodobne postopke sodi tudi termična modifikacija lesa. Postopek je okoljsko zelo zanimiv, saj ne uporablja škodljivih kemikalij. Obdelan les ne predstavlja posebnega odpadka po koncu uporabe izdelka. Smiselno je zaščititi predvsem naravno manj odporne drevesne vrste in jim tako povečati uporabno in komercialno vrednost. Slovenija kot zelo gozdnata dežela, kjer rastejo pretežno manj odporne drevesne vrste, ima na tem področju gotovo izjemen potencial.

Termična modifikacija spremeni nekatere lastnosti lesa. Tak les veže nase manj vode, kar posledično vpliva na boljšo dimenzijsko stabilnost, prav tako pa je manj dovzeten za škodljivce. Les postane bolj odporen, če je temperatura postopka višja. Vendar višja kot je temperatura, večja je izguba mase, kar pa neposredno vpliva na zmanjšanje mehanskih lastnosti lesa. Postopek termične modifikacije je zelo odvisen od temperature, pri kateri les modificiramo. Na postopek vplivajo tudi nekateri drugi dejavniki, med najpomembnejšimi pa je prav gotovo lesna vrsta. S tem, ko povečamo odpornost domačemu manj odpornemu lesu, se izognemo uporabi škodljivih biocidov in nakupu dragega odpornega lesa, uvoženega iz tujine.

Les med modifikacijo izgubi maso, odstotek izgube mase je odvisen predvsem od temperature in časa trajanja postopka. Na izgubo mase vpliva tudi drevesna vrsta. Pri vseh vzorcih so bile izgube mase največje pri najvišji temperaturi. Izguba mase je zelo dober pokazatelj poslabšanja mehanskih lastnosti lesa.

Med postopkom se lesu spremeni barva. Sprememba je neposredno povezana s temperaturo postopka in kot smo ugotovili, z drevesno vrsto. Tako lahko barvo lesa uravnavamo s temperaturo modifikacije. Potrebno pa je upoštevati vpliv drevesne vrste na končno barvo lesa. Na takšen način bi lahko v nekaterih primerih nadomestili luženje lesa. Končen produkt je torej dimenzijsko stabilnejši, odpornejši in v zelenem tonu obarvan material, ki je popolnoma naraven in sprejemljiv za naravo in človeka.

Z željo ugotoviti, kako vpliva termična modifikacija na spremembo barve lesa pri različnih temperaturah in vrstah lesa, smo modificirali šest lesov domačih drevesnih vrst. Za objektivno vrednotenje spremembe barve smo uporabili metodo merjenja s spektrofotometrom oz. kolorimetrom po standardu ASTM D 2244 – 93.

Z merjenjem s spektrofotometrom dobimo vrednosti, ki nam predstavljajo točko v koordinatnem sistemu. Točko predstavljajo tri vrednosti, vsaka se nahaja na svoji osi. Vrednost a^* predstavlja točko na rdeče – zeleni osi. Vrednost b^* predstavlja točko na modro – rumeni osi. Vrednost L^* pa predstavlja točko na črno - beli osi. Ker so spremembe v potemnitvi, smo rezultate analizirali le z vrednostnimi L^* .

Rezultati so pri vseh lesovih pokazali, da bolj kot povečujemo temperaturo, večja je potemnitev lesa. Vrednost L^* nam kaže položaj na črno-beli osi. Nižja kot je vrednost L^* , večja je potemnitev. Rezultati kažejo večje spremembe barve pri bukovini, gabrovini in kostanjevem lesu. Torej pri vseh treh listavcih. Vidne so tudi manjše razlike v vrednosti ΔL^* pri iglavcih v primerjavi z listavci, pri katerih so razlike večje.

5 SKLEPI

Ugotovili smo, da termična modifikacija zelo spremeni lastnosti lesa, med njimi posebej vpliva na znižanje mase in spremembo barve lesa. Rezultati izgube mase kažejo, da je pri listavcih izguba mase višja kot pa pri iglavcih. Izjema je izguba mase pri rdečem boru, kar lahko pojasnimo z izgubo smole.

S termično modifikacijo različnih drevesnih vrst pri posameznih temperaturah smo ugotovili, da se sprememba barve, torej potemnitev, razlikuje glede temperaturo. Pri nižjih temperaturah modifikacije so razlike med posameznimi vrstami lesa minimalne in se s povečevanjem temperature povečujejo.

Ugotovili smo, da pri vzorcih gabrovega lesa pri nižjih temperaturah (do 190 °C) skorajda ne prihaja do spremembe barve, torej potemnitve, medtem ko pri temperaturi 210 °C močno potemni. Pri višjih temperaturah so razlike v spremembi barve večje pri lesu listavcev, kot pri lesu iglavcev, medtem ko pri nižjih temperaturah razlike niso bistvene. Vidimo tudi razliko med rezultati merjenja na površini in rezultati, izmerjeni po brušenju površine, torej v notranjosti lesa. Pri vseh vzorcih je les po brušenju nekoliko svetlejši.

Pri postopku termične modifikacije lahko z uravnavanjem temperature dosežemo želeno barvo končnega materiala. Tako bi lahko glede na zahtevano končno barvo materiala prilagodili parametre termične obdelave lesa. Slabše vrste lesa lahko naredimo bolj odporne in v temnem barvnem odtenku. Iz spremembe barve pa bi lahko sklepali tudi na stopnjo modifikacije posamezne vrste lesa.

6 POVZETEK

Termična modifikacija lesa je gotovo eden od perspektivnih postopkov zaščite lesa. Vsekakor moramo težiti k temu, da bomo našim domačim vrstam lesa čimbolj izboljšali lastnosti in jim tako razširili namen uporabe oz. povečali uporabno vrednost.

Izvedli smo preizkuse na vzorcih lesa, ki smo jih modificirali v vakuumski tlačni komori v odsotnosti kisika pri štirih različnih temperaturah. Merili smo izgubo mase: ta z višanjem temperature raste, kar posledično pomeni slabše mehanske lastnosti. S povečevanjem temperature pa se spreminja tudi barva lesa. Kontrolnim in modificiranim vzorcem smo numerično merili barvo. Ugotovili smo povezavo med temperaturo in spremembo barve lesa. Višja kot je bila temperatura, bolj je les potemnel.

Spremembo barve lahko uporabljamo tudi kot zelo koristno estetsko spremembo, saj lahko istočasno ko izboljšujemo odpornost lesa, dobimo tudi barvni odtenek končnega izdelka. V neki meri lahko nadomestimo luženje oz. barvanje lesa, kar je posebej zanimivo z vidika stroškov nadaljnje obdelave pri določenih izdelkih.

7 VIRI

- ASTM D 2244 – 93. Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates 1993: 4 str.
- Gorišek Ž. 1994. Sušenje lesa. Ljubljana, Lesarska založba, Zveza društev inženirjev in tehnikov lesarstva Slovenije: 235 str.
- DIN 5033. Colorimetry, Standard colorimetric systems. 1992
- Jämsä 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.
- Jirouš-Rajković V., Turkulin H., Živković V. 2007. Metode poboljšanja svojstva gračevnog drva. Drvna industrija, 1: 223-233
- Golob V., Golob D. 2001. Teorija barvne matrike. V: Interdisciplinarnost barve, Društvo koloristov Slovenije. (ur.). Maribor: 201-229
- Klajnšek Gunde M. 1999. Svetloba in barve. V: Numerično vrednotenje barve. Strokovni seminar. Maribor, Društvo koloristov Slovenije: 1-10
- Kljun U. 2004. Termična modifikacija lesa v vakuumu. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 36 str.
- Militz H. 2002. Thermal treatment of wood: European Processes and their background. IRG/WP 02-40241: 18 str.
- Lange B. 2001. Color difference measuring instrument.
- Legat D. 1991. Barvna matrika. V: Zbrano gradivo. Referati in članki. Založniška dejavnost TF, oddelek za strojništvo. Legat D. (ur.). Maribor: 137 str.
- 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. (ur.). Wien, LIGNOVISIONEN: 101-147
- Rapp A.O., Sailer M. 2001a Oil heat treatment of wood in Germany – state of the art. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxemburg, Office for Official Publication of the European Communities: 18 str.
- Raggers J. 2007 Process / Durability, Larenstein, Velp, Nederland.
<http://www.ivalsa.cnr.it/euris/english/4/4.pdf> (5.9.2009)

- Rapp O.A., Sailer M. 2001b. Oil-heat-treatment of wood – process and properties. *Drvena industrija*, 52, 2: 63-70
- Rep G. 2008. Modificiran les. *Lesarski utrip*, 14, 2: 22-23
- Rep G., Pohleven F. 2002. Wood modification – a promising method for wood preservation = Modifikacija lesa – obečavajuća metoda za zaštitu drva. *Drvena industrija*, 52, 2: 71-76
- Rep G., Pohleven F., Bučar B. 2004 Characteristics of thermally modified wood in vacuum. IRG/WP 04-40287: 8 str.
- Sailer M., Rapp O.A., Leithoff H. 2000. Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment. IRG/WP 00-40162: 12 str.
- 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 ogroženosti pred biološkim napadom. 1. del: Splošno). 1995: 4 str.
- Teischinger A., Stingl R. 2002. Wien, Universität für Bodenkultur, Modifizierstes Holz: Eigenschaften und Märkte. Institut für Holzorschung. Wien. 226 str.
- Tjeerdsma B.F., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P., Militz H. 1998. Characterisation of thermal modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. CP-MAS C NMR characterisation of thermal modified wood. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 56:149-153
- Vernois M. 2001. Heat treatment of wood in France – state of the art. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxemburg, Office for Official Publications of the European Communities: 8 str.

ZAHVALA

Hvala mentorju, prof. dr. Francu Pohlevnu za zanimivo temo in usmerjanje pri pisanju diplomskega dela.

Hvala recenzentu, prof. dr. Marku Petriču za strokovno recenzijo diplomskega dela. Zahvaljujem se vsem, ki so mi kakorkoli pomagali pri izdelavi te diplomske naloge. Prav tako bi se zahvalil asistentoma Gregorju Repu in Boštjanu Lesarju za pomoč pri delu s komoro. Zahvaljujem se tudi tehničnemu sodelavcu Borutu Kričeju za pomoč pri meritvah v laboratoriju za obdelavo površin. Hvala tudi Matiju Kuharju za pomoč pri pripravi vzorcev.

Posebna zahvala pa gre mojim staršem, ki so mi ta študij omogočili in me podpirali skozi vsa ta leta.

PRILOGE**PRILOGA A: IZGUBA MASE TERMIČNO MODIFICIRANIH VZORCEV**

Priloga A 1: Izguba mase, rdeči bor pri 150 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
1	211,12	204,22	6,90	3,27
2	157,79	155,92	1,87	1,19
3	158,99	157,27	1,72	1,08
4	156,58	154,14	2,44	1,56
5	159,07	156,96	2,11	1,33

Priloga A 2: Izguba mase, rdeči bor pri 170 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
6	161,96	157,38	4,58	2,83
7	147,90	144,40	3,50	2,37
8	161,44	154,71	6,73	4,17
9	152,69	150,98	1,71	1,12
10	243,35	218,53	24,82	10,20

Priloga A 3: Izguba mase, rdeči bor pri 190 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
11	158,08	146,77	11,31	7,15
12	153,14	146,71	6,43	4,20
13	190,54	180,62	9,92	5,21
14	212,11	199,25	12,86	6,06
15	187,35	178,09	9,26	4,94

Priloga A 4: Izguba mase, rdeči bor pri 210 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
16	248,22	210,75	37,47	15,10
17	156,46	144,92	11,54	7,38
18	154,38	144,51	9,87	6,39
19	160,20	148,69	11,51	7,18
20	226,91	204,61	22,30	9,83

Priloga A 5: Izguba mase, kostanj pri 150 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
1	204,31	198,71	5,60	2,74
2	192,64	188,96	3,68	1,91
3	201,92	196,68	5,24	2,60
4	193,16	188,82	4,34	2,25
5	202,30	197,55	4,75	2,35

Priloga A 6: Izguba mase, kostanj pri 170 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
6	202,62	195,45	7,17	3,54
7	206,32	197,51	8,81	4,27
8	216,16	206,04	10,12	4,68
9	221,60	212,90	8,70	3,93
10	207,58	195,78	11,80	5,68

Priloga A 7: Izguba mase, kostanj pri 190 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
11	207,62	183,91	23,71	11,42
12	209,90	187,49	22,41	10,68
13	227,37	202,97	24,40	10,73
14	197,03	177,17	19,86	10,08
15	212,96	191,13	21,83	10,25

Priloga A 8: Izguba mase, kostanj pri 210 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
16	196,48	167,09	29,39	14,96
17	222,46	188,23	34,23	15,39
18	212,33	180,06	32,27	15,20
19	222,35	193,45	28,90	13,00
20	207,18	174,90	32,28	15,58

Priloga A 9: Izguba mase, jelovina pri 150 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
1	142,46	141,55	0,91	0,64
2	146,90	146,10	0,80	0,54
3	138,02	137,19	0,83	0,60
4	133,82	132,92	0,90	0,67
5	139,78	138,85	0,93	0,67

Priloga A 10: Izguba mase, jelovina pri 170 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
6	147,9	144,92	2,98	2,01
7	136,03	134,46	1,57	1,15
8	132,94	131,00	1,94	1,46
9	136,12	133,92	2,20	1,62
10	137,76	135,43	2,33	1,69

Priloga A 11: Izguba mase, jelovina pri 190 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
11	141,88	140,45	1,43	1,01
12	135,39	133,60	1,79	1,32
13	143,09	141,98	1,11	0,78
14	138,16	135,17	2,99	2,16
15	157,71	152,71	5,00	3,17

Priloga A 12: Izguba mase, jelovina pri 210 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
16	139,64	134,29	5,35	3,83
17	134,70	131,56	3,14	2,33
18	137,36	133,44	3,92	2,85
19	137,31	134,65	2,66	1,94
20	143,27	138,31	4,96	3,46

Priloga A 13: Izguba mase, gabrovina pri 150 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
1	270,65	267,89	2,76	1,02
2	274,48	271,47	3,01	1,10
3	274,70	272,23	2,47	0,90
4	275,09	272,92	2,17	0,79
5	273,74	271,90	1,84	0,67

Priloga A 14: Izguba mase, gabrovina pri 170 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
6	270,89	266,69	4,20	1,55
7	276,64	271,89	4,75	1,72
8	272,86	268,42	4,44	1,63
9	278,06	272,11	5,95	2,14
10	279,49	270,32	9,17	3,28

Priloga A 15: Izguba mase, gabrovina pri 190 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
11	278,36	269,09	9,27	3,33
12	275,89	271,65	4,24	1,54
13	271,90	266,06	5,84	2,15
14	277,50	271,2	6,30	2,27
15	273,68	264,41	9,27	3,39

Priloga A 16: Izguba mase, gabrovina pri 210 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
16	261,32	204,28	57,04	21,83
17	276,64	241,35	35,29	12,76
18	272,16	224,39	47,77	17,55
19	274,45	229,43	45,02	16,40
20	266,72	232,59	34,13	12,80

Priloga A 17: Izguba mase, smrekovina pri 150 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
1	165,89	164,84	1,05	0,63
2	127,35	126,70	0,65	0,51
3	165,46	164,11	1,35	0,82
4	126,78	125,93	0,85	0,67
5	165,68	164,42	1,26	0,76

Priloga A 18: Izguba mase, smrekovina pri 170 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
6	126,89	123,66	3,23	2,55
7	164,98	162,63	2,35	1,42
8	125,04	122,91	2,13	1,70
9	125,79	123,68	2,11	1,68
10	126,68	124,69	1,99	1,57

Priloga A 19: Izguba mase, smrekovina pri 190 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
11	124,55	121,93	2,62	2,10
12	167,68	163,66	4,02	2,40
13	164,87	162,26	2,61	1,58
14	134,05	131,32	2,73	2,04
15	132,75	129,58	3,17	2,39

Priloga A 20: Izguba mase, smrekovina pri 210 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
16	125,55	119,90	5,65	4,50
17	165,25	159,77	5,48	3,32
18	167,20	161,72	5,48	3,28
19	167,66	162,77	4,89	2,92
20	164,99	160,66	4,33	2,62

Priloga A 21: Izguba mase, bukovina pri 150 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
1	244,72	243,60	1,12	0,46
2	246,95	245,85	1,10	0,45
3	256,01	254,85	1,16	0,45
4	254,97	253,64	1,33	0,52
5	252,93	251,73	1,20	0,47

Priloga A 22: Izguba mase, bukovina pri 170 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
6	259,07	256,10	2,97	1,15
7	260,70	256,48	4,22	1,62
8	247,35	244,21	3,14	1,27
9	246,44	243,47	2,97	1,21
10	232,85	228,86	3,99	1,71

Priloga A 23: Izguba mase, bukovina pri 190 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
11	238,70	228,14	10,56	4,42
12	240,90	235,21	5,69	2,36
13	257,17	251,29	5,88	2,29
14	259,47	253,22	6,25	2,41
15	257,68	254,08	3,60	1,40

Priloga A 24: Izguba mase, bukovina pri 210 °C

vzorec	masa vz. (g)	masa po mo. (g)	izguba mase (g)	izguba mase (%)
16	255,89	221,23	34,66	13,54
17	260,52	239,97	20,55	7,89
18	245,26	209,76	35,50	14,47
19	250,69	228,99	21,70	8,66
20	250,38	222,91	27,47	10,97

PRILOGA B: VREDNOSTI L^* , IZMERJENE S SPEKTROFOTOMETROM

Priloga B 1: Vrednosti, izmerjene s spektrofotometrom za smreko

vz.	nemodificiran			modificiran			modificiran (obrušen)		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
1	83,58	3,71	23,54	79,47	5,61	28,31	82,34	4,49	22,75
	83,65	3,70	23,71	80,50	4,98	27,50	83,10	4,21	22,48
2	86,12	2,94	21,05	83,37	4,47	24,52	85,90	3,37	20,30
	86,42	2,57	20,25	83,45	4,44	24,73	85,60	3,40	20,58
3	83,38	3,77	24,41	79,53	5,98	28,70	82,33	4,67	22,64
	83,05	3,87	24,92	79,59	5,86	28,98	82,38	4,60	22,52
4	85,82	2,93	21,88	82,91	4,74	25,86	85,69	3,47	20,87
	85,65	3,01	22,02	82,33	5,08	26,45	85,68	3,44	20,73
5	83,23	3,76	24,48	79,56	5,72	28,67	82,41	4,61	22,62
	83,09	3,85	24,64	78,73	6,13	29,35	81,99	4,77	22,69
6	85,70	2,97	21,98	68,56	9,78	27,91	75,13	6,63	24,74
	85,43	2,94	22,07	66,22	9,91	27,11	72,86	7,08	25,18
7	82,99	3,82	24,88	70,12	9,72	32,24	76,32	6,31	24,31
	83,28	3,71	24,48	74,53	8,22	31,72	79,98	5,27	23,11
8	85,70	2,88	21,96	72,41	8,82	28,76	78,37	5,85	23,62
	85,97	2,83	21,81	70,43	9,54	29,86	76,88	6,18	23,95
9	85,76	2,95	21,41	71,31	9,53	28,79	78,42	5,96	23,72
	86,12	2,98	21,16	69,38	9,97	27,92	77,20	6,25	24,12
10	85,41	2,93	21,92	72,35	8,26	29,18	78,37	6,07	23,65
	85,62	3,00	21,76	76,57	7,23	28,10	80,62	5,44	23,20
11	86,19	2,73	20,92	70,30	8,93	28,56	76,56	6,20	24,22
	85,38	2,86	21,19	68,27	9,37	29,07	75,47	6,29	24,23
12	81,39	4,33	25,51	63,70	10,78	31,76	71,22	7,04	24,64
	81,18	4,62	25,26	62,65	11,06	31,70	71,13	7,19	25,31
13	82,80	4,08	24,33	75,08	7,95	31,82	80,17	5,25	23,05
	82,82	4,00	24,16	71,66	9,07	32,14	78,07	5,67	23,52
14	85,79	2,78	20,57	68,62	8,93	28,33	75,37	6,09	24,06
	86,21	2,76	20,96	69,50	8,92	27,55	74,13	6,92	24,70
15	86,56	2,75	21,03	69,65	8,61	26,52	73,92	6,76	24,99

	85,63	2,98	21,31	72,59	8,02	27,12	77,42	5,89	23,97
16	85,79	2,83	21,77	54,75	11,65	26,74	62,03	9,29	26,69
	86,36	2,72	21,38	57,83	11,10	27,10	64,34	8,91	26,67
17	82,11	3,89	24,30	47,09	14,06	27,76	59,94	9,44	27,09
	83,32	3,78	23,70	49,86	13,89	29,20	61,61	9,18	26,95
18	82,69	3,79	24,25	48,74	13,81	28,25	61,12	9,09	27,08
	82,95	3,84	23,89	50,01	13,59	28,66	62,85	8,78	27,48
19	81,19	4,77	24,85	58,13	12,97	30,48	66,76	9,25	26,64
	80,93	4,70	25,67	54,01	13,41	29,54	63,74	9,72	27,12
20	81,83	4,31	25,60	57,88	12,92	32,11	67,16	8,92	26,75
	82,41	4,04	25,14	54,70	13,56	31,50	64,21	9,45	27,02
21	86,13	2,75	20,79	86,20	2,81	20,75			
	86,14	2,82	20,80	86,36	2,80	20,51			
22	81,62	4,34	25,44	81,86	4,41	25,46			
	81,60	4,39	25,87	81,79	4,44	25,92			
23	82,70	3,94	24,42	82,79	4,06	24,56			
	82,59	3,87	24,51	82,76	3,97	24,61			
24	82,36	3,97	24,77	82,70	4,01	24,64			
	82,72	3,81	24,94	83,01	3,86	24,91			
25	83,15	3,65	23,74	83,38	3,71	23,80			
	82,49	4,00	24,67	82,44	4,06	25,19			
26	82,80	3,86	24,47	82,65	4,11	24,84			
	82,72	3,69	23,81	83,00	3,94	24,52			
27	83,06	3,56	24,10	82,92	3,76	23,94			
	82,93	3,77	24,26	83,23	3,66	24,26			
28	82,62	3,90	24,26	83,12	3,82	24,35			
	82,75	3,81	24,38	82,84	3,98	24,30			
29	83,44	3,56	24,13	82,95	3,89	24,46			
	83,63	3,57	22,99	83,65	3,64	24,24			
30	83,57	3,49	23,23	83,83	3,65	23,06			
	82,01	4,02	23,06	83,82	3,58	23,33			
31	81,79	4,22	23,77	82,64	4,15	23,64			
	83,09	3,50	22,30	81,94	4,44	24,17			
32	82,98	3,55	22,25	83,36	3,75	22,47			
	80,92	3,75	22,79	83,26	3,82	22,75			
33	82,67	3,85	23,42	82,94	3,93	23,45			
	82,70	3,95	24,60	82,79	3,99	23,72			
34	82,85	3,92	24,57	82,90	4,02	24,70			
	82,96	3,81	24,64	83,06	4,00	24,63			
35	83,23	3,62	24,42	83,19	3,87	24,65			
	82,55	3,63	22,71	83,45	3,70	24,45			

36	82,42	3,66	22,64	82,8	3,89	23,25
	82,63	3,43	22,38	82,75	3,92	23,21
37	81,96	3,72	22,44	83,02	3,73	23,06
	83,31	3,50	23,91	82,19	4,08	23,06
38	82,66	3,85	24,03	83,43	3,60	24,11
	83,45	3,63	23,35	82,76	3,98	24,24
39	83,43	3,62	23,68	83,67	3,71	23,47
	83,09	3,70	24,02	83,62	3,71	23,81
40	83,37	3,58	23,72	83,32	3,78	24,14
	83,55	3,57	23,57	83,60	3,66	23,84

Priloga B 2: Vrednosti, izmerjene s spektrofotometrom za bukev

vz.	nemodificiran			modificiran			modificiran (obrušen)		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1	74,15	6,65	16,35	70,03	6,75	17,17	72,66	6,29	15,16
	73,12	6,81	16,94	69,22	6,85	17,64	72,39	6,35	15,21
2	73,27	6,57	16,15	70,19	6,20	16,49	72,69	5,61	14,59
	73,16	6,55	16,22	69,26	6,25	17,08	72,25	5,57	14,74
3	70,27	7,13	16,10	67,23	6,42	16,35	69,13	6,07	14,67
	69,75	7,17	15,97	67,13	6,39	15,82	67,47	6,23	14,67
4	74,63	6,04	15,17	68,54	6,09	17,59	70,83	6,26	15,82
	76,63	14,47	5,25	70,03	5,49	16,12	69,99	6,29	16,15
5	73,14	6,19	15,00	69,55	5,82	15,75	71,75	5,45	14,15
	71,83	6,30	14,87	68,71	5,85	15,58	71,44	5,37	13,99
6	75,96	5,66	14,49	67,18	6,44	18,22	70,00	6,13	16,91
	75,70	5,60	14,36	64,70	6,58	19,01	68,18	5,99	16,61
7	66,91	7,53	16,50	55,70	7,11	17,41	59,89	6,95	17,74
	65,84	7,46	16,65	54,90	7,52	18,61	60,02	6,62	17,34
8	71,23	7,42	18,16	57,80	8,87	20,70	65,06	6,25	17,56
	71,80	7,16	17,86	59,00	8,90	21,24	67,19	5,78	16,85
9	69,90	7,33	18,16	62,76	7,95	20,54	68,54	5,62	15,93
	70,82	7,43	18,31	59,86	8,46	20,59	66,04	6,10	17,19
10	72,85	7,03	17,45	59,20	7,36	18,90	63,30	7,04	18,75
	72,50	7,06	17,35	59,67	7,23	18,83	64,03	6,75	18,15
11	73,98	6,92	17,49	49,42	9,02	20,08	54,07	8,77	21,43
	74,03	6,82	17,28	47,69	9,06	19,79	52,36	8,94	21,46
12	74,86	6,54	17,23	55,15	8,68	20,60	58,93	7,81	20,72
	74,55	6,63	17,20	51,75	9,20	20,84	57,54	8,03	20,80
13	70,84	7,50	16,19	49,34	8,48	19,51	56,07	7,56	20,24
	69,89	7,55	16,76	46,91	9,49	20,43	54,88	7,69	20,36
14	70,64	7,43	17,33	48,55	9,41	20,19	54,79	7,88	20,21
	70,58	7,52	16,36	49,32	8,49	19,26	54,88	7,90	20,00
15	74,05	6,34	15,51	60,48	7,11	19,98	60,74	7,18	19,91
	72,78	6,72	16,06	61,81	7,02	19,93	61,62	7,17	19,68
16	74,96	6,14	15,12	30,68	5,76	8,70	33,35	6,89	11,60
	73,39	6,55	15,63	29,85	6,45	9,14	34,36	7,64	13,15
17	70,32	6,35	15,15	40,03	10,29	17,79	45,90	9,65	20,41

	71,23	6,06	14,91	34,11	7,98	12,55	37,80	8,75	15,61
18	73,83	6,41	16,06	29,07	5,40	7,78	33,90	6,85	11,63
	73,75	6,65	16,42	29,25	6,17	8,90	34,76	7,20	12,36
19	70,88	6,87	15,51	31,06	6,20	9,62	34,74	7,33	12,49
	71,04	6,95	15,97	35,20	8,00	12,59	38,89	8,82	16,32
20	72,42	6,47	15,18	31,89	6,81	10,72	33,91	7,02	11,75
	71,86	6,47	15,52	33,24	7,51	12,01	37,87	8,35	15,15
21	72,34	6,37	15,10	72,36	6,51	15,26			
	72,58	6,27	15,24	72,73	6,36	15,24			
22	71,62	7,05	16,89	71,82	7,24	17,10			
	71,37	7,31	17,31	71,48	7,52	17,55			
23	74,80	6,42	16,41	75,19	6,53	16,41			
	75,33	6,37	16,43	75,64	6,47	16,37			
24	71,91	6,59	16,13	72,31	6,75	16,18			
	72,72	6,44	16,14	73,10	6,61	16,25			
25	74,07	6,71	16,23	74,31	6,89	16,24			
	74,66	6,51	15,93	75,09	6,68	16,00			
26	72,86	6,65	16,11	73,15	6,88	16,21			
	71,89	7,37	16,34	71,96	7,49	16,49			
27	73,99	6,66	17,00	74,30	6,83	17,10			
	74,41	6,46	17,03	74,78	6,62	17,05			
28	69,88	6,46	15,90	70,46	6,65	16,05			
	68,88	6,60	16,08	69,24	6,80	16,29			
29	71,81	6,60	16,09	72,18	6,83	16,25			
	71,36	6,73	16,81	71,67	7,03	17,09			
30	72,14	6,54	15,39	72,52	6,72	15,49			
	72,29	6,51	15,66	72,72	6,61	15,68			
31	73,06	7,04	17,59	73,41	7,36	17,82			
	72,75	7,00	17,62	73,03	7,24	17,89			
32	72,23	7,28	17,95	72,54	7,41	18,09			
	72,27	7,17	18,06	72,54	7,30	18,53			
33	73,14	6,93	18,10	73,39	7,12	18,27			
	73,75	6,91	17,40	73,85	7,16	17,61			
34	71,71	6,80	16,22	72,19	7,04	16,52			
	72,75	6,45	15,85	73,21	6,66	16,06			
35	73,37	7,05	17,07	73,66	7,25	17,28			
	73,68	6,92	17,27	73,99	7,08	17,43			
36	73,16	6,88	15,91	73,53	7,00	16,01			
	73,35	6,86	16,15	73,79	6,96	16,16			
37	72,04	7,34	16,36	72,50	7,44	16,52			
	73,73	6,90	15,79	74,05	7,00	15,97			
38	66,78	7,96	17,82	66,98	8,10	17,97			
	68,25	7,70	17,45	68,60	7,83	17,61			
39	72,16	7,32	19,49	71,94	7,49	19,65			
	72,31	7,50	19,59	72,16	7,70	19,79			
40	74,21	6,62	17,28	74,53	6,75	17,38			
	74,70	6,54	17,34	75,10	6,67	17,44			

Priloga B 3: Vrednosti, izmerjene s spektrofotometrom za gaber

vz.	nemodificiran			modificiran			modificiran (obrušen)		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1	80,09	2,54	17,90	74,71	4,84	22,17	76,75	3,97	19,09
	80,25	2,51	18,13	75,89	4,53	22,31	77,10	3,96	19,18
2	80,63	2,36	17,81	76,55	4,26	21,86	77,98	3,73	19,56
	80,64	2,35	18,10	74,17	4,99	21,93	76,08	4,39	19,86
3	73,73	4,66	20,90	70,73	6,37	23,87	77,15	3,74	19,48
	80,23	2,26	17,86	76,29	4,36	22,02	77,76	3,71	19,28
4	77,10	4,13	18,15	71,61	6,27	21,13	73,40	5,12	18,54
	76,90	4,02	18,13	70,35	6,23	20,72	72,52	5,00	18,57
5	76,54	3,27	17,36	71,53	5,62	21,88	74,29	4,58	19,12
	77,09	3,13	17,28	72,85	5,04	21,05	75,11	4,14	18,79
6	80,25	2,38	17,61	69,44	6,05	22,82	72,62	4,92	19,92
	79,65	2,59	18,26	65,33	7,14	23,27	68,58	5,89	20,72
7	76,45	3,14	18,01	62,17	8,14	23,54	65,75	6,73	21,39
	75,39	3,41	19,75	63,23	8,41	25,34	69,20	5,86	20,72
8	77,96	3,38	20,93	65,38	8,48	26,30	70,87	5,97	21,24
	76,87	3,91	21,66	61,95	9,06	24,77	67,30	6,50	20,92
9	74,34	3,83	20,14	58,98	9,11	24,71	62,77	7,88	21,76
	75,68	3,92	21,31	59,46	9,76	26,63	64,04	7,69	22,00
10	79,29	2,71	20,50	69,41	7,38	26,25	72,19	6,24	22,11
	79,57	2,71	19,99	61,89	8,36	24,36	66,73	6,68	21,49
11	79,03	2,74	20,44	50,04	9,80	22,60	54,69	8,33	21,65
	80,71	3,00	22,44	54,01	9,71	23,66	60,14	7,94	22,69
12	78,90	3,56	21,75	65,57	9,31	28,37	71,14	6,72	24,13
	78,51	3,60	21,66	59,62	9,71	26,16	65,52	7,48	23,53
13	76,09	3,75	20,80	55,57	10,79	26,13	60,71	8,64	22,94
	76,36	3,64	21,29	59,24	10,3	27,47	65,56	7,57	22,63
14	76,79	3,09	17,75	59,21	9,06	23,98	64,13	6,99	21,01
	76,60	3,45	19,78	62,11	9,13	26,25	66,81	6,69	21,04
15	77,08	2,92	18,26	51,67	9,67	22,07	57,55	8,36	22,02
	77,96	3,05	19,37	50,66	9,76	21,63	55,13	8,81	21,80
16	78,60	3,62	20,63	27,60	4,78	7,22	29,72	5,71	8,45
	78,88	3,53	20,15	28,84	5,54	8,67	31,04	6,55	9,96
17	80,81	3,21	19,43	44,27	10,46	19,58	45,81	9,56	20,74
	80,67	3,16	18,99	34,46	7,06	12,04	34,20	7,66	12,34
18	76,37	3,67	20,06	28,04	5,77	8,89	31,16	7,03	10,66
	77,94	2,93	17,58	28,22	5,47	8,29	30,75	6,84	10,26
19	75,29	3,98	20,15	27,87	5,74	9,04	31,07	6,59	9,69
	75,45	4,14	20,13	27,23	5,19	7,94	29,55	5,85	8,44
20	76,73	3,15	20,27	28,56	6,04	9,30	33,13	7,70	11,92
	76,95	3,19	20,03	33,79	8,97	14,01	37,69	9,49	16,41
21	76,74	2,87	17,49	76,97	3,12	17,49			
	77,44	2,70	18,21	77,96	2,92	17,82			
22	79,78	2,19	17,29	80,16	2,28	17,26			
	78,60	2,71	19,45	79,06	2,77	19,42			
23	77,55	2,52	17,41	77,91	2,63	17,40			
	76,86	3,10	20,08	77,32	3,18	20,07			
24	77,98	2,89	19,54	78,39	2,97	19,41			
	78,47	2,97	19,84	78,86	3,05	19,65			
25	74,78	4,17	19,78	75,28	4,28	19,85			
	75,44	3,67	17,90	75,66	3,79	17,90			
26	78,86	2,85	20,46	79,18	2,94	20,42			

	79,27	2,85	20,00	79,68	2,91	19,84
27	80,47	2,60	21,79	80,78	2,73	21,69
	79,74	2,81	22,65	79,90	3,00	22,54
28	80,21	3,10	21,62	80,49	3,20	21,58
	80,18	3,10	21,23	80,51	3,20	21,30
29	74,20	4,31	20,44	74,65	4,41	20,35
	75,97	4,12	21,86	76,33	4,23	21,93
30	76,17	3,07	18,46	76,47	3,16	18,40
	75,65	3,52	19,41	76,16	3,59	19,36
31	81,05	2,35	17,20	79,02	2,36	17,28
	78,54	2,65	19,21	78,84	2,71	19,04
32	80,35	2,40	18,13	80,69	2,47	18,11
	80,24	2,56	19,04	80,57	2,66	19,11
33	78,61	2,77	19,85	79,07	2,82	20,02
	78,59	2,69	18,18	78,93	2,78	18,39
34	77,01	3,02	18,91	77,39	3,11	18,94
	77,55	3,01	20,19	78,11	3,07	19,95
35	75,27	3,59	19,66	75,65	3,68	19,72
	75,60	3,25	19,46	75,79	3,35	19,40
36	78,40	3,57	19,61	78,64	3,72	19,52
	79,49	3,18	19,55	79,80	3,27	19,42
37	79,76	2,16	17,43	80,10	2,27	17,43
	79,06	2,66	19,45	79,50	2,73	19,48
38	77,30	3,27	17,77	77,56	3,39	17,87
	77,47	3,02	17,97	77,86	3,14	18,00
39	79,78	2,49	19,64	80,10	2,58	19,65
	79,48	2,44	18,05	79,79	2,53	18,07
40	77,32	3,00	16,94	77,60	3,13	16,92
	76,80	3,59	17,01	77,23	3,61	16,94

Priloga B 4: Vrednosti, izmerjene s spektrofotometrom za kostanj

vz.	nemodificiran			modificiran			modificiran (obrušen)		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
1	67,66	7,60	22,71	58,18	8,63	23,18	67,26	6,64	19,45
	66,59	7,55	21,31	58,63	7,93	20,98	66,91	6,93	19,73
2	67,18	7,20	20,99	57,65	8,00	19,96	62,26	8,24	21,43
	68,42	6,87	20,89	59,94	7,45	20,38	64,55	7,21	21,16
3	67,31	7,26	22,80	58,95	8,57	23,04	67,70	6,66	20,24
	67,03	7,02	21,85	57,87	8,23	21,96	66,06	6,83	20,00
4	71,38	6,66	21,11	64,46	7,62	22,96	69,54	7,25	20,18
	71,07	6,81	21,96	62,71	8,23	23,70	68,77	7,33	20,19
5	67,74	7,48	25,01	58,84	8,62	24,67	69,68	6,37	20,07
	67,41	7,47	25,08	57,53	9,01	24,88	68,77	6,57	20,35
6	68,61	7,07	21,53	51,30	9,99	20,30	60,85	7,88	20,96
	67,30	7,03	21,50	46,05	7,86	16,43	55,41	8,28	20,08
7	67,48	7,02	22,21	43,95	8,63	16,63	52,80	8,00	19,58
	66,85	7,17	22,63	46,19	9,19	18,35	54,70	7,78	19,57
8	64,61	7,42	22,67	40,55	8,84	16,48	51,02	7,24	18,62
	65,07	7,51	22,32	42,63	9,26	17,93	52,28	7,27	18,59
9	69,56	6,87	22,43	51,70	13,28	24,66	64,26	7,77	21,13
	70,38	7,05	23,17	51,26	10,31	21,99	60,62	7,74	20,47
10	62,81	8,33	23,93	41,48	8,47	16,02	50,60	8,20	19,83

	63,58	8,08	23,86	44,22	8,80	17,38	51,97	8,39	20,15
11	67,75	6,72	22,02	29,87	6,33	8,80	34,30	7,59	12,36
	68,36	6,77	22,18	29,48	6,16	8,65	33,22	7,49	12,02
12	71,27	6,68	22,37	29,18	6,34	9,15	35,71	8,27	13,90
	71,36	6,70	22,53	30,09	6,63	9,57	35,18	8,12	13,51
13	71,50	6,66	22,21	30,43	5,04	7,81	34,98	7,90	13,13
	71,67	6,77	23,01	31,07	5,03	8,14	35,22	7,80	12,93
14	69,17	6,63	21,65	32,03	6,02	9,53	33,30	7,46	12,11
	70,68	6,55	21,53	31,40	5,73	8,89	33,26	7,40	12,05
15	69,63	7,17	22,63	32,13	6,25	9,00	35,24	8,16	14,00
	69,34	7,22	22,82	31,16	5,97	7,97	35,15	8,01	13,90
16	69,52	6,40	21,00	25,89	4,69	6,43	29,67	6,59	10,30
	69,57	5,91	20,02	27,52	6,02	7,89	32,26	7,44	12,10
17	69,94	7,03	22,74	25,87	3,80	4,60	29,56	5,68	8,88
	69,02	7,40	23,46	26,09	2,91	3,01	27,12	5,26	8,30
18	70,37	7,17	23,53	27,06	3,49	4,88	28,95	5,48	8,51
	70,07	7,21	23,88	26,16	3,32	4,49	28,64	5,38	8,32
19	69,79	6,43	22,91	31,66	6,21	9,35	34,48	7,52	12,56
	68,52	6,54	22,52	30,54	5,36	8,50	30,45	5,97	9,22
20	67,50	7,04	23,22	28,16	3,29	4,32	30,70	5,29	8,35
	69,38	6,59	22,00	30,11	4,18	6,13	31,34	5,93	9,43
21	68,59	7,07	21,91	68,76	7,16	22,08			
	66,49	7,81	24,33	66,78	7,88	24,42			
22	67,96	7,05	23,91	68,13	7,22	24,17			
	69,20	6,58	22,11	69,55	6,67	22,15			
23	69,01	7,18	21,69	69,43	7,25	21,79			
	67,95	7,00	22,17	68,56	7,02	22,01			
24	59,85	9,20	23,50	59,22	9,32	23,64			
	65,98	6,84	20,78	65,44	7,11	21,54			
25	69,50	7,16	22,72	69,84	7,31	22,86			
	71,21	6,47	22,51	71,56	6,57	22,63			
26	69,38	6,80	21,62	69,73	6,88	21,69			
	69,97	6,74	21,45	70,31	6,84	21,57			
27	69,34	7,07	22,47	69,68	7,17	22,53			
	69,12	7,08	22,19	69,52	7,15	22,22			
28	67,56	6,93	22,33	67,72	7,08	22,65			
	67,81	7,24	22,56	68,19	7,34	22,64			
29	68,19	7,56	21,60	68,21	7,68	21,74			
	67,90	7,42	21,65	68,12	7,51	21,70			
30	65,71	7,89	24,72	65,84	8,02	14,82			
	67,29	7,13	22,64	67,59	7,18	22,63			
31	68,12	6,76	22,06	67,64	6,89	22,15			
	67,53	6,93	22,50	67,08	7,01	22,40			
32	69,15	6,84	21,47	69,37	6,93	21,50			
	67,95	7,28	22,31	68,34	7,31	22,17			
33	68,80	7,25	23,41	68,96	7,35	23,33			
	70,41	6,81	21,72	70,61	6,94	21,75			
34	69,38	6,67	23,75	69,44	6,84	23,97			

	69,27	6,48	23,40	69,34	6,62	23,58
35	73,34	6,28	22,19	73,32	6,94	22,47
	72,16	6,64	21,32	72,25	6,71	21,63
36	70,21	6,67	21,77	70,33	6,79	21,85
	70,64	6,92	22,56	70,85	7,03	22,60
37	69,28	6,85	22,13	69,64	6,97	22,47
	69,38	6,93	21,99	69,79	7,04	22,29
38	70,00	6,80	22,41	70,08	6,83	22,34
	68,52	7,17	22,95	68,85	7,20	22,91
39	67,89	7,01	22,22	70,39	6,87	21,65
	67,92	6,95	22,11	70,14	7,00	21,89
40	69,94	6,94	22,58	67,90	7,19	22,41

Priloga B 5: Vrednosti, izmerjene s spektrofotometrom za jelko

vz.	nemodificiran			modificiran			modificiran (obrušen)		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1	78,04	5,90	23,66	74,21	7,18	26,43	78,90	5,29	21,20
	77,81	6,03	23,09	72,15	7,77	25,89	77,22	5,72	21,64
2	83,87	3,51	20,28	81,50	4,39	23,54	82,25	4,53	21,84
	83,17	3,62	20,87	81,38	4,30	23,69	82,90	4,24	21,36
3	81,67	4,95	22,86	78,36	6,49	26,57	81,21	4,97	21,74
	82,21	4,58	23,72	77,41	6,94	27,86	81,13	4,88	22,35
4	77,68	5,41	25,13	70,52	8,55	28,07	78,97	5,04	21,83
	79,81	5,32	25,51	75,67	7,43	28,34	81,77	4,41	21,60
5	80,24	4,95	22,98	76,09	6,75	27,71	80,25	4,98	22,09
	81,00	4,74	23,57	75,71	7,10	28,62	80,56	4,90	22,15
6	73,32	7,19	23,00	52,77	10,20	22,60	61,91	8,25	24,22
	77,82	5,81	22,54	55,93	10,39	23,88	64,47	8,05	24,86
7	82,40	4,34	23,08	70,74	9,56	28,93	76,03	6,50	24,27
	82,02	4,50	23,66	73,97	8,65	29,86	79,25	5,59	23,58
8	77,97	6,02	24,75	62,15	10,23	26,71	69,93	6,82	23,19
	79,65	5,30	23,44	61,63	10,54	26,72	70,13	6,49	22,80
9	79,93	5,10	25,98	57,92	11,46	28,02	68,65	7,44	24,47
	79,19	5,17	25,12	57,15	10,80	25,87	67,60	7,65	24,66
10	81,74	4,48	23,64	69,35	9,99	29,99	75,44	6,57	23,99
	81,41	4,63	23,98	73,74	8,72	30,48	79,49	5,47	22,88
11	80,63	4,72	22,76	71,47	8,45	27,68	77,85	5,23	21,82
	79,04	5,72	24,50	74,49	7,88	28,60	79,25	5,45	23,44
12	78,51	5,93	28,70	55,70	11,31	27,03	66,96	7,74	25,63
	78,97	5,61	26,47	62,11	10,87	28,76	72,73	6,80	25,23
13	81,60	4,38	25,40	67,79	9,13	28,24	74,06	5,92	23,14
	79,13	6,33	28,13	61,69	10,37	27,08	72,32	6,11	23,59
14	81,53	3,91	18,93	68,94	7,50	24,20	70,13	7,19	23,87
	81,24	4,06	19,35	67,10	8,07	24,70	69,04	7,34	23,83
15	71,17	8,00	22,08	53,12	9,10	21,99	59,38	7,87	22,50
	73,24	7,11	22,68	52,66	9,40	23,00	60,16	7,92	23,31
16	77,21	6,41	27,36	45,80	10,19	20,48	55,06	10,01	25,54
	77,12	6,47	27,58	41,99	9,66	18,68	51,94	10,48	25,36
17	78,02	6,05	23,20	53,19	11,86	25,41	64,31	8,55	25,29

	79,11	5,78	22,95	50,96	11,49	24,12	60,67	9,17	25,62
18	79,89	5,13	23,54	53,29	12,23	27,82	62,71	9,02	25,95
	80,28	4,98	23,45	54,93	12,27	28,49	64,39	8,78	26,01
19	77,77	5,75	23,57	57,22	11,16	25,07	66,65	8,10	24,94
	76,12	6,29	23,06	60,86	11,13	26,40	70,18	7,31	24,02
20	79,07	4,90	21,83	50,03	10,07	22,50	58,83	8,40	24,61
	79,02	5,05	22,53	50,81	10,62	23,50	59,56	8,50	25,22
21	78,60	5,63	22,60	78,88	5,71	22,55			
	78,18	5,54	22,73	78,49	5,62	22,73			
22	81,62	4,49	23,55	81,94	4,59	23,63			
	81,39	4,62	24,01	81,69	4,70	24,11			
23	79,32	5,12	23,12	79,59	5,24	23,12			
	77,89	5,64	23,42	78,22	5,79	23,40			
24	79,88	4,72	22,82	80,20	4,78	22,86			
	80,61	4,52	22,69	80,86	4,63	22,88			
25	80,92	3,89	20,01	81,30	3,96	20,05			
	80,49	4,01	20,65	80,89	4,10	20,70			
26	79,88	5,28	23,34	80,00	5,43	23,57			
	81,17	4,63	23,24	81,42	4,73	23,42			
27	79,86	5,51	23,52	80,24	5,27	23,47			
	79,47	5,61	23,56	79,79	5,70	23,60			
28	81,35	4,28	23,19	81,61	4,39	23,25			
	80,92	4,46	23,26	81,14	4,61	23,31			
29	78,59	5,86	21,47	78,86	5,94	21,36			
	76,54	6,71	21,90	76,99	6,71	21,76			
30	79,25	5,50	22,18	79,10	5,62	22,07			
	79,20	5,57	21,33	79,05	5,66	21,44			
31	80,37	5,06	21,85	80,64	5,16	22,01			
	79,83	5,17	21,22	80,07	5,24	21,25			
32	79,38	4,94	25,04	79,75	5,04	25,06			
	78,63	4,94	24,36	78,96	5,03	24,27			
33	79,78	5,23	23,78	80,02	5,36	23,68			
	81,26	4,67	23,49	81,60	4,74	23,43			
34	79,26	4,64	21,85	79,72	4,83	22,22			
	77,54	5,12	21,18	77,81	5,39	21,64			
35	80,73	4,73	23,10	81,10	4,86	23,36			
	80,80	4,85	23,20	81,18	4,98	23,54			
36	80,80	4,61	23,28	81,33	4,64	23,33			
	79,85	5,24	22,92	79,90	5,47	23,24			
37	79,47	4,75	20,72	79,72	4,86	20,67			
	79,63	5,47	22,11	79,96	5,62	22,23			
38	78,96	5,03	24,00	79,36	5,10	24,02			
	79,96	4,55	22,66	80,46	4,64	22,61			
39	80,78	4,38	23,50	81,05	4,99	23,70			
	80,61	4,83	22,75	80,84	5,00	22,89			
40	81,01	4,47	25,59	81,28	4,58	25,41			
	79,83	4,77	24,62	80,14	4,86	24,37			

Priloga B 6: Vrednosti, izmerjene s spektrofotometrom za rdeči bor

vz.	nemodificiran			modificiran			modificiran (obrušen)		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1	71,53	11,15	31,29	65,56	14,53	39,34	75,99	8,35	27,49
	71,11	11,24	31,41	62,48	16,04	40,71	76,01	8,33	27,74
2	76,87	8,25	28,09	71,24	11,52	34,29	77,93	7,44	27,47
	77,06	8,28	28,28	71,51	11,39	33,88	77,53	7,40	26,88
3	77,73	8,00	27,98	72,85	10,43	33,60	78,16	7,11	25,38
	77,24	8,07	27,66	72,99	10,28	33,29	78,43	7,07	25,45
4	76,90	8,70	28,00	72,16	10,44	30,53	76,20	7,75	26,48
	76,49	8,79	28,51	72,87	10,29	31,02	77,21	7,44	26,36
5	77,79	8,01	28,53	70,86	11,08	35,73	76,75	7,36	27,78
	78,05	7,97	28,63	70,83	11,12	33,56	77,03	7,48	28,07
6	77,88	8,23	27,92	66,92	12,22	32,79	75,05	7,63	28,79
	76,67	8,74	28,73	57,86	15,68	35,84	72,63	8,01	29,86
7	77,12	8,24	28,13	59,45	11,95	28,82	67,22	8,82	26,77
	77,18	8,22	28,68	60,10	12,16	29,68	68,18	8,74	26,76
8	77,81	8,24	28,73	58,56	12,69	30,31	66,12	8,95	26,65
	77,70	8,13	28,42	59,78	12,35	30,13	67,83	8,67	26,56
9	78,06	7,86	26,62	64,56	13,88	35,81	75,20	7,55	26,98
	78,26	7,82	27,11	64,12	13,41	36,71	72,00	8,06	27,36
10	69,21	10,96	33,78	44,91	18,05	28,38	64,37	8,81	28,90
	69,38	11,15	33,47	52,22	16,88	34,54	65,99	8,58	29,03
11	74,73	9,44	30,54	49,62	14,12	25,36	57,97	11,61	29,08
	74,83	9,38	29,99	48,47	13,64	24,17	57,41	11,56	28,96
12	76,46	8,74	28,35	51,92	13,55	25,84	58,54	11,63	28,15
	76,16	8,84	28,99	50,01	14,00	25,66	57,46	11,87	28,36
13	78,11	5,73	27,87	47,70	14,05	26,36	58,68	10,65	27,02
	78,19	5,68	27,71	47,94	13,96	26,63	58,70	10,48	26,76
14	71,13	11,28	30,98	47,21	15,16	25,49	58,69	11,50	27,63
	72,47	10,44	30,57	47,46	15,82	27,15	59,35	11,39	27,95
15	78,96	5,50	28,08	48,28	13,49	26,21	58,43	10,55	26,58
	79,30	5,35	28,08	48,20	14,01	27,11	58,51	10,58	26,70
16	67,27	11,9	34,93	39,47	13,77	21,98	52,01	11,41	26,19
	67,95	11,6	34,14	38,76	13,12	20,52	50,17	11,64	25,83
17	75,22	9,20	28,63	47,12	11,70	21,16	52,79	11,25	25,91
	74,57	9,50	28,95	50,47	12,56	23,82	57,36	10,95	27,62
18	77,37	8,32	26,85	46,30	14,44	25,12	58,30	11,24	28,32
	78,15	8,04	26,35	44,85	12,40	22,28	56,41	11,37	28,63
19	78,49	7,97	29,27	44,81	13,73	23,85	54,64	11,53	28,05
	78,08	8,10	29,16	44,77	12,84	22,70	53,61	11,53	27,58
20	71,40	10,83	32,50	39,45	14,15	21,09	53,19	11,10	26,64
	71,40	11,18	33,13	39,99	13,10	20,63	52,41	11,06	26,20
21	77,56	5,96	29,31	77,85	5,98	28,87			
	78,28	5,76	29,29	78,56	5,67	28,71			
22	70,93	10,56	34,29	71,45	10,42	33,05			
	72,78	9,58	32,22	73,24	9,52	31,40			
23	69,42	12,53	33,89	69,13	12,74	34,06			
	70,26	12,37	34,00	70,44	12,44	34,22			

24	78,77	7,73	27,27	78,87	7,88	27,39
	78,46	7,83	27,89	78,64	7,97	27,94
25	76,42	8,75	28,58	76,58	8,87	28,64
	76,36	8,81	29,19	76,37	9,00	29,47
26	66,99	13,13	33,35	67,17	13,23	33,73
	67,91	12,47	33,35	68,08	12,55	33,43
27	75,74	9,23	28,71	75,90	9,36	28,82
	75,59	9,31	29,11	75,80	9,44	29,25
28	74,91	9,37	31,35	75,17	9,46	31,45
	75,71	9,17	31,43	75,97	9,23	31,40
29	71,45	11,49	31,40	71,69	11,56	31,45
	71,45	11,25	31,57	71,88	11,41	31,84
30	69,62	10,78	34,98	69,81	10,91	35,13
	70,92	10,20	33,29	71,20	10,27	33,49
31	74,68	9,83	31,92	74,93	9,91	32,01
	74,05	9,92	32,16	74,25	10,04	32,26
32	78,40	7,79	28,25	78,63	7,93	28,33
	78,27	7,72	27,62	78,48	7,87	27,74
33	65,77	13,87	36,38	65,93	13,88	36,79
	68,13	12,96	36,02	68,55	12,90	35,89
34	70,36	11,58	33,32	70,57	11,66	33,29
	69,80	11,70	33,26	69,73	11,88	33,51
35	71,00	11,16	32,60	71,14	11,27	32,66
	72,40	10,27	31,41	72,63	10,42	31,58
36	70,30	11,40	33,76	70,70	11,32	32,64
	70,72	10,94	32,58	70,85	11,06	32,62
37	69,30	11,85	34,96	69,39	11,96	35,27
	69,07	11,63	35,07	69,26	11,75	35,12
38	72,74	9,51	31,32	72,90	9,67	31,43
	72,24	9,71	31,24	72,42	9,87	31,52
39	67,77	12,22	36,44	67,97	12,36	36,63
	69,43	11,26	34,71	69,65	11,36	34,79
40	72,32	9,07	32,18	72,59	9,18	32,44
	71,86	9,17	32,07	72,10	9,29	32,37