

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Sebastjan KIRAR

**MEHANSKE LASTNOSTI LESA IMPREGNIRANEGA S PRIPRAVKI
NA OSNOVI BAKRA IN ETANOLAMINA**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**MECHANICAL PROPERTIES OF WOOD IMPREGNATED WITH
COPPER-ETHANOLAMINE BASED WOOD PRESERVATIVES**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

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

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval doc. dr. Miho Humarja, za recenzenta pa doc. dr. Bojana Bučarja.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Predsednik:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Sebastjan Kirar

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Vs
DK UDK 630*842.3
KG etanolamin/baker/depolimerizacija/mehanske lastnosti/fiksacija/izpiranje
AV KIRAR, Sebastjan
SA HUMAR, Miha (mentor)/BUČAR, Bojan (recenzent)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2007
IN MEHANSKE LASTNOSTI LESA IMPREGNIRANEGA S PRIPRAVKI NA OSNOVI BAKRA IN ETANOLAMINA
TD Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP VIII, 43 str., 9 pregl., 6 slik., 42 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Pripravki za zaščito lesa na osnovi bakra in etanolamina so nadomestili pripravke na osnovi bakra in kroma. Fiksacija baker-etanolaminskih pripravkov še ni tako učinkovita kot fiksacija baker-kromovih pripravkov. Domnevali smo, da etanolamin lahko povzroči depolimerizacijo lignina, ta pa večje izpiranje. Da bi ugotovili razlog za slabo fiksacijo baker-etanolaminskih pripravkov smo vzorce smreke (*Picea abies*) in bukve (*Fagus sylvatica*) impregnirali s 3 različnimi pripravki na osnovi bakra in etanolamina v 3 različnih koncentracijah. Vzorce smo najprej izpirali, zatem pa jim gravimetrično določili spremembo mase. Modul elastičnosti (E) smo merili po nedestruktivni metodi, vzporedno pa analizirali količino bakra, dušika in ogljika v izpirkih. Količino dušika in ogljika smo merili tudi v izpranih in neizpranih vzorcih. Rezultati so pokazali, da prisotnost etanolamina v zaščitnih pripravkih povzroča spremembo modula elastičnosti (E). V izpirkih smo zaznali povečano količino bakra in ogljika ter opazili dobro povezavo med izpranim bakrom in organskim ogljikom. Glavni vir organskega ogljika so bile komponente lesa. S tem smo potrdili zastavljeno hipotezo.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
DC UDC 630*842.3
CX ethanolamine/copper/depolymerization/mechanical properties/fixation//leaching
AU KIRAR, Sebastjan
AA HUMAR, Miha (supervisor)/BUČAR, Bojan (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2007
TI MECHANICAL PROPERTIES OF WOOD IMPREGNATED WITH COPPER-ETHANOLAMINE BASED WOOD PRESERVATIVES
DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO VIII, 43 p., 9 tab., 6 fig., 42 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Copper-ethanolamine based wood preservatives are replacing classical copper-chromium based solutions. Fixation of copper-ethanolamine based wood preservatives is not as good as fixation of copper-chromium ones. We presumed ethanolamine to cause depolymerization of lignin, what consequences in increased leaching. To find the reason for insufficient fixation of copper-ethanolamine formulations, Norway spruce (*Picea abies*) and beech (*Fagus sylvatica*) wood specimens were impregnated with 3 different aqueous solutions consisting of copper-ethanolamine and additives/co-biocides of 3 different concentrations. After fixation, those specimens were leached; afterwards the mass change was gravimetrically determined. Modulus of elasticity (MoE) was determined using non-destructive technique; copper, nitrogen and carbon contents in leachates were analysed. Carbon and nitrogen contents in leached and un-leached wood blocks were measured as well. The results show that the presence of ethanolamine in preservative solutions causes MoE change. In leachates, significantly increased carbon as well as copper contents was determined. There was good correlation between organic carbon in leachates and copper leaching. The main source of organic carbon was wood components. Therefore, we believe that our hypothesis of ethanolamine induced lignin depolymerization is confirmed.

KAZALO VSEBINE

| | str. |
|--|-------------|
| KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI)..... | III |
| KEY WORDS DOCUMENTATION (KWD) | IV |
| KAZALO VSEBINE..... | V |
| KAZALO PREGLEDNIC..... | VII |
| KAZALO SLIK..... | VIII |
| | |
| 1 UVOD..... | 1 |
| | |
| 2 PREGLED OBJAV..... | 2 |
| 2.1 POMEN ZAŠČITE | 2 |
| 2.2 KRATKA ZGODOVINA ZAŠČITE LESA..... | 3 |
| 2.3 NOVEJŠI PRIPRAVKI ZAŠČITE LESA | 4 |
| 2.4 BAKROVI PRIPRAVKI ZA ZAŠČITO LESA | 6 |
| 2.4.1 Vežava bakra v les s pomočjo etanolamina | 7 |
| 2.4.2 Dejavniki, ki vplivajo na vezavo bakra v les..... | 9 |
| 2.5 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD | 10 |
| 2.5.1 Nihajna spektroskopija (FTIR) | 10 |
| 2.5.2 Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS)..... | 12 |
| 2.5.2.1 Neporušne (nedestruktivne) metode | 13 |
| 2.5.3 Elementna analiza lesa (CNS)..... | 14 |
| | |
| 3 MATERIAL IN METODE..... | 15 |
| 3.1 PRIPRAVA VZORCEV | 15 |
| 3.2 MERJENJE LASTNE FREKVENCE VZORCEV | 15 |
| 3.3 PRIPRAVA MEŠANIC ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV | 17 |
| 3.4 IMPREGNACIJA VZORCEV..... | 18 |
| 3.5 DOLOČANJE NAVZEMA | 19 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 3.5.1 | Fiksacija zaščitnih pripravkov v les | 20 |
| 3.6 | IZPIRANJE | 20 |
| 3.7 | KEMIJSKA ANALIZA RAZTOPIN IN LESA | 21 |
| 3.7.1 | Atomsko absorpcijsko spektroskopija | 21 |
| 3.7.2 | Določanje topnega ogljika v izpirkih..... | 21 |
| 3.7.3 | CNS analiza lesa | 21 |
| 3.7.4 | Meritve z nihajno spektroskopijo (FTIR)..... | 22 |
| 3.8 | MIKROSKOPSKA ANALIZA | 24 |
| 3.8.1 | Določanje anatomskih sprememb v lesu s svetlobnim mikroskopom..... | 24 |
| 4 | REZULTATI IN RAZPRAVA | 25 |
| 4.1 | ANALIZA LESA | 25 |
| 4.1.1 | Mokri navzem zaščitnih pripravkov | 25 |
| 4.1.2 | Suhi navzem zaščitnih pripravkov | 26 |
| 4.1.3 | Kemijska analiza lesa..... | 30 |
| 4.1.4 | Določanje modula elastičnosti..... | 32 |
| 4.1.4.1 | Mikroskopska analiza impregniranega lesa | 34 |
| 4.2 | ANALIZA IZPIRKOV | 36 |
| 4.2.1 | Vsebnost ogljika, dušika in bakra v izpirkih..... | 36 |
| 4.3 | DEJAVNIKI KI VPLIVAJO NA IZPIRANJE BAKROVIH SPOJIN IZ IMPREGNIRANEGA LESA..... | 39 |
| 5 | SKLEPI..... | 41 |
| 6 | POVZETEK..... | 42 |
| 7 | VIRI..... | 43 |

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

| | str. |
|--|------|
| Preglednica 1: Trakovi v nihajnih (FTIR) spektrih lesa | 11 |
| Preglednica 2: Sestava izhodiščnih zaščitnih impregnacijskih sredstev | 17 |
| Preglednica 3: Povprečni mokri navzemi zaščitnih pripravkov | 26 |
| Preglednica 4: Spremembe mas vzorcev smreke in bukve, impregniranih z etanolaminskimi pripravki različnih koncentracij, pred in po izpiranju | 28 |
| Preglednica 5: Vsebnost dušika v impregniranem lesu | 30 |
| Preglednica 6: Masa celotnega dušika ki je ostal v lesu po impregnaciji, in masa izpranega dušika | 31 |
| Preglednica 7: Vpliv impregnacije in izpiranja na modul elastičnosti (E) smrekovih in bukovih vzorcev | 33 |
| Preglednica 8: Deleži izpranega bakra iz lesa, impregniranega z različnimi baker-etanolaminskimi pripravki v različnih koncentracijah | 39 |
| Preglednica 9: Koncentracija celotnega (TC), anorganskega (IC) in organskega ogljika (OC) v izpirkih | 40 |

KAZALO SLIK

| | str. |
|---|------|
| Slika 1: Strukturna formula etanolamina (EA) | 8 |
| Slika 2: Naprava za merjenje lastne frekvence vzorca | 16 |
| Slika 3: Analitska tehtnica | 19 |
| Slika 4: Mlinček za mletje lesenih delcev | 22 |
| Slika 5: Inštrument Spectrum one za merjenje nihajnih spektrov lesa FTIR | 23 |
| Slika 7: Prečni prerez neimpregniranega vzorca smreke (A) in izpranega z etanolaminom ($c_{EA} = 5,77\%$) impregniranega vzorca smreke (B) (Foto: Martin Zupančič). | 34 |
| Slika 8: prečni prerez neimpregniranega vzorca bukve (A) in izpranega z etanolaminom ($c_{EA} = 5,77\%$) impregniranega vzorca bukve (B) (Foto: Martin Zupančič). | 35 |
| Slika 6: Vzorec bukve impregnirane z etanolaminom (A), Vzorec smreke impregnirane z etanolaminom c (B), izpirek iz vzorcev impregniranih z etanolaminom (C) | 37 |

1 UVOD

Les je kot naravni material izpostavljen biotskim (glive, insekti, bakterije) in abiotskim (temperatura, vlaga, sevanje UV) procesom razkroja. Žal je les večine slovenskih drevesnih vrst manj odporen in zato relativno hitro propade. Izdelki, ki so v stiku z zemljo, bodo svojemu namenu služili le nekaj let. Trajnost teh izdelkov lahko najlažje podaljšamo s kemično zaščito lesa.

Uporaba kemične zaščita lesa za podaljšanje trajnosti lesa je ustaljena metoda. Najučinkovitejšo zaščito dosežemo predvsem z globinsko prepojitvijo lesa oziroma impregnacijo. Ker pa kemična zaščitna sredstva lahko delujejo škodljivo na človeka in onesnažujejo okolje, jih uporabljamo le, če lesa nismo uspeli zaščititi drugače. Med nekemijsko zaščito uvrščamo naslednje ukrepe: izbira primerno odpornih drevesnih vrst glede na uporabo in konstrukcijsko zaščito.

Klasični zaščitni pripravki za les se zaradi vedno večjih okoljevarstvenih pritiskov umikajo iz splošne uporabe. Predmet intenzivnih raziskav zadnjih let je vezava bakrovih spojin v les brez dodatka kromovih spojin. Ena od možnih rešitev je uporaba vodne raztopine amoniaka. Zaradi ostrega vonja, draženja sluznice in neprimerne videza lesa, se pripravki na osnovi amoniaka niso uveljavili. Amoniak v bakrovih pripravkih je nadomestil etanolamin. Kljub večletni komercialni uporabi teh pripravkov, celoten mehanizem vezave kompleksa baker/etanolamin še ni znan. V literaturi smo zasledili, da je fiksacija teh pripravkov v primerjavi s klasičnimi hitrejša, in je končana v dveh do 24 urah po impregnaciji. Žal se po nekaj tednih, oziroma mesecih vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les zopet poslabša. Večina rezultatov nakazuje, da je temu vzrok depolimerizacija lignina, ki jo povzroči etanolamin. V kolikor ta hipoteza drži, se morajo te spremembe poznati tudi na mehanskih lastnostih lesa. Zato je bil namen diplomske naloge ugotoviti, ali prihaja do sprememb mehanskih lastnosti pri lesu, impregniranem s pripravki na osnovi bakra in etanolamina.

2 PREGLED OBJAV

2.1 POMEN ZAŠČITE

Kemična zaščita lesa je vnašanje najrazličnejših kemičnih sredstev v les z namenom, da bi ga zaščitili pred lesnimi škodljivci. Preventivno zaščitno sredstvo uporabljamo z namenom, da bi les zaščitili pred okužbami. Represivno zaščitno sredstvo pa uporabljamo za uničenje škodljivcev, ki so že poškodovali les. Kemično zaščito lesa lahko delimo na (Kervina – Hamović, 1990):

- Preventivno kemično zaščito lesa (v les vnašamo zaščitna sredstva, ko je le ta še nepoškodovan in še ni v uporabi),
- Naknadno kemično zaščito lesa (pomeni ponovno zaščito impregniranega lesa),
- Represivno kemično zaščito lesa (zaščitna sredstva vnašamo v les, ki je že napaden z lesnimi škodljivci).

Zaradi varstva okolja imajo nekemični ukrepi zaščite lesa prednost pred kemičnimi. Kemične zaščite lesa naj bo čim manj in le tam, kjer brez nje ne moremo uspešno zavarovati lesa. Zaščita lesa je nujno potrebna za les, ki je v stiku z zemljo ali pa na mestih, kjer prihaja do pogostega navlaževanja in ne pridejo v poštev konstrukcijske preventivne rešitve. Biocidom se moramo čim bolj izogibati, saj lahko zelo ogrožajo okolje in ljudi, zato je področje zaščite lesa regulirano s številnimi evropskimi smernicami in direktivami, še posebej pa se področja zaščite lesa dotika direktiva o biocidih (Biocidal Products Directive) (BPD 98/8/EC) (1998). Številni biocidi, ki so se v preteklosti uporabljali za zaščito lesa, so v EU danes že prepovedani oziroma je njihova uporaba močno nadzorovana (Humar, 2004).

2.2 KRATKA ZGODOVINA ZAŠČITE LESA

Za začetek industrijske zaščite štejemo prvo polovico devetnajstega stoletja, ko so uvedli kotelske postopke in pričeli uporabljati vodotopne anorganske soli in kreozotno olje. Prvi zaščitni pripravek, vodno raztopino zelo strupenega živosrebrovega klorida, je uvedel Kyan leta 1832. Kmalu za tem so prišli na trg prvi biocidi na osnovi bakrovih spojin. Boucherie je leta 1838 patentiral metodo, pri kateri se vodo v lesu nadomesti z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata. Slabost obeh naštetih sredstev je ozko območje delovanja in omejena uporaba lesa v vodnem okolju zaradi izpirljivosti (Richardson, 1993; Humar in Pohleven, 2005). Za začetek industrijske zaščite štejemo leto 1838, ko je Bethell razvil metodo globinske impregnacije lesa s kreozotnim oljem za zaščito železniških pragov in drog. Kreozotno olje so pridobivali kot stranski produkt suhe destilacije premoga pri proizvodnji koksa in ta zaščitni pripravek se v te namene uporablja že več kot 160 let (Humar s sod., 2003).

Veliko prelomnico v razvoju anorganskih zaščitnih sredstev za les predstavlja Bruningovo odkritje iz leta 1913. Ugotovil je, da se normalne topne bakrove soli z dodajanjem kroma vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Tako zaščiten les ni bil odporen na napade termitov. Ta problem so rešili ko je indijski raziskovalec Sonti Kamesam odkril, da krom ne izboljša samo fiksacije bakra ampak tudi arzena. Ameriško združenje za zaščito lesa (AWPA) je to zmes poimenovalo kot pripravek CCA. V zadnjih letih 19. stoletja so zaradi strupenosti arzen v teh pripravkih nadomestili z borom in ta pripravek poimenovali CCB (Humar in Pohleven, 2005).

Zaščitna sredstva na osnovi bakra in kroma se uporabljajo že skoraj 100 let. Zaradi dokazanih rakotvornih lastnosti kromovih spojin pa so njihovo uporabo že močno omejili, v bližnji prihodnosti pa načrtujejo celo njihovo prepoved. Naslednja generacija zaščitnih sredstev za les kromovih spojin po vsej verjetnosti ne bo več vsebovala, še vedno pa bodo v uporabi bakrovi pripravki (Humar in Pohleven, 2005).

2.3 NOVEJŠI PRIPRAVKI ZAŠČITE LESA

Uporaba klasičnih zaščitnih pripravkov za les, kot so CCA, kreozotno olje, PCP in organokositrovih spojin (TBTO, TBTN), je v EU prepovedana oziroma močno omejena. Novejše rešitve za zaščito lesa lahko v grobem razdelimo v naslednje skupine (Humar, 2004):

- Vodotopni organski biocidi, namenjeni zaščiti lesa v prvem in drugem razredu izpostavitve (ostrešja, okna, lesene konstrukcije). Kadar se ti biocidi uporabljajo v tretjem razredu izpostavitve so raztopljeni v organskih topilih. V te namene se večinoma uporabljajo triazoli in sintetični piretroidi. Na trgu se pojavljajo že tudi organski pripravki za zaščito lesa v tretjem in četrtem razredu izpostavitve, vendar visoka cena preprečuje večji razmah uporabe. Ena izmed najbolj obetavnih sestavin je Bethogard (oxathazin in bethoxazin). Ta biocid odlično zaščiti les tako pred glivami rjave in bele trohnobe kot tudi pred glivami mehke trohnobe.
- Vodotopni anorganski pripravki na osnovi bakra in kroma. V to skupino uvrščamo zaščitna sredstva na osnovi bakra in kroma (CC), bakra, kroma in bora (CCB) ter bakra, kroma in fosforja (CCP). Ti pripravki so na trgu že več desetletij in so uspešno nadomestili pripravke CCA v Nemčiji, Avstriji, Švici, Sloveniji... Fiksacija kroma in bakra v CCB pripravkih ni tako učinkovita kot v CCA pripravkih, zato so zaradi večjih emisij kromovih in bakrovih spojin v okolje v nekaterih primerih deležni tudi velikih kritik. Ob uveljavitvi Direktive o biocidih (1998), je uporaba teh pripravkov strožje regulirana v vseh državah EU (Pohleven, 1998).
- Zaščitni pripravki na osnovi bakrovih soli, ki ne vsebujejo kromovih spojin, so trenutno najhitreje rastoča skupina zaščitnih pripravkov. Bakrove spojine v teh primerih kombiniramo z različnimi amini (etanolamin, trietanolamin, dimcarb), ki izboljšajo vezavo v kombinaciji s sekundarnim biocidom, ki izboljša odpornost proti tolerantnim glivam in insektom. Kot sekundarni biocid najpogosteje uporabljajo borove spojine (Kuproflorin), azole in triazole (Tanalith E) in kvartarne

amonijeve spojine (ACQ, Silvanolin). Tem pripravkom je zelo sorodno zaščitno sredstvo na osnovi Cu-HDO, ki so ga že pred leti razvili pri podjetju dr. Wolmanu. Pripravek se veže v les s kristalizacijo zaradi spremembe vrednosti pH impregniranega lesa, zato ne potrebuje snovi za izboljšanje vezave. Cenovno in tudi po učinkovitosti so ti pripravki povsem primerljivi s klasičnimi zaščitnimi sredstvi.

- Modificiran les. Za modifikacijo lesa ne uporabljamo biocidov, vendar se postopki modifikacije kljub temu uvrščajo med postopke zaščite lesa. Na trgu je že nekaj let dostopen termično modificiran, v zadnjem času pa tudi acetiliran in les modificiran s furfural alkoholom., razvijajo pa še številne nove metode za izboljšanje odpornosti lesa. Modificiran les ima številne prednosti, žal pa zaenkrat večjo uporabo teh metod za zaščito lesa preprečuje relativno visoka cena (Preston, 2000).

2.4 BAKROVI PRIPRAVKI ZA ZAŠČITO LESA

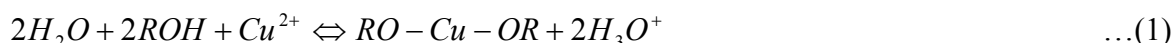
Industrijska uporaba bakrovih pripravkov za zaščito lesa se je pričela s patentiranjem Boucherie postopka, za zaščito sveže posekane hlodovine z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata. Tako zaščiten les na prostem ni imel velike trajnosti, kajti baker se je iz lesa hitro izpiral. Ko so v začetku dvajsetega stoletja rešili težave povezane z izpiranjem bakrovih pripravkov iz lesa, je njihova poraba strmo narasla. Zaščitna sredstva, ki vsebujejo bakrove spojine, ščitijo les tako pred glivami kot tudi pred algami. Poleg tega preprečujejo tudi usidranje morskih škodljivcev na podvodne dele ladij in lesenih konstrukcij. Letno se za zaščito lesa porabi več kot 100.000 ton bakrovih pripravkov (Hughes, 1999; Preston, 2000), količina pa še narašča. Razlogov za to je več:

- bakrovi pripravki so že v relativno nizkih koncentracijah učinkoviti za glive, bakterije in alge, na višje rastline ne vplivajo; v nizkih koncentracijah je baker celo nujno potreben za njihovo rast in razvoj (Gupta, 1979),
- zaščitna sredstva na osnovi bakra so relativno poceni in sorazmerno varna v primerjavi z drugimi zaščitnimi pripravki (Richardson, 1997),
- Uvedba direktive o biocidih (1998), in z njo povezane prepovedi oziroma strožji nadzor nad nekaterimi klasičnimi organskimi biocidi za les, zaradi strupenosti ali njihove okoljske neprimernosti (pentaklorfenol, DDT, Lindan, kreozotno olje, organokositrovi pripravki, krom, Permetrin...) (Pohleven, 1998),
- hiter razvoj dežel tretjega sveta in s tem povezane večje potrebe po zaščitenem lesu (Richardson, 1997).

2.4.1 Vezava bakra v les s pomočjo etanolamina

Baker najpogosteje uporabljamo kot bakrov(II) sulfat, bakrov(II) hidroksid/karbonat ali bakrov(II) oksid. Baker v odsotnosti fiksativov z lesom ne reagira, temveč se nanj le absorbira in se zaradi tega iz njega tudi izpira. Zaradi intenzivnega izpiranja so najprej v pripravke začeli dodajati kromove spojine, vendar uporaba le teh zaradi okoljevarstvenih vzrokov ni več zaželena. Zato danes kromove spojine nadomeščamo z amini ali vodnimi raztopinami amoniaka (Häger in sod., 2001). Amoniak se zaradi neprijetnega vonja ter dražečega učinka na oči in sluznico ni uveljavil. Nadomestili so ga amini, ki omogočajo reakcije med bakrovimi ioni in hidroksilnimi skupinami komponent lesa (Hughes, 1999). Pri tem lahko poteče reakcija, navedena v enačbi 1.

Reakcija med bakrovimi ioni in hidroksilnimi skupinami komponent lesa



Posledica te reakcije je znižanje vrednosti pH raztopine, oziroma njeno zakisanje med postopkom impregnacije (Hughes, 1999). Količina zreagirane bakra je odvisna od vrednosti pH raztopine in koncentracije tega elementa. Če je koncentracija bakra v raztopini nizka, je vrednost pH nekoliko bližja nevtralni vrednosti, raztopina postane manj kislila in del bakra se med impregnacijo ne veže v les, temveč obori v obliki bakrovega hidroksida. K temu prispeva svoj delež tudi les, ki je rahlo kisel in ima veliko pufersko kapaciteto (Albert in sod., 1993).

O vezavi in reakcijah med amini, bakrom ter lesom je v primerjavi z baker – kromovimi pripravki zelo malo znanega. Amini so derivati amoniaka in nastanejo ob zamenjavi enega ali več vodikovih atomov z organskimi radikali (Hartley in Kidd, 1987; Lewis, 1992; Jiang in Ruddick, 1999). Amini naj bi iz lesa izhlapeli, pri čemer se v lesu tvorijo slabo topne bakrove spojine. Novejše raziskave pa kažejo, da amini iz lesa ne izhajajo v celoti, temveč jih del reagira tudi z lesom. Baker se veže na lignin, nekaj pa ga reagira tudi z ekstraktivi in hemicelulozami, le malo pa s celulozo (Humar in sod., 2003).

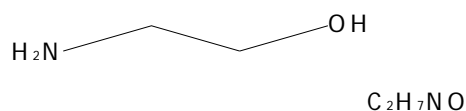
Ob prisotnosti aminov se fiksacija bakra v les močno izboljša. V literaturi smo zasledili tri možne oblike fiksacije zaščitnih sredstev:

- izmenjava ionov med aminskimi kompleksi bakra in karboksilnimi skupinami lignina in hemiceluloz (Jin in sod., 1990),
- nastanek vodikovih vezi med aminsko skupino in hidroksilnimi skupinami polioz (Thomas in Kringstad, 1971; Walker in sod., 1993),
- nastanek v vodi netopnih spojin, ko amini izparijo iz lesa (Hartford, 1972).

Zadnja oblika velja za zaščitna sredstva na osnovi močno hlapnega amoniaka in ni pomembna za manj hlapne amine. Ti amini imajo višje vrelišče in zato iz lesa povsem ne izhlapijo.

Velik vpliv na vezavo zaščitnih sredstev na osnovi bakra in aminov ima tudi vrednost pH. Od vrednosti pH je odvisno, kako hitra je reakcija med karboksilnimi skupinami lesa in aminskim kompleksom bakra. Več bakra se absorbira pri višjih vrednostih pH kot pri nižjih (Cooper, 1998; Zhang in Kamdem, 2000b).

Najpogosteje se za izboljšanje fiksacije bakra v les uporablja etanolamin. Etanolamin je brezbarvna, bazična, viskozna ($\rho_{EA} = 1,016 \text{ kg/L}$), higroskopna tekočina, ki se zelo dobro meša z vodo. O kancerogenosti etanolamina ni podatkov, kljub temu sodi med zdravju škodljive snovi ($LD_{50} 1720 \text{ mg/kg}$) (slika 1) (Allen in sod., 1992; Lewis, 1992).



Slika 1: Strukturna formula etanolamina (EA)

2.4.2 Dejavniki, ki vplivajo na vezavo bakra v les

Etanolamin, kot tudi oktanojska kislina, zmanjšujeta izpiranje bakra iz lesa, medtem ko dodajanje borovih in kvartarnih amonijevih spojin poslabšata vezavo bakra v les (Jecl, 2005). Etanolamin kemijsko reagira s komponentami lesa in bakrom, ter poveča njegovo vezavo v les. Oktanojska kislina pa deluje hidrofobno in še dodatno zmanjša izpiranje.

Temperatura sušenja (fiksacije) ravno tako vpliva na vezavo baker-etanolaminskih pripravkov v les. Pri impregniranih vzorcih, sušenih pri višjih temperaturah (75°C in 103°C) so določili slabšo vezavo kot pri impregniranih vzorcih, sušenih pri nižjih temperaturah (25°C in 50°C). Najverjetneje je glavni krivec za to etanolamin, ki pri nižjih temperaturah povzroča depolimerizacijo, pri višjih temperaturah pa je ta proces še hitrejši in bolj izrazit (Karlo, 2006).

Na učinkovitost vezave vpliva tudi drevesna vrsta. Znano je, da se največ bakra veže na lignin. V iglavcih ga je približno 30% pri listavcih pa le 23%. Zato je pričakovano, da se bodo baker-etanolaminski pripravki bolje vezali v les iglavcev kot les listavcev (Jecl, 2005).

Tudi različni postopki impregniranja različno vplivajo na vezavo bakra v les. Iz vzorcev, impregniranih s koteljskimi postopki ali s potapljanjem, se v povprečju izpere bistveno manjši delež bakra kot pri premazanih vzorcih. Pri vzorcih, ki so le premazani, je večina biocidov ostala na površini lesa, medtem ko pri impregniranju in potapljanju zaščitno sredstvo prodre globlje in je s tem tudi manj podvrženo izpiranju (Jecl, 2005).

Pripravki z višjo koncentracijo aktivnih učinkovin bolje prodrejo v les kot tisti z nižjo. Vzrok temu je večji delež etanolamina, ki zmanjšuje površinsko napetost zaščitnega pripravka in topi smolo, zato ti pripravki bolje prodrejo v les. Vendar se je iz vzorcev, premazanih s pripravki nižjih koncentracij, izpral manjši delež bakra kot iz vzorcev, ki so vsebovali višje koncentracije aktivnih učinkovin (Jecl, 2005).

2.5 TEORETIČNE OSNOVE UPORABLJENIH METOD

2.5.1 Nihajna spektroskopija (FTIR)

Ena od velikih prednosti uporabe nihajne spektroskopije za raziskave lesa je dejstvo, da omogoča opazovanje lesa brez drage predhodne priprave. Vendar pa je priprava vzorcev za snemanje nihajnih spektrov vseeno zahtevnejša kot pri nekaterih drugih metodah, kot na primer EPR ali XRF. Za opazovanje moramo les predhodno zmleti in ga vklopiti v KBr tabletko, ali pa ga narezati na zelo tanke rezine (20-40 μm). Vzorec nato presevamo s svetlobo z valovnim številom med 400 in 4000 cm^{-1} in merimo prepustnost oziroma količino absorbirane svetlobe v odvisnosti od valovnega števila oziroma od valovne dolžine. Svetloba pri točno določeni valovni dolžini interagira z določenimi nihanji kemijskih vezi in se zaradi tega absorbira. Na ta način dobimo informacijo o prisotnosti določenih funkcionalnih skupin v molekuli.

S to metodo lahko opazujemo spremembe v lesu, ki nastanejo zaradi delovanja gliv ali UV žarkov. Prav tako pa lahko tudi preiskujemo impregniran les ter interakcije med komponentami lesa in zaščitnim sredstvom.

Preglednica 1: Trakovi v nihajnih (FTIR) spektrih lesa

| Valovno število [cm ⁻¹] | Prisoja | Vir* |
|--|---|------------|
| 680 | Upogibno nihanje C–OH skupine pri celulozi | 3 |
| 775 | Nihanja v galaktanu pri hemicelulozi | 4 |
| 809 | Nihanja v mananu pri hemicelulozi | 2 |
| 810 | Upogibno nihanje v 1,3,4 substituiranih benzenovih obročih lignina | 2 |
| 870 | Upogibno nihanje v 1,3,4 substituiranih benzenovih obročih lignina | 2 |
| 895 | Nihanje vezi C–H na atomih C1v celulozi in hemicelulozi | 2, 3, 5 |
| 1050 | Valenčno nihanje vezi C–O pri celulozi in hemicelulozi | 2, 3, 5 |
| 1110 | Trak O–H skupin pri celulozi in hemicelulozi | 2, 5 |
| 1160 | Asimetrično nihanje mostička C–O–C pri celulozi in hemicelulozi | 2, 5 |
| 1230 | Nihanje v siringilnih enotah lignina ali nihanje skupin C=O ksilana | 5, 6 |
| 1263 | Valenčno nihanje vezi C–O pri ligninu in hemicelulozi | 4 |
| 1275 | Nihanje v gvajacilnih enotah lignina | 6 |
| 1315 | Kolebno nihanje skupin CH ₂ pri celulozi | 2 |
| 1325 | Kolebno nihanje skupin CH ₂ pri celulozi | 3, 5 |
| 1330 | Deformacijsko nihanje skupin OH pri celulozi in hemicelulozi | 2 |
| 1370 | Upogibno nihanje skupin CH ₂ pri celulozi in hemicelulozi | 2, 3, 5 |
| 1425 | Strižno nihanje skupin CH ₂ pri celulozi, nihanje vezi C=C pri aromatskih skupinah lignina | 2, 3, 4, 5 |
| 1453 | Valenčno nihanje aromatskega obroča in nihanja skupin CH ₂ pri celulozi | 2 |
| 1460 | Deformacijsko nihanje skupin CH ₃ pri ligninu in upogibno nihanje skupin CH ₂ pri ksilanu | 2, 3, 5 |
| 1505 | Valenčno nihanje aromatskega obroča pri ligninu | 1, 2, 3, 5 |
| 1600 | Valenčno nihanje aromatskega obroča pri ligninu | 1, 2, 3, 5 |
| 1643 | Deformacijsko nihanje vezi H–O–H v absorbirani vodi | 2 |
| 1660 | Nihanje keto-karbonilne skupine, konjugirane z benzenovim obročem | 1 |
| 1730 | Valenčno nihanje skupin C=O pri nekonjugiranih aldehydih, ketonih ali karboksilnih skupinah | 3, 5 |
| 2900 | Valenčno nihanje vezi C–H | 2, 3, 5 |
| 3300 | Valenčno nihanje vezi O–H | 2, 3, 5 |

* 1- Harrington in sod., 1964; 2- Michell, 1989; 3- Bolker in Somerville, 1963; 4- Liang in sod., 1960; 5- Michell in sod., 1965; 6- Sarkanen in sod., 1967

2.5.2 Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS)

AAS je fizikalno – kemijska analitska metoda, ki temelji na interakciji analizirane snovi z elektromagnetnim valovanjem (Skoog in sod., 1992). Prednost te metode je hitro in enostavno merjenje, ki nam omogoča primerljivost podatkov. Velika občutljivost pa omogoča določanje vseh elementov v območju absorpcijskih črt med 185,0 in 852,0 nm. Kljub dobrim lastnostim AAS, pa jo danes vse bolj izpodriva emisijska atomska spektroskopija s sklopljeno plazmo (ICP – AAS).

Pri AAS izkoriščamo lastnosti atomov, da njihovi elektroni na zunanjih orbitalah pri določenih pogojih prehajajo na višje energetske nivoje. Atomi absorbirajo elektromagnetno valovanje (svetlobo določene valovne dolžine), ki ima energijo, potrebno za prehod elektrona na višji nivo. Svetlobi se pri prehodu skozi medij pri takem pogoju zmanjša intenziteta, kar zaznamo kot signal.

Zvezo med koncentracijo analiziranega elementa in količino absorbirane svetlobe prikazuje Beerov zakon (enačba 2).

Zveza med koncentracijo analiziranega elementa in količino absorbirane svetlobe

$$A = \log(P_0 / P) = a \times b \times c \quad \dots(2)$$

Pri čemer je:

| | |
|-------|------------------------------|
| P_0 | intenziteta vpadne svetlobe |
| P | intenziteta izhodne svetlobe |
| a | absorptivnost |
| b | dolžina poti |
| c | koncentracija medija |
| A | absorbanca |

Ta pogoj velja samo za nižje koncentracije. Pri višjih pride do prevelikega vpliva medmolekulskih interakcij na spremembo lomnega količnika. Nepravilnost rezultatov lahko povzroči tudi neustrezna svetloba. Ta mora biti monokromatska, s točno določeno valovno dolžino. Koncentracije izračunamo iz primerjave s standardnimi vzorci. Spektre AAS izračunamo s pomočjo računalnika in naslednjih pripomočkov:

- vir svetlobe;
- monokromator;
- gonilnik;
- fotopomnoževalka;
- računalnik kot dekodeer.

2.5.2.1 Neporušne (nedestruktivne) metode

Nedestruktivne metode temeljijo na določanju fizikalnih in mehanskih lastnosti določenega kosa materiala. Pri vseh neporušnih metodah moramo poudariti, da ne prihaja do sprememb in deformacij v materialu, ki bi kakorkoli lahko vplivale na nadaljnjo uporabo. Podatke, ki jih lahko dobimo z različnimi neporušnimi metodami, lahko koristno uporabimo pri nadaljnjih izračunih mehanskih lastnosti.

Nedestruktivne metode se največkrat uporabljajo za odkrivanje trdnostnih lastnosti žaganega lesa. Na trdnostne lastnosti žaganega lesa vplivajo zlasti grče, razpoke, obarvanost ter potek vlaken.. Omenjene lastnosti so močno odvisne tudi od zunanjih dejavnikov (klimatske spremembe, potresi,...). Prav zaradi tega pravimo, da je les z razliko od kovine, plastike, keramik, ipd. nehomogen anizotropen material, pri katerem zelo nihajo tako vizualne kot mehanske lastnosti. Les in ostale lesne kompozite, je prav zaradi teh nepravilnosti potrebno pregledovati oziroma testirati in jih nato vizualno oziroma strojno sortirati v različne kakovostne in trdnostne razrede. Rezultati dobljeni z nedestruktivnimi tehnikami so ponavadi dokaj točni, seveda pa je natančnost odvisna od metode, ki jo uporabimo (Pellerin in Ross, 2002).

Poleg vpliva lastnosti rasti lesa (grče, razpoke, obarvanost, potek vlaken in ostale nepravilnosti), na mehanske lastnosti vplivajo tudi spremembe lesa, ki jih povzročimo z zaščito. Kemična zaščita in različni pripravki (npr. impregnacija) spremenijo sestavo ter lastnosti lesa. Spremembe lahko nastanejo takoj ob zaščiti, ali pa se odražajo kot rezultat različne uporabe zaščitenih elementov (način vgradnje, vremenski vplivi, izpostavljenost vlagi, izpiranje zaščitnih pripravkov...).

2.5.3 Elementna analiza lesa (CNS)

Zaradi velike variabilnosti lesa se elementna analiza le-tega redko uporablja. Na voljo je več inštrumentov, s katerimi lahko določamo vsebnost ogljika, vodika, dušika in žvepla. Temeljijo na segrevanju omenjenih elementov pri zelo visokih temperaturah ($>1170\text{ K}$) v helijevi atmosferi. Nato s pomočjo specifičnih absorbentov ali s pomočjo kromatografske kolone določimo deleže teh elementov.

Les je večinoma sestavljen iz ogljika, kisika in vodika. V smrekovem lesu je med 43 in 53% ogljika in od 5 do 10% vodika (Huges, 1999). Dušik je v lesu zelo malo, med 0,03 in 0,15%. Glive potrebujejo dušik za svojo rast pri sintezi amino kislin in proteinov (encimov), zato je pomanjkanje dušika velikokrat kritični dejavnik pri razkroju lesa (Ruddick in Xie, 1995). Z analizo dušika v lesu so ugotovili, da v lesu impregniranem z amonijevem hidroksidom, del amoniaka ostane vezanega v les in iz njega ne izpari. Zato se pojavi zanimivo vprašanje, ali vnašanje dušika v les z amoniakalnimi ali aminskimi zaščitnimi sredstvi pospešuje rast gliv (Ruddick in Xie, 1995).

Pri analizi lesa zaščitenega s pripravki na osnovi bakra in etanolamina so ugotovili, da se iz lesa izpere večji delež vezanega etanolamina kot bakra. Molsko razmerje med bakrom in dušikom v lesu se namreč po izpiranju zmanjša (Zhang in Kamdem, 2000). Na podlagi spremenjenega razmerja sta sklepala, da se med fiksacijo ena molekula etanolamina nadomesti s funkcionalnimi skupinami lesa. Pri tem se sprosti del etanolamina, ki se iz lesa izpere.

3 MATERIAL IN METODE

3.1 PRIPRAVA VZORCEV

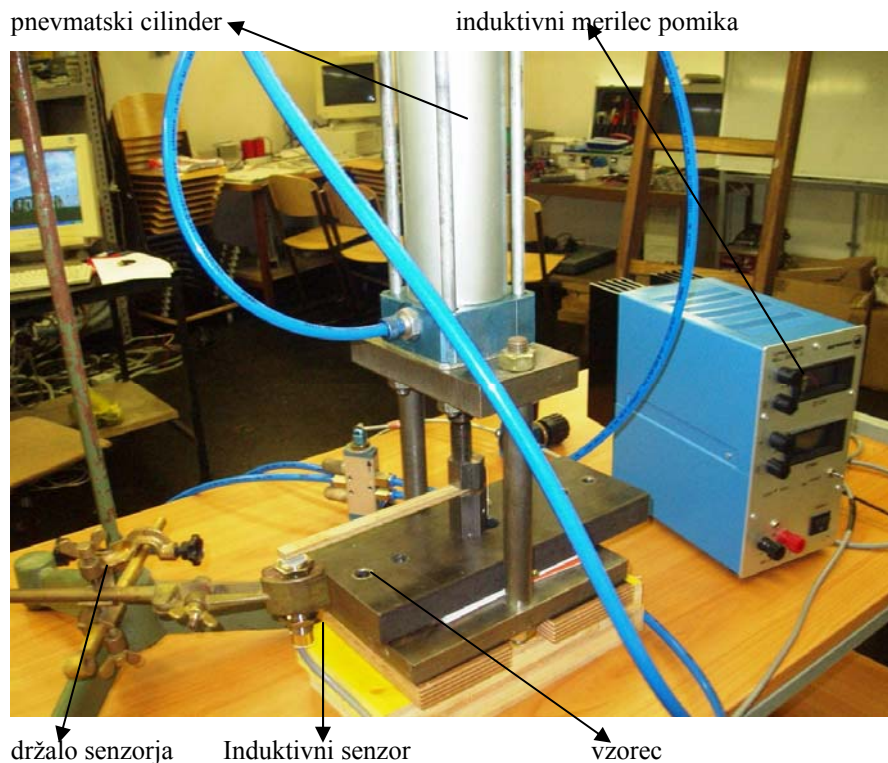
Vzorci za izpiranje smo pripravili po zahtevah standarda SIST EN 113 (1996). Vzorce smo izdelali iz zračno suhega smrekovega (*Picea abies*) in zračno suhega bukovega lesa (*Fagus sylvatica*). Vzorce smo izdelali iz zdravega, pravilno orientiranega lesa, brez napak. Dimenzija vzorcev je znašala $200 \times 10 \times 5$ mm ($\pm 0,5$ mm). Za vsako drevesno vrsto smo pripravili po 150 vzorcev, skupaj pa 300. Vse vzorce smo oštevilčili in oblikovali serije glede na drevesno vrsto.

3.2 MERJENJE LASTNE FREKVENCE VZORCEV

To je nedestruktivna metoda, saj smo lahko istim vzorcem večkrat izmerili lastno frekvenco, ne da bi jih pri tem poškodovali. Ta metoda nam je omogočila, da smo pri vsakem vzorcu med seboj primerjali modul elastičnosti pred in po postopku impregnacije oziroma izpiranja.

Vakuumsko zapakirane, absolutno suhe vzorce smo vpeli s pomočjo pnevmatskega cilindra s tlakom 1 bar in dolžino vpetja 10 mm (Slika 2). Tako je prosta dolžina znašala 190 mm. Na spodnjo stran prostega konca vzorca smo s pomočjo lepilnega traku pritrdili alu folijo površine 1 cm^2 . Pod prosti konec vzorca smo natančno namestili induktivni senzor, približno 3 mm pod alu folijo. Preizkušanece smo vzbudili z rahlim udarcem s kovinsko paličico, da je rahlo zanihal z dušeno lastno frekvenco. Pomik vzorca smo merili z induktivnim merilnikom pomika. Induktivni senzor je pričel meriti nihanje vzorca v trenutku, ko je mikrofonski zaznal udarec ob vzbuditvi. Izmerjeni signal smo analizirali v časovnem in frekvenčnem prostoru.

Lastno frekvenco smo merili absolutno suhim vzorcem pred impregnacijo, in absolutno suhim vzorcem po impregnaciji in po izpiranju. Pred meritvijo so bili suhi vzorci shranjeni v nepredušno zaprtih polietilenskih vrečkah.



Slika 2: Naprava za merjenje lastne frekvence vzorca

Za obdelavo prejetih podatkov smo uporabili računalniški program LabVIEW proizvajalca National Instruments. Frekvenca vzorčenja je znašala 10 kHz.

Modul elastičnosti smo računali po naslednji formuli:

$$E = \frac{48 \cdot \pi^2 \cdot l^4 \cdot \rho \cdot \nu^2}{C^2 \cdot h^2}$$

Pri čemer je:

E – modul elastičnosti (N/m²)

ν – lastna frekvenca (s⁻¹)

C = 3,51563 – konstanta izpeljana iz Bernoullijeve enačbe

ρ – gostota (kg/m³)

l – prosta dolžina vzorca (m)

h – višina vzorca (m)

3.3 PRIPRAVA MEŠANIC ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV

Za impregnacijo vzorcev smo pripravili pripravke, sestavljene iz bakra (Cu), etanolamina (EA), oktanojske kisline (OK), kvartarne amonijeve spojine (Q), bora (B), ter destilirane vode (DV). Sestavine smo mešali v različnih kombinacijah, tako da smo dobili tri različne pripravke, ki smo jih kasneje redčili z destilirano vodo, da smo dobili 50% in 10% mešanico izhodiščnih impregnacijskih sredstev. Določeno količino pripravkov smo pustili nerazredčeno. Za primerjavo smo uporabili destilirano vodo, s katero smo ravno tako impregnirali kontrolne vzorce.

Posamezne sestavine smo v točno določenem vrstnem redu, z analitsko tehtnico, zatehtali v stekleno čašo (Preglednica 2). Pripravili smo po 1,5 kg izhodiščnega impregnacijskega sredstva.

Preglednica 2: Sestava izhodiščnih zaščitnih impregnacijskih sredstev

| Impregnacijsko sredstvo | Sestavine | Oznaka | Masa potrebna za 1,5 kg pripravka |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------------|
| CuE | Baker | Cu | 59,085 g |
| | Etanolamin | EA | 86,55 g |
| | destilirana voda | H ₂ O | 1354,36 g |
| CuACQ | Baker | Cu | 59,085 g |
| | Etanolamin | Ea | 86,55 g |
| | oktanojska kislina | Ok | 12,15 g |
| | kvartarna amonijeve spojina | Q | 15 g |
| | Bor | B | 34,05 g |
| | destilirana voda | H ₂ O | 1293,16 |
| EA | Etanolamin | Ea | 86,55 g |
| | destilirana voda | H ₂ O | 1413,45 g |

Čašo z zatehtanimi sestavinami smo postavili na magnetni mešalnik in pripravke mešali, dokler se niso dobro premešali in povsem raztopili. Tako pripravljena impregnacijska sredstva so bila pripravljena za impregniranje vzorcev.

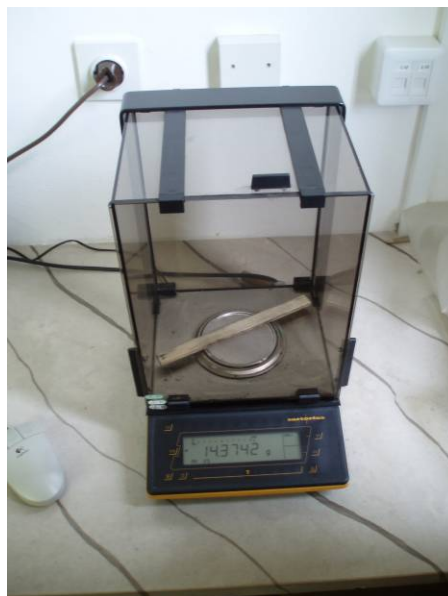
3.4 IMPREGNACIJA VZORCEV

Impregnacija je potekala po postopku polnih celic v vakuumsko/tlačni komori v skladu s standardom SIST EN 113 (1996). Stehtane vzorce smo zložili v plastične posode za impregnacijo tako, da se niso stikali med seboj, ter jih prelili s posameznim pripravkom, tako da so bili popolnoma pokriti. Vzorce smo prekrili z mrežico in obtežili, da med impregnacijo niso splavali na površje. V komoro smo zaradi omejitve s prostorom postavili po dve posodi naenkrat. Nato smo vzpostavili podtlak 0,5 bar. Po 20. minutah smo podtlak zvišali na 0,7 bara in ga vzdrževali še pet minut. Vakuum smo vzpostavljali postopoma, saj lahko pri prehitro vzpostavljenem podtlaku pride do penjenja, oziroma kipenja zaščitnega sredstva. Po vakuumiranju smo izenačili tlak z zunanjim, nato pa za deset minut vzpostavili še nadtlak (5 bar). Po preteku desetih minut smo tlak v komori izenačili z zunanjim, vzorce pa pustili v pripravku še nadaljnjih 80 minut. Skupen čas impregnacije je znašal dve uri. Po končanem postopku zaščite smo vzorce vzeli iz čaš in jih narahlo obrisali s papirnato brisačo, nato smo jih stehali in gravimetrično določili mokri navzem.

3.5 DOLOČANJE NAVZEMA

Navzem je količina zaščitnega sredstva, ki ga les vpije pri postopku impregnacije in ga izražamo v enotah, ki jih določa oblika lesnega izdelka.

Suhi in mokri navzem smo določali gravimetrično. Mokri navzem se določa takoj po impregnaciji in določa celotno količino navzetega zaščitnega sredstva. Suhi navzem se določa po tem, ko je topilo zaščitnega sredstva med sušenjem izhlapelo. Zato smo najprej stehali absolutno suhe vzorce, jih impregnirali in jih takoj po impregnaciji stehali. Impregnirane vzorce smo po fiksaciji posušili v sušilniku, ter jim določili maso v absolutno suhem stanju (Slika3).



Slika 3: Analitska tehtnica

Navzem smo računali po naslednji formuli:

Mokri navzem impregniranih vzorcev lesa

$$r^{(v)} = (m_2 - m_1) / V \left[\text{kg} / \text{m}^3 \right] \quad \dots(3)$$

Pri čemer je:

$r^{(v)}$ - mokri navzem zaščitnega pripravka na volumen lesa

m_1 - masa vzorca pred impregniranjem (kg)

m_2 - masa vzorca po impregniranju (kg)

V - volumen vzorca (m^3)

3.5.1 Fiksacija zaščitnih pripravkov v les

Po končani impregnaciji smo vzorce pustili nekaj dni, da se je pripravek fiksiral v les. Prvi teden so se vzorci sušili v zaprti, drugi in tretji teden v polzaprti, tretji teden pa v odprti komori. Na ta način smo simulirali naravno sušenje.

3.6 IZPIRANJE

Vseh vzorcev nismo izprali. Polovico smo jih shranili za nadaljnje analize. Vzorcev nismo izpirali v skladu s standardnimi metodami, temveč smo jih le teden dni namakali v eni in isti vodi. Na ta način smo želeli doseči, da je bila koncentracija dušika in ogljika v raztopinah v mejah detekcije nam dostopnih analitskih metod.

Absolutno suhe vzorce smo pred izpiranjem ponovno zložili v plastične posode, tako da se med seboj niso stikali. Vzorce smo prelili z destilirano vodo, ter jih tako pustili stati dvajset minut.. Posode z vzorci smo zatem postavili v vakuumsko komoro ter vzpostavili podtlak $0,7 \pm 0,1$ kPa. Po izpostavitvi podtlaku smo posode z vzorci pokrili, ter jih pustili v vodi teden dni. Po končanem namakanju smo vodo odlili in določili volumen izprane vode.

Del izpirkov (približno 50 mL) smo odlili in zamrznili (-20°C) za kasnejše kemijske analize.

3.7 KEMIJSKA ANALIZA RAZTOPIN IN LESA

3.7.1 Atomska absorpcijsko spektroskopija

Z atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS) smo v izpirkih določili koncentracijo bakra. Za analizo smo vzorce izpirkov redčili z deionizirano vodo, tako da smo uravnali koncentracijo bakra med 0,5 in 2 ppm (območje meritve). Meritve smo izvajali na spektrometru Varian Spectra AA Duo FS240. Kemijsko analizo bakra z AAS metodo smo opravili v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije. Podatke, pridobljene z metodo AAS smo pomnožili s faktorjem redčenja in dobili celotno količino izpranega bakra, ki smo ga primerjali s celotnim navzemom bakra v vzorcih.

3.7.2 Določanje topnega ogljika v izpirkih

Poleg bakra smo v zbranih izpirkih določili še količino topnega anorganskega in organskega ogljika. Meritev smo opravili s pomočjo analizatorja za skupni organski ogljik Shimadzu TOC 5000 A v Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije.

3.7.3 CNS analiza lesa

Od vsake serije impregniranih/ izpranih vzorcev z različnimi koncentracijami pripravkov smo izbrali po tri vzorce. Izbranim vzorcem smo z dletom odvzeli del lesnega tkiva in ga z mlinčkom zmleli (slika 4). Za posamezen vzorec smo pripravili približno 1 g vzorca.



Slika 4: Mlinček za mletje lesenih delcev

Pred začetkom elementne analize smo v keramične ladjice natehtali približno 0,2 g absolutno suhega lesnega prahu. Ladjice smo s posebno ročko potisnili v komoro s helijevo atmosfero 1250°C. pline, ki so pri tem nastali, smo vodili na dva senzorja, enega za določanje dušika, ter drugega za določanje ogljika in žvepla. Vendar dobljenih podatkov za žveplo nismo ovrednotili. Meritve so potekale na inštrumentu CNS Leco 2000 v Laboratoriju za gozdno ekologijo Gozdarskega inštituta Slovenije.

3.7.4 Meritve z nihajno spektroskopijo (FTIR)

Z nihajno spektroskopijo FTIR smo opazovali spremembe v lesu, ki so nastale pri izpiranju impregniranih vzorcev. Še preden smo začeli z meritvijo vzorcev smo posneli spekter ozadja. Ta spekter prikazuje stanje v okolici naprave; prisotnost CO₂, raznih plinov v ozračju, umazanije na kristalu... Ta spekter se potem odšteva od spektrov posnetih na vzorcih, tako da dobimo realne spektre lesa.

Vzorci namenjeni meritvam smo fino zmleli v mlinčku (Slika 4). Najprej smo določili spekter neimpregniranih vzorcev. Iz teh spektrov smo videli, kakšno je razmerje deležev različnih komponent lesa v neobdelanem lesu. Kasneje pa smo posneli še spektre impregniranih izpranih in neizpranih vzorcev in na ta način določili kemijske spremembe v lesu. Ker na intenziteto sprememb močno vpliva koncentracija pripravka, smo spremembe določali le na vzorcih impregniranih z najvišjo koncentracijo zaščitnih raztopin. Za FTIR analizo lesa smo uporabili inštrument Spectrum one, izdelovalca Perkin Elmer



Slika 5: Inštrument Spectrum one za merjenje nihajnih spektrov lesa FTIR

3.8 MIKROSKOPSKA ANALIZA

3.8.1 Določanje anatomskih sprememb v lesu s svetlobnim mikroskopom

Vzorci smo z mikrotomom v prečni smeri narezali na 40 mikronov debele rezine, jih diferencialno obarvali in pogledali pod mikroskopom. Pred vpetjem v prijemalo mikrotoma znamke Leica SM2000R smo vzorce sprali z 95% alkoholom ter odrezali rezino lesnega tkiva. Histološko rezino lesnega tkiva smo previdno s čopičem, ki je bil predhodno namočen v 95% alkohol, s pritiskom na rezilo držali med samim rezom, da smo preprečili zvijanje in gnetenje rezine. Histološke rezine lesnega tkiva smo prenesli na urno steklo. V urno steklo smo dodali dve kaplji safranina (0,5% v 95% alkoholu), ki poudari in obarva lignin, preparat pa se obarva rdečkasto. V safraninu je preparat možno pustiti tudi do 24 ur vendar se preparat zadovoljivo obarva že po 5 - 10 minutah, zato je bil preparat v barvilu le 10 minut. S pomočjo pincete smo s potapljanjem v 95% alkohol spirali s histološke rezine lesnega tkiva odvečno barvilo. Po spiranju smo histološko rezino lesnega tkiva postavili v urno steklo ter dodali dve kapljici barvila astro modro (0,5% v 95% alkohol + Tyhomol), ki poudari predvsem celulozo. V tem barvilu je preparat lahko le minuto ali dve, ker se v nasprotnem primeru obarva čisto modro. Nato je s pomočjo pincete sledilo spiranje kot po prvem barvanju v 95% alkoholu. Po spiranju smo histološko rezino lesnega tkiva prenesli na čisto objektno steklo, kjer smo zvijanje histološke rezine lesnega tkiva preprečili z laboratorijskimi iglami. Pred nadaljevanjem smo na objektno steklo napisali oznako preparata ter številko histološke rezine lesnega tkiva. Na vsako tkivo smo spustili po eno kapljico umetne smole (Euparal) ter s pomočjo igle in čopiča prekrili s krovnim steklom tako, da ni bilo nezaželenih zračnih mehurčkov izpod krovnega stekla in histološke rezine lesnega tkiva. Preparat smo nato obtežili z 200 g kovinsko utežjo ter pustili mirovati 24 ur, da se je umetna smola utrdila.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 ANALIZA LESA

4.1.1 Mokri navzem zaščitnih pripravkov

Vzorci smo impregnirali po modificiranem kotelskem postopku polnih celic. Iz podatkov (preglednica 3) lahko vidimo, da smo pri vzorcih, ki smo jih impregnirali z bolj koncentriranimi pripravki, določili nekoliko višje navzeme, kot pri vzorcih, ki smo jih impregnirali s pripravki nižjih koncentracij. Smrekovi vzorci so tekom impregnacije v povprečju vpili 647 kg/m^3 , bukovi pa 712 kg/m^3 zaščitnih pripravkov. Do razlik med posameznimi pripravki je prihajalo tudi zaradi majhnih razlik v anatomski zgradbi, mikrolokaciji vzorcev v posodah, ter anatomskih razlik med drevesnima vrstama, in ne zaradi razlik v postopku impregnacije.

Glavni razlog za višji navzem bolj koncentriranih pripravkov se skriva v etanolaminu. Etanolamin zmanjša površinsko napetost pripravkov, zato bolj koncentrirani pripravki lažje in bolje prodrejo v les kot manj koncentrirani. Sestava pripravka ni bistveno vplivala na moker navzem. Najvišji navzem smo določili pri vzorcih impregniranih s pripravki CuEOQ, ki vsebuje največ aktivnih učinkovin. Rezultati potrjujejo dejstvo, da so aktivne učinkovine dovolj majhne, da lahko prodrejo v celično steno.

Preglednica 3: Povprečni mokri navzemi zaščitnih pripravkov

| Drevesna vrsta | Zaščitno sredstvo | Koncentracija (C _{Cu} (%)) | Povprečje m1 (g) | Povprečje m2 (g) | Povprečni mokri navzem (kg/m ³) |
|----------------|-------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|---|
| Smreka | EA | 1 | 3,63 | 10,24 | 661 |
| | | 0,5 | 3,75 | 9,89 | 614 |
| | | 0,1 | 3,85 | 9,61 | 576 |
| | CuE | 1 | 3,91 | 11,52 | 761 |
| | | 0,5 | 3,81 | 10,20 | 639 |
| | | 0,1 | 3,71 | 9,82 | 611 |
| | CuACQ | 1 | 3,88 | 10,31 | 643 |
| | | 0,5 | 3,81 | 10,63 | 682 |
| | | 0,1 | 3,71 | 10,07 | 636 |
| Bukev | EA | 1 | 6,93 | 14,00 | 707 |
| | | 0,5 | 6,91 | 13,96 | 705 |
| | | 0,1 | 6,91 | 13,92 | 701 |
| | CuE | 1 | 7,01 | 14,17 | 716 |
| | | 0,5 | 7,08 | 14,37 | 729 |
| | | 0,1 | 6,94 | 13,96 | 702 |
| | CuACQ | 1 | 6,90 | 14,31 | 741 |
| | | 0,5 | 6,80 | 13,92 | 712 |
| | | 0,1 | 6,90 | 13,89 | 699 |

4.1.2 Suhi navzem zaščitnih pripravkov

Najnižji suhi navzem je bil opažen pri vzorcih impregniranih z etanolaminom, najvišji pa pri vzorcih impregniranih s kompleksnejšim pripravkom CuACQ. Ta rezultat je pričakovan, saj pripravek CuACQ vsebuje večji delež aktivnih učinkovin, kot le vodna raztopina etanolamina. Suhi navzem je bil procentualno višji pri smrekovih kot pa pri bukovih vzorcih. Kot je razvidno (preglednica 4), je na primer masa smrekovih vzorcev impregniranih z vodno raztopino etanolamina visoke koncentracije narasla za 7,8%, medtem ko je pri bukovih vzorcih, prepojenih z istim pripravkom, znašala sprememba mase le 4,1%. Na splošno smo opazili, da je pri bukovih vzorcih prišlo do nekoliko manjših povišanj mase, kot pri smrekovih vzorcih. Glavni razlog za to razliko je v gostoti bukovega in smrekovega lesa. Redkejša smreka, je procentualno vpila več zaščitnega pripravka, kot gostejša bukovina, kar se posledično odraža v višjem relativnem zvišanju mase.

Najpomembneje pa je, da so vsi impregnirani vzorci, tudi tisti impregnirani le z etanolaminom, kljub celodnevemu sušenju v sušilniku na 103°C pridobili na masi. Ta rezultat potrjuje, da etanolamin ni v celoti izhlapel iz vzorca, temveč se je del etanolamina vezal v les (preglednica 4). Na splošno lahko izračunamo, da je iz smreke, impregnirane z pripravkom etanolamina srednje koncentracije v povprečju izhlapelo 87,5%, pri bukvi pa 69,5% hlapnega etanolamina, preostanek pa se je vezal v les.

Preglednica 4: Spremembe mas vzorcev smreke in bukev, impregniranih z etanolaminskimi pripravki različnih koncentracij, pred in po izpiranju

| Drevesna vrsta | Pripravek | Koncentracija (c_{Cu} (%)) | Izpiranje | Sprememba mase (%) |
|----------------|-----------|-------------------------------|-----------|--------------------|
| Smreka | EA | 0,1 | neizprano | 1,20 |
| | | | izprano | 0,00 |
| | | 0,5 | neizprano | 4,00 |
| | | | izprano | -0,10 |
| | | 1 | neizprano | 7,80 |
| | | | izprano | 0,00 |
| | CuE | 0,1 | neizprano | 4,10 |
| | | | izprano | 1,70 |
| | | 0,5 | neizprano | 7,00 |
| | | | izprano | 1,80 |
| | | 1 | neizprano | 14,50 |
| | | | izprano | 2,90 |
| CuACQ | 0,1 | neizprano | 2,70 | |
| | | izprano | 0,80 | |
| | 0,5 | neizprano | 10,10 | |
| | | izprano | 3,10 | |
| | 1 | neizprano | 17,70 | |
| | | izprano | 4,60 | |
| Bukev | EA | 0,1 | neizprano | 0,60 |
| | | | izprano | -0,70 |
| | | 0,5 | neizprano | 2,30 |
| | | | izprano | -1,30 |
| | | 1 | neizprano | 4,10 |
| | | | izprano | -1,90 |
| | CuE | 0,1 | neizprano | 1,10 |
| | | | izprano | -0,60 |
| | | 0,5 | neizprano | 4,00 |
| | | | izprano | 0,40 |
| | | 1 | neizprano | 7,00 |
| | | | izprano | 0,70 |
| CuACQ | 0,1 | neizprano | 1,50 | |
| | | izprano | -0,20 | |
| | 0,5 | neizprano | 5,60 | |
| | | izprano | 0,90 | |
| | 1 | neizprano | 11,10 | |
| | | izprano | 2,60 | |

Po izpiranju smo vzorce zopet tehtali. Iz preglednice 4 je razvidno, da so vzorci impregnirani z etanolaminom in nato izprani ohranili skoraj isto maso kot pred impregnacijo. Pri tem se postavlja vprašanje, kaj se je zgodilo z etanolaminom. Ali se je iz lesa v celoti izpral, ali so se iz lesa izprale še kake druge komponente (ekstraktivi). Zanimivo pa je, da smo pri bukovih vzorcih impregniranih z etanolaminom opazili, po izpiranju v povprečju za 1,3% nižjo maso kot pred impregnacijo. Na podlagi teh podatkov, bi lahko sklepali, da smo izprali ne le navzet etanolamin iz lesa temveč tudi del lesne mase. To hipotezo želimo potrditi oziroma zavreči z nadaljnjimi analizami lesa.

4.1.3 Kemijska analiza lesa

Delež izmerjenega dušika v lesu je razviden iz meritev predstavljenih v preglednici 5. Iz te preglednice se vidi, da s koncentracijo aktivnih učinkovin v pripravku narašča tudi delež dušika v impregniranem lesu. Tako je pri smreki impregnirani z raztopino etanolamina najnižje koncentracije izmerjeno v lesu 0,26% dušika, medtem ko je pri najvišji koncentraciji kar 1,6% dušika.

Preglednica 5: Vsebnost dušika v impregniranem lesu

| Drevesna vrsta | Pripravek | Koncentracija (C _{Cu} (%)) | Izpiranje | Delež N (%) |
|----------------|-----------|-------------------------------------|-----------|-------------|
| Smreka | EA | 0,1 | neizprano | 0,26 |
| | | | izprano | 0,12 |
| | | 0,5 | neizprano | 1,08 |
| | | | izprano | 0,30 |
| | | 1 | neizprano | 1,60 |
| | | | izprano | 0,41 |
| | CuE | 0,1 | neizprano | 0,21 |
| | | | izprano | 0,14 |
| | | 0,5 | neizprano | 0,84 |
| | | | izprano | 0,38 |
| | | 1 | neizprano | 2,07 |
| | | | izprano | 0,57 |
| CuACQ | 0,1 | neizprano | 0,37 | |
| | | izprano | 0,16 | |
| | 0,5 | neizprano | 1,13 | |
| | | izprano | 0,38 | |
| | 1 | neizprano | 1,58 | |
| | | izprano | 0,55 | |
| Bukev | EA | 0,1 | neizprano | 0,19 |
| | | | izprano | 0,11 |
| | | 0,5 | neizprano | 0,49 |
| | | | izprano | 0,23 |
| | | 1 | neizprano | 1,00 |
| | | | izprano | 0,30 |
| | CuE | 0,1 | neizprano | 0,17 |
| | | | izprano | 0,12 |
| | | 0,5 | neizprano | 0,61 |
| | | | izprano | 0,25 |
| | | 1 | neizprano | 1,01 |
| | | | izprano | 0,45 |
| CuACQ | 0,1 | neizprano | 0,18 | |
| | | izprano | 0,13 | |
| | 0,5 | neizprano | 0,62 | |
| | | izprano | 0,28 | |
| | 1 | neizprano | 1,07 | |
| | | izprano | 0,41 | |

Še višje vrednosti dušika v lesu opazimo pri vzorcih impregniranih z CuACQ (preglednica 6). Ta rezultat je pričakovan, saj smo ga v les vnesli z etanolaminom in kvartarno amonijevo spojino. Najmanjše vrednosti dušika v lesu smo zasledili pri vzorcih impregniranih z vodno raztopino EA. Statistično značilne višje koncentracije dušika smo določili v lesu impregniranem s pripravkom CuE in CuEO. Ta podatek nakazuje, da se baker v les veže pretežno preko etanolamina. O podobnih podatkih poroča tudi Hughes (1999).

V povprečju se je med izpiranjem iz lesa izpralo polovico vnesenega dušika. Iz vzorcev impregniranih le z etanolaminom se je izpral nekoliko večji delež, iz tistih vzorcev ki pa smo jih impregnirali s pripravki na osnovi bakra in etanolamina pa nekoliko manjši delež (Preglednica 6). Očitno je etanolamin ki je prosto vezan v les bolj dovzeten na izpiranje, kot etanolamin ki je v les vezan preko bakra. Še boljše pa so v les vezane kvartarne amonijeve spojine (Hughes, 1999).

Preglednica 6: Masa celotnega dušika ki je ostal v lesu po impregnaciji, in masa izpranega dušika

| Drevesna vrsta | Pripravek | Koncentracija (C _{Cu} (%)) | Celoten N v lesu (mg) | Masa izpranega N (mg) |
|----------------|-----------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Smreka | EA | 0,1 | 79,70 | 35,94 |
| | | 0,5 | 327,79 | 150,78 |
| | | 1 | 644,95 | 290,23 |
| Bukev | EA | 0,1 | 89,46 | 39,36 |
| | | 0,5 | 380,55 | 167,44 |
| | | 1 | 700,61 | 308,27 |
| Smreka | CuE | 0,1 | 80,32 | 36,55 |
| | | 0,5 | 380,20 | 169,19 |
| | | 1 | 811,32 | 365,09 |
| Bukev | CuE | 0,1 | 85,35 | 37,55 |
| | | 0,5 | 439,60 | 186,83 |
| | | 1 | 783,74 | 340,92 |
| Smreka | CuACQ | 0,1 | 105,85 | 47,84 |
| | | 0,5 | 410,36 | 182,61 |
| | | 1 | 725,88 | 315,76 |
| Bukev | CuACQ | 0,1 | 128,20 | 54,49 |
| | | 0,5 | 365,37 | 157,11 |
| | | 1 | 780,68 | 339,60 |

4.1.4 Določanje modula elastičnosti

Menimo, da so mehanske lastnosti lesa, lahko odličen pokazatelj kemičnih sprememb v lesu. V našem eksperimentu, smo se odločili za določanje modula elastičnosti. Impregnacija smreke kot tudi bukve z zaščitnimi pripravki na osnovi bakra in etanolamina povzroči spremembo modula elastičnosti (E). E se je v večini primerov po impregnaciji povečal, z izjemo bukovih vzorcev impregniranih s pripravkom CuE. Povečanje modula elastičnosti je bilo najbolj izrazito pri smreki impregnirani s pripravki v najvišjih koncentracijah (preglednica 7), še posebej veliko povišanje pa smo določili pri smreki impregnirani s pripravkom CuACQ. Razlogov za to povišanje je več. Najbolj očiten je povišanje mase vzorcev zaradi impregnacije. Iz enačbe za nedestruktivno določanje modula elastičnosti je razvidno, da ima masa vzorcev neposreden vpliv na modul elastičnosti. Poleg tega je med impregnacijo lesa z etanolaminom prišlo do nastanka prostih radikalov (Petrič s sodel., 2004), ki so v prvi stopnji vodili do depolimerizacije komponent lesa, v drugi stopnji pa so povzročili ponovno premeženje, kar se odraža v boljšem modulu elastičnosti. O podobnem pojavu pri termično modificiranem lesu poročajo tudi strokovnjaki podjetja Thermowood (2003).

Po izpiranju smo vzorcem zopet določili E. Po izpiranju je E izrazito upadel. Sprememba modula elastičnosti je bila bolj izrazita kot sprememba mase, zato menimo da je vzrok spremembi tudi kemična razgradnja lesa zaradi etanolamina. Najbolj izrazite spremembe modula smo opazili pri izpranih smrekovih vzorcih, impregniranih z najvišjo koncentracijo vodne raztopine etanolamina. Pri bukovih vzorcih zaznamo izrazitejšje spremembe modula. Med izpiranjem smo ponovno delno raztopili vezan etanolamin, zato so se v lesu ponovno pričeli tvoriti prosti radikali, ki so v veliki meri depolimerizirali komponente lesa (Petrič in sod., 2004).

Preglednica 7: Vpliv impregnacije in izpiranja na modul elastičnosti (E) smrekovih in bukovih vzorcev

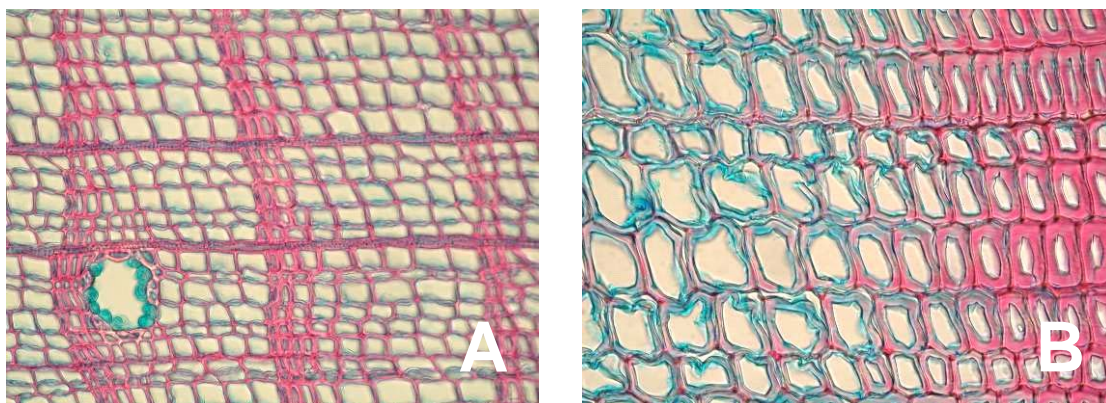
| Drevesna vrsta | Pripravek | Koncentracija (c _{Cu} (%)) | Izpiranje | Sprememba E |
|----------------|-----------|-------------------------------------|-----------|-------------|
| Smreka | EA | 0,1 | neizprani | -1,29% |
| | | | izprani | 1,52% |
| | | 0,5 | neizprani | -4,75% |
| | | | izprani | -0,01% |
| | | 1 | neizprani | -13,55% |
| | | | izprani | 20,68% |
| | CuE | 0,1 | neizprani | 0,40% |
| | | | izprani | -2,16% |
| | | 0,5 | neizprani | -10,19% |
| | | | izprani | -3,49% |
| | | 1 | neizprani | -9,80% |
| | | | izprani | -3,66% |
| CuACQ | 0,1 | neizprani | -3,18% | |
| | | izprani | -3,08% | |
| | 0,5 | neizprani | -13,76% | |
| | | izprani | -2,19% | |
| | 1 | neizprani | -24,06% | |
| | | izprani | -5,55% | |
| Bukev | EA | 0,1 | neizprani | -0,81% |
| | | | izprani | 6,61% |
| | | 0,5 | neizprani | -3,79% |
| | | | izprani | 6,32% |
| | | 1 | neizprani | -15,13% |
| | | | izprani | 4,81% |
| | CuE | 0,1 | neizprani | 0,81% |
| | | | izprani | 4,76% |
| | | 0,5 | neizprani | 5,85% |
| | | | izprani | 5,82% |
| | | 1 | neizprani | -1,20% |
| | | | izprani | 11,36% |
| CuACQ | 0,1 | neizprani | 3,35% | |
| | | izprani | 9,17% | |
| | 0,5 | neizprani | -2,75% | |
| | | izprani | 6,30% | |
| | 1 | neizprani | -14,17% | |
| | | izprani | 2,75% | |

Rezultati mehanske analize lesa so pokazali, da impregnacija lesa z baker-etanolaminskimi pripravki ne poslabša modula elastičnosti, temveč ga celo nekoliko izboljša. Ta podatek je zelo dober z vidika uporabnikov. Po drugi strani pa moramo biti zelo previdni, ko prihaja do izrazitega navlaževanja lesa. V teh primerih lahko pride do izrazitega poslabšanja modula elastičnosti. Menimo pa, da je še posebej nevarno dejstvo, da verjetno pride tudi do

poslabšanja drugih mehanskih lastnosti, še posebej udarne žilavosti, kar lahko vodi v nepričakovano porušitev impregniranih konstrukcij.

4.1.4.1 Mikroskopska analiza impregniranega lesa

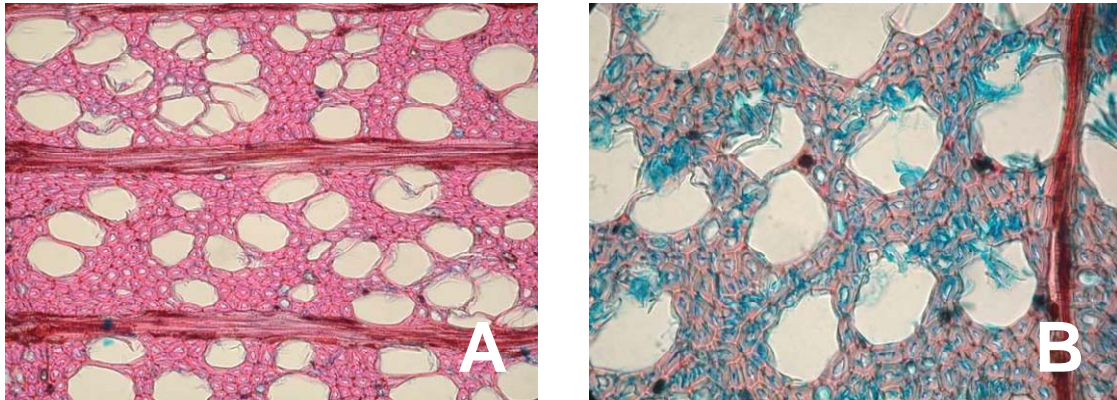
Mikroskopska analiza nam je pokazala razlike v zgradbi lesa na nivoju celice. Namenoma smo analizirali prečne površine, ki so se nahajale približno 5 mm od konca vzorcev. Analizirali smo le vzorce impregnirane s pripravki najvišjih koncentracij, saj smo želeli določiti le najbolj izrazite spremembe. Z diferencialnim obarvanjem, lahko obarvamo lignin (rdeče) in celulozo (modro). Na sliki 7A je značilen primer aksialnega prereza smrekovega lesa. Dobro je vidna lignifikacija traheid. Po drugi strani pa so predvsem traheide ranega lesa na sliki 7B obarvane skoraj povsem modro. Ta prečni presek, smo pripravili iz smrekovih vzorcev impregniranih z najvišjo koncentracijo etanolamina, ki smo jih kasneje teden dni izpirali v destilirani vodi. V tem tednu smo iz najbolj izpostavljenih traheid ranega lesa izprali znaten del lignina, kar je dobro razvidno iz slike 7 B. Podobne razlike smo opazili tudi pri izpranih vzorcih impregniranih z ostalimi pripravki najvišjih koncentracij. Te spremembe so bile najbolj izrazite na zunanjih delih vzorcev, ki so bili dobro prepojeni z zaščitnim pripravkom in tudi najbolj izpostavljeni izpiranju. Notranjost vzorcev je bila bistveno manj delignificirana.



Slika 7: Prečni prerez neimpregniranega vzorca smreke (A) in izpranega z etanolaminom ($c_{EA} = 5,77\%$) impregniranega vzorca smreke (B) (Foto: Martin Zupančič).

Pri bukovih vzorcih smo opazili podoben pojav kot pri smrekovini. Na slikah 8 A in B je že na prvi pogled vidno izrazito rdeče obarvanje neimpregnirane bukovine in izrazito modro obarvanje z vodno raztopino etanolamina impregnirane in nato izprane bukove

vzorci. Na sliki 8 B je dobro vidno, da so še posebej močno delignificirana vlakna, ki se nahajajo poleg trahej.



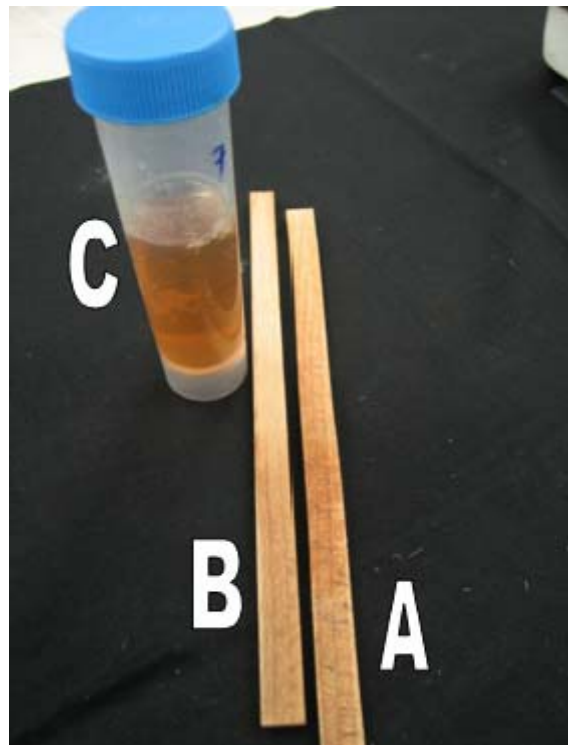
Slika 8: prečni prerez neimpregniranega vzorca bukve (A) in izpranega z etanolaminom ($c_{EA} = 5,77\%$) impregniranega vzorca bukve (B) (Foto: Martin Zupančič).

4.2 ANALIZA IZPIRKOV

4.2.1 Vsebnost ogljika, dušika in bakra v izpirkih

V izpirkih smo pričakovano določili povišano koncentracijo dušika in ogljika. Koncentracija organskega ogljika (OC) v izpirku bukve impregnirane z etanolaminom v najvišji koncentraciji, je skoraj desetkrat večja kot pri nezaščitenem vzorcu. Ker smo določili tako veliko razliko v koncentraciji ogljika, predpostavljamo, da vzrok za porast ogljika ni samo etanolamin, temveč tudi depolimerizacija komponent lesa. Povprečje med ogljikom in dušikom v izpirkih impregniranega lesa je znašalo 3,27 pri smreki in 4,12 pri bukvi, kar je znatno več kot samo pri etanolaminu (1,71). Iz tega je razvidno, da so se poleg etanolamina izprale iz lesa še druge organske sestavine. Glede na predhodne raziskave (Claus in sod., 2004) predpostavljamo da je lignin depolimeriziral, in da so delci izpranega depolimeriziranega lignina pomemben pokazatelj. To pojasnjuje večji delež ogljika v izpirkih.

Vzorci bukve impregnirani z etanolaminom in nato izprani, so v primerjavi s smreko izgubili več mase, predpostavljamo da zaradi večjega deleža lignina in večjega deleža β -aril etrskih vezi v ligninu bukve. Po do sedaj znanih podatkih, naj bi etanolamin cepil ravno te vezi (Wallis, 1976). Dodaten dokaz depolimerizacije je tudi barvna sprememba vzorca (slika 6). Vzorci in tudi izpirki lesa impregniranega z etanolaminom so bili bistveno bolj rjavi, kot neimpregniran les. Menimo, da je glavni vzrok temu obarvanju nastanek kinonov, ki so eden izmed razgradnih produktov lignina (Petrič in sod., 2004)



Slika 6: Vzorec bukve impregnirane z etanolaminom (A), Vzorec smreke impregnirane z etanolaminom (B), izpirsek iz vzorcev impregniranih z etanolaminom (C)

V večini izpirkov lesa impregniranega z baker- etanolaminskimi pripravki kot so CuE in CuACQ, opazimo večjo raven organskega ogljika, kot pri izpirkih lesa impregniranega le z etanolaminom. Zdi se, kot da baker v impregniranem lesu pripomore k depolimerizaciji lignina.

Koncentracija bakra v izpirkih je premosorazmerna s koncentracijo aktivnih učinkovin v pripravku s katerim smo impregnirali les (preglednica 6).

Ker je bil postopek izpiranja relativno strog in specifična površina vzorcev relativno velika, so se aktivne učinkovine iz lesa relativno močno izpirale. Iz smreke, impregnirane s pripravkom CuE najvišje koncentracije, se je izpralo v povprečju 30,3 % bakra (preglednica 8). Medtem, ko se je iz pripravkov CuE v nižji koncentraciji izpralo tudi do petkrat manj bakra (6%). Podobno smo opazili tudi pri ostalih vzorcih.

Zanimivo pa je bilo dejstvo, da smo pri vzorcih, kjer smo v izpirkih določili več bakra, določili tudi več topnega organskega ogljika. Menimo, da je glavni vir tega ogljika, depolimeriziran les, ki smo ga izprali iz lesa. To potrjuje domnevo o povezavi med izpranim bakrom in depolimerizacijo lignina.

4.3 DEJAVNIKI KI VPLIVAJO NA IZPIRANJE BAKROVIH SPOJIN IZ IMPREGNIRANEGA LESA

Glavni namen tega eksperimenta je bilo ugotoviti, ali depolimerizacija, ki jo povzroča etanolamin vpliva na izpiranje bakra ali ne. Opazna je tudi močna povezava med izgubo mase po izpiranju in količino izpranega bakra. Večja, ko je bila izguba mase med izpiranjem, več bakra se je izpralo iz impregniranega lesa. Manj opazna pa je povezava med spremembo modula elastičnosti in količino izpranega bakra pri smrekovih vzorcih. Pri bukovih vzorcih pa to povezavo opazimo. Iz vzorcev bukve, impregnirane z CuACQ v najvišji, srednji in najnižji koncentraciji se je v povprečju izpralo 10.6 %, 15.7 % in 26.1 % bakra, podobno pa pada tudi modul elastičnosti po izpiranju. V izpirkih bukve opazimo tudi dobro povezavo med izpranim bakrom in organskim ogljikom v izpirkih. Tesna povezava je vidna tudi med količino izpranega bakra in med izgubo mase po izpiranju. Pri vzorcih, ki so po izpiranju izgubili več mase, je zaznan tudi večji delež izpranega bakra. Iz vseh teh podatkov lahko zaključimo, da etanolamin povzroči depolimerizacijo lignina v lesu impregniranem z baker-etanolaminskimi pripravki, kar se odraža v večjem izpiranju bakrovih učinkovin iz impregniranega lesa.

Preglednica 8: Deleži izpranega bakra iz lesa, impregniranega z različnimi baker-etanolaminskimi pripravki v različnih koncentracijah

| Drevesna vrsta | Pripravek | Koncentracija (C _{Cu} (%)) | Izpran Cu |
|----------------|-----------|-------------------------------------|-----------|
| Smreka | CuE | 0,1 | 6,0% |
| | | 0,5 | 17,5% |
| | | 1 | 30,3% |
| Smreka | CuACQ | 0,1 | 8,8% |
| | | 0,5 | 15,6% |
| | | 1 | 30,0% |
| Bukev | CuE | 0,1 | 18,9% |
| | | 0,5 | 14,6% |
| | | 1 | 12,2% |
| Bukev | CuACQ | 0,1 | 26,1% |
| | | 0,5 | 15,7% |
| | | 1 | 10,6% |

Za boljšo pojasnitev vpliva depolimerizacije lignina na mehanske lastnosti in izpiranje bakra, bi bilo mogoče bolje uporabiti še katero drugo metodo za preizkušanje mehanskih lastnosti. Saj E ni ravno najboljši pokazatelj kemičnih sprememb v lesu. Boljši bi bil dinamični test, kot je na primer test udarne žilavosti, vendar žal v trenutku izdelave naloge druge nedestruktivne metode nismo imeli na voljo.

Preglednica 9: Koncentracija celotnega (TC), anorganskega (IC) in organskega ogljika (OC) v izpirkih

| Zaščitno sredstvo | Koncentracija (c_{Cu} (%)) | Drevesna vrsta | Celoten ogljik TC (mg/l) | Anorganski ogljik IC (mg/l) | Organski ogljik DOC (mg/l) |
|-------------------|-------------------------------|----------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| H ₂ O | | Bukev | 287,8 | 38,245 | 249,51 |
| | | Smreka | 66,1 | 9,166 | 56,9 |
| EA | 0,1 | Smreka | 321,3 | 34,865 | 286,39 |
| | 0,5 | | 1180 | 78 | 1102 |
| | 1 | | 3007,2 | 281,82 | 2725,4 |
| | 0,1 | Bukev | 488,3 | 59,88 | 428,42 |
| | 0,5 | | 1507,3 | 112,05 | 1395,2 |
| | 1 | | 2451 | 197,85 | 2253,2 |
| CuE | 0,1 | Smreka | 269,6 | 20,135 | 249,42 |
| | 0,5 | | 1016,7 | 32,16 | 984,54 |
| | 1 | | 2089,2 | 92,34 | 1996,9 |
| | 0,1 | Bukev | 477,4 | 39,21 | 438,19 |
| | 0,5 | | 1950,9 | 37,98 | 1912,9 |
| | 1 | | 2410,5 | 52,45 | 2358,1 |
| CuACQ | 0,1 | Smreka | 400,4 | 17,79 | 382,61 |
| | 0,5 | | 1464,3 | 62,165 | 1402,1 |
| | 1 | | 2290,5 | 95,22 | 2195,3 |
| | 0,1 | Bukev | 637,7 | 40,46 | 597,24 |
| | 0,5 | | 1646,6 | 29,66 | 1616,9 |
| | 1 | | 3050,4 | 57,75 | 2992,6 |

5 SKLEPI

Koncentracija baker-etanolaminskih pripravkov vpliva na mokri navzem. Bolj koncentrirani pripravki so v les prodrli bolje kot pripravki z nižjimi koncentracijami aktivnih učinkovin. Glavni razlog za višji navzem bolj koncentriranih pripravkov se skriva v etanolaminu. Etanolamin zmanjša površinsko napetost pripravkov, zato bolj koncentrirani pripravki lažje in bolje prodrejo v les kot manj koncentrirani.

Suhi navzemi impregniranega lesa potrjujejo, da je del etanolamina reagiral z lesom in iz njega ni izhlapel niti po štirindvajset-urnem sušenju pri 103°C. Elementna analiza lesa je potrdila, da je del etanolamina ostal v lesu tudi po izpiranju lesa.

Med impregnacijo lesa s pripravki, ki vsebujejo etanolamin prihaja do nastanka prostih radikalov, ki povzročajo depolimerizacijo lignina. Do depolimerizacije prihaja tudi med izpiranjem impregniranega lesa. Bolj ko je intenzivna depolimerizacija, več bakrovih pripravkov se izpere iz lesa.

Depolimerizacija lignina je razvidna iz mikroskopske analize lesa, gravimetrične analize lesa, elementne analize lesa in izpirkov.

Impregnacija lesa z baker-etanolaminskimi pripravki po impregnaciji izboljšajo modul elastičnosti impregniranega lesa, med izpiranjem pa prihaja do izrazitega poslabšanja modula elastičnosti.

Menimo, da bi izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa lahko bistveno zmanjšali, če bi lahko preprečili depolimerizacijo lignina med impregnacijo oziroma med izpiranjem.

6 POVZETEK

Les, kot gradbeni material je eden izmed najpomembnejših gradbenih materialov, ki še pridobiva na pomenu. Ima veliko možnosti uporabe, a ga omejuje njegova obstojnost. Obstojnost lesa lahko učinkovito podaljšamo z ustreznimi konstrukcijskimi rešitvami ali s kemično zaščito lesa. Eden najpomembnejših biocidov za zaščito lesa je baker. Bakrove učinkovine se brez dodatkov žal močno izpirajo iz lesa. Sprva so mu zato dodajali kromove spojine, danes pa smo jih zamenjali z amini in karboksilnimi kislinami, ki so manj škodljivi človeku in naravi.

V diplomskem delu smo želeli ugotoviti spremembo mehanskih lastnosti lesa in vzroke za izpiranje aktivnih učinkovin iz lesa impregniranega z baker-etanolaminskimi pripravki. Vzorce bukve in smreke smo impregnirali s tremi različnimi pripravki (EA, CuE in CuACQ). Uporabili smo vakuumski postopek impregniranja (postopek polnih celic) ter gravimetrično določili navzeme.

Impregnirane in posušene vzorce smo izpirali. V izpirkih smo določili koncentracijo ogljika, bakra in dušika. Porast ogljika v izpirkih je povzročil etanolamin, ki je povzročil depolimerizacijo gradnikov lesa.

Suhi navzemi impregniranega lesa potrjujejo, da je del etanolamina reagiral z lesom in iz njega ni izhlapel niti po štirindvajset-urnem sušenju pri 103°C. Elementna analiza lesa je potrdila, da je del etanolamina ostal v lesu tudi po izpiranju lesa. Med impregnacijo lesa s pripravki, ki vsebujejo etanolamin prihaja do nastanka prostih radikalov, ki povzročajo depolimerizacijo lignina. Do depolimerizacije prihaja tudi med izpiranjem impregniranega lesa. Bolj ko je intenzivna depolimerizacija, več bakrovih pripravkov se izpere iz lesa. Depolimerizacija lignina je razvidna iz mikroskopske analize lesa, gravimetrične analize lesa, elementne analize lesa in izpirkov.

Impregnacija lesa z baker-etanolaminskimi pripravki po impregnaciji izboljšajo modul elastičnosti impregniranega lesa, med izpiranjem pa prihaja do izrazitega poslabšanja modula elastičnosti.

7 VIRI

- Albert L., Nemeth I., Halasz G., Koloszar J., Varga S.Z., Takacs L. 1999. Radial variation of pH and buffer capacity in the red-heartwooded beech (*Fagus sylvatica L.*) wood. Holz als Roh und Werkstoff, 57, 2: 75-76
- Allen R., Braybrook L., Glenham S., Skull A., Smith Z., Wood G. 1992. Chemical safety data sheets. Vol. 5: Flammable Chemicals. Cambridge, The Royal Society of Chemistry: 33-96
- Biocidal Products Directive (98/8/EC).1998. Official Journal of the European Communities L 123, 1-63
- Bolker N.I., Somerville N.G. 1963. Infrared spectroscopy of lignins. Part II. Lignins in unbleached pulp. Pulp and paper Canada, 4, 4: 187 - 193
- Finnish Thermowood Association, 2003. Thermowood Handbook, 2003.
http://www.thermowood.fi/data.php/200312/795460200312311156_tw_handbook.pdf
- Claus I., Kordsachia O., Schröder N., Karstens T. 2004. Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. Holzforschung, 58: 573–580
- Cooper P.A. 1998. Diffusion of copper in wood cell walls following vacuum treatment. Wood and fibre Science, 30, 4: 382-395
- Gupta U. 1979. Copper in the Enviroment. Part 1. New York, John Wiley and Sons: 215 str.
- Harrington K.J., Higgins H.G., Michell A.J. 1964. Infra red spectra of Eucalyptus regnans F. Muell. and Pinus radiata D. Dan. Holzforschung, 18, 2: 108-113
- Hartley D., Kidd H. 1987. The agrochemicals handbook. 2nd edition. Nottingham, The Royal Society of Chemistry: A144/Aug 87-A488/Aug 87
- Hartford W.H. 1972. Chemical and physical properties of wood preservatives and wood preservatives systems. V: Wood deterioration and its prevention by preservative treatmens. Vol. 2. Preservative and preservative systems. Syracuse, Syracuse University Press: 154 str.
- Häger B., Jonson G.C., Thornton J.D. 2001. The Condition, after 31 Years Exposure, of Pine Stakes Treated with Amonniacal Copper – Based Preservatives. Holzforschung, 53, 5: 299-31

- Hughes A.S. 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. thesis, London, Imperial College of Science, Technology and Medicine: 313 str.
- Humar M. 2003. Biocidi za zaščito lesa. Ljubljana Gospodarska zbornica Slovenije
- Humar M. 2004. Zaščita lesa danes – jutri. Les, 56, 6: 184-188
- Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa. Les, 57, 3: 57-62
- Humar M., Pohleven F., Šentjurc M. 2003. Performance of Waterborne Cu(II) Octanoate/Ethanolamine/ Wood Preservatives. Holzforschung, 57, 2: 127-134
- Humar M. 2002. Interakcija bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in lesnimi glivami. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška Fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2002: 18 str.
- Jiang X., Ruddick J.N.R. 1999. A spectroscopic investigation of copper athylenediamine fixation in wood. The International Research Group on Wood Preservation, Document IRG/WP, 99-20160: 13 str.
- Jin L., Nicholas D.D., Schultz T.P. 1990. Dimensional stabilization and decay resistance of wood treated with brown-rotted lignin and copper sulfate. International Research Group for Wood Preservation. IRG/WP 90-3608: 12 str.
- Jecl B. 2005. Fiksacija pripravka na osnovi bakra, etanolamina, oktanojske kisline in bora v impregniranem lesu. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 29-35
- Karlo D. 2006. Fiksacija pripravkov na osnovi bakra in etanolamina v lesu pri različnih temperaturah. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 28 str.
- Kervina-Hamović Lj. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, BF - Oddelek za lesarstvo: 126 str
- Lewis R.J. 1992. Sax's dangerous properties of industrial materials. Vol. 1, Vol. 2, Vol. 3, 3rd edition. New York, Van Nostrand Reinhold: 4339 str.
- Liang C.Y., Bassett K.H., McGinnes E.A., Marchessault R.H. 1960. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. VII Thin wood sections. Tappi, 43, 13: 1017-1024
- Michell A.J. 1989. Second derivate FTIR spectra of woods. V: Wood and Cellulosic Chemistry. D.N.S. Hon (ur.), N. Shiraishi (ur.) New York, Marcel Dekker, Inc.: 3 – 395

- Michell A.J., Wetson A.J., Higgins H.G. 1965. An infrared spectroscopic study of delignification of *Eucalyptus regnans*. Tappi, 48, 6: 520 – 532
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European countries – summary of the answers to the questionnaire – the last correction in February 1998. Bruselj, COST E2: 2 str.
- Preston A. 2000. Wood preservation. Trends of today that will influence the industry tomorrow. Forest products journal, 50, 9: 12-19
- Petrič M., Kričej B., Humar M., Pavlič M., Tomažič M. 2004. Patination of cherry wood and spruce wood with ethanolamine and surface finishes. Surface coating international, Part B., 87: 149-156.
- Pellerin R.F., Ross r.j. 2002. nondestructive evaluation of wood. Madison, Forest products society: 210 str.
- Ruddick J.N.R., Xie C. 1995. Influence of the enhanced nitrogen in ammonical copper treated wood on decay by brown and white fungi. Material und Organismen, 29, 3, 93–104
- Richardson H.W. 1997. Handbook of cooper compounds and applications. New York, M. Dekker: 93-122
- Richardson B.A. 1993. Wood preservation. London, E & FN: 226 str
- Sarkanen K.V., Cheang H.M., Ericsson B. 1967. Species variation in lignins. I. Infrared spectra of Guaiacyl and Syringyl models. Tappi, 50, 6: 572-575
- SIST EN 113. 1996. Wood preservatives - Test method foe determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes - Determination of the toxic values: 31 str.
- Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. 1992. Fundamentals of Analytical Chemistry. Ford Worth, Saunders college publishing: 507 str.
- Thomas R.J., Kringstad K.P. 1971. The role of Hydrogen Bonding in Pit Aspiration. Holzfoschung, 25, 3: 143-152
- Walker J.C.F., Butterfiel B.G., Haris J.M., Langrish T.A.G., Uprichard J.M. 1993. Primary wood Processing; Principles and practice, London, Chapman & Hall: 121-151
- Wallis A.F.A. 1976. Reaction of lignin model compounds with ethanolamine. Cellulose chemistry and technology, 10: 345–355

Zhang J., Kamdem D.P. 2000. Interactions of copper-amine with southern pine. Retention and Migration. Wood and Fibre Science, 32, 4: 332-339

Zhang J., Kamdem D.P. 2000b. Interactions of copper-amine with southern pine. Retention and Migration. Wood and Fibre Science, 32, 4: 332-339

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju doc. dr. Mihi Humarju za zanimivo temo in nasvete v zvezi z diplomskim delom, recenzentu doc. dr. Bojan Bučarju ter delavcem na Katedri za mehanske in obdelovalne tehnologije, ki so kakorkoli pomagali pri mojem delu.

Prav tako se zahvaljujem tudi delavcem na Katedri za Patologijo in zaščito lesa in Laboratoriju za gozdno ekologijo na Gozdarskem inštitutu Slovenije za pomoč pri opravljanju kemijske analize izpirkov.

Posebej pa bi se rad zahvalil domačim za podporo in potrpežljivost v vseh letih študija.

