RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Polimērmateriālu institūts

Errj Sansonetti
Doktora studiju programmas "Ķīmijas tehnoloģijas" doktorants

AR NANOIZMĒRA DZELZS OKSĪDIEM UZLABOTA INOVATĪVA ALKĪDA EMULSIJAS KOMPOZĪCIJA TERMISKI MODIFICĒTAS KOKSNES AIZSARDZĪBAI ĀRA APSTĀKĻOS

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:

Dr. chem.
BRUNO ANDERSONS

asoc. profesors *Dr. sc. ing.*
JĀNIS KAJAKS

RTU Izdevniecība
Rīga 2021

Sansonetti, E. Ar nanoizmēra dzelzs oksīdiem uzlabota inovatīva alkīda emulsijas kompozīcija termiski modificētas koksnes aizsardzībai āra apstākļos. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2020. 36 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes "RTU P-01" 2020. gada 23. novembra lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/14.

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā laikā no 2012. līdz 2020. gadam šādu Valsts pētījumu programmas (VPP) un Eiropas reģionālas attīstības fonda (ERAF) projektu ietvaros:

- Eiropas Reģionālas attīstības fonda projekts "Inovatīvi koksnes un tās pārstrādes materiāli ar uzlabotām ekspluatācijas īpašībām" (2011.–2013. g.);
- Eiropas Reģionālas attīstības fonda projekts "Saplāksnis no termiski modificētiem finieriem ar uzlabotām ilgizturības īpašībām" (2014.–2015. g.);
- Valsts pētījumu programmas "Meža un zemes dzīļu resursu izpēte, ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (*ResProd*)" projekts Nr. 3 "Biomateriāli un bioprodukti no meža resursiem ar daudzpusīgu pielietojumu" (2014.–2017. g.);
- Eiropas Reģionālas attīstības fonda projekts "Koksne ar uzlabotām kalpošanas īpašībām, kombinējot termiskās modifikācijas un impregnēšanas apstrādi" (2017.–2020. g.).

https://doi.org/10.7250/9789934226045
ISBN 978-9934-22-603-8 (print)
ISBN 978-9934-22-604-5 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2021. gada 24. martā plkst 14 tiešsaistē. *https://rtucloud1.zoom.us/j/9352086644*.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Docents *Dr. chem.* Ingars Reinholds,
Latvijas Universitāte, Latvija

Vadošais pētnieks *Dr. habil. sc. ing.* Jānis Grabis,
Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Profesors *Dr. habil. ing. Piotr Czub*,
Krakovas Tehniskā universitāte, Polija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Errj Sansonetti …….

Datums: ……

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā. Tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 49 attēli, 13 tabulu, 10 pielikumu, kopā 101 lappuse, ieskaitot pielikumus. Literatūras sarakstā ir 197 nosaukumi.

PATEICĪBA

Izsaku pateicību saviem zinātniskajiem vadītājiem *Dr. chem.* Bruno Andersonam un *Dr. sc. ing.* Jānim Kajakam par atbalstu, padomiem un pacietību visos mana promocijas darba izstrādes posmos.

Esmu ļoti pateicīgs par Koksnes bionoārdīšanās un aizsardzības laboratorijas kolēģu palīdzību, it īpaši par *Dr. chem.* Ingeborgas Andersones un *Dr. sc. ing.* Daces Cīrules nozīmīgo un dāsno palīdzību darba organizācijā un par dalīšanos ar savām zināšanām šajā jomā, lai uzlabotu manus darba rezultātus.

Izsaku pateicību arī citiem Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūta (LVKĶI) kolēģiem par atbalstu, tehnisko palīdzību un pozitīvajiem vārdiem, ar kuriem viņi dalījās, lai es sasniegtu šo svarīgo mērķi.

Paldies LVKĶI par draudzīgas, labvēlīgas un atbalstošas vides nodrošināšanu un visiem nepieciešamajiem instrumentiem šī darba veikšanai!

Per aspera ad astra.

Errj Sansonetti

IZMANTOTIE APZĪMĒJUMI UN SAĪSINĀJUMI

A – alkīds
BGP – bīstami gaisa piesārņotāji
CIELab – International Commission on Illumination (*Commission internationale de l'éclairage*) krāsu modelis
DEab – krāsas izmaiņas (*CIELab* krāsu modelis)
DSK – diferenciālā skenējošā kalorimetrija
FTIR – Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija
GOS – gaistošie organiskie savienojumi
KL – kontaktleņķis
KLE – karsēta linsēklu eļļa
LE – linsēklu eļļa
LOAR – treknie alkīdu sveķi
LVKĶI – Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts
MOAR – vidēji treknie alkīdu sveķi
e/ū – emulsija eļļa ūdenī
RTU – Rīgas Tehniskā universitāte
SN – standartnovirze
SEM – skenējošais elektronu mikroskops
Š – šķīdinātājs
T_g – stiklošanās temperatūra
TM – termiskā modifikācija
TMK – termiski modificēta koksne
TS – taukskābes
UV – ultravioletais starojums
Ū – ūdens
VE – virsmas enerģija
VS – virsmas spraigums

SATURA RĀDĪTĀJS

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS 7
Tēmas aktualitāte 7
Pētījuma mērķis un uzdevumi 8
Darba zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti 9
Darba praktiska nozīme 9
Tēzes aizstāvēšanai 9
Darba struktūra un apjoms 9
Darba aprobācija un publikācijas 9
1. LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS 13
2. MATERIĀLI UN METODES 15
3. DARBA GALVENIE REZULTĀTI 16
3.1. Koksnes virsmas enerģija un hidrofobitāte 16
3.2. Pārklājuma kompozīcija uz ūdens bāzes termiski modificētai koksnei 18
3.2.1. Virsmas aktīvo vielu un to piemērotu koncentrāciju izvēle 18
3.2.2. Dažādu sikatīvu efektivitāte 19
3.2.3. Pārklājuma plēves stiklošanās temperatūra 21
3.3. Izstrādātās pārklājuma kompozīcijas novecošanās 22
3.3.1. Pārklātu termiski modificētu koksnes paraugu hidrofobitāte 22
3.3.2. Kontaktleņķis pirms un pēc mākslīgās novecināšanas 23
3.3.3. Kontaktleņķis pirms un pēc āra novecināšanas 25
3.4. Pārklātu TMK paraugu krāsas stabilitāte 26
3.4.1. Krāsas izmaiņas mākslīgās novecināšanās laikā 27
3.4.2. Krāsu izmaiņas āra novecināšanas laikā 29
SECINĀJUMI 34
LITERATŪRAS SARAKSTS 35

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Koksne ir gadsimtiem ilgi izmantota kā materiāls dažādās nozarēs un dažādiem mērķiem. Koksnei kā konstrukciju un dekoratīvam materiālam ir arī negatīva īpašība – zema noturība pret bionoārdīšanos.

Kopš kokapstrādes nozares attīstības ir izstrādātas vairākas metodes koksnes aizsardzībai. Mūsdienās saskaņā ar jaunākajiem ierobežojošajiem likumiem par biocīdu un citu toksisku savienojumu izmantošanu ļoti aktuāli ir koksnes apstrādes veidi un paņēmieni, kas neizmanto kaitīgas ķīmiskās vielas.

Viena no šīm metodēm ir koksnes termiskā modifikācija (TM), kas ir pievilcīga alternatīva metode koksnes aizsardzībai, pateicoties uzlabotajām materiāla īpašībām attiecībā uz izmēru stabilitāti, mitruma saturu un bionoturību.

Pēc TM koksnes ķīmiskā sastāva un koksnes virsmas struktūras izmaiņu rezultātā tā kļūst hidrofobāka. Augstāka hidrofobitāte korelē ar atšķirīgu termiski modificētas koksnes (TMK) samitrināšanos, salīdzinot ar nemodificētu koksni.

Neskatoties uz uzlabotajām īpašībām, arī TMK ir pakļauta degradācijai, ko izraisa UV starojums un ūdens, kas izraisa koksnes krāsas izmaiņas un citus bojājumus. Lai aizkavētu šādus procesus un pagarinātu koksnes kalpošanas laiku, pārklājumi joprojām ir nepieciešami un tiek plaši izmantoti, jo tie kavē ūdens iekļūšanu koksnē, aizsargājot koksnes virsmu, un UV absorberi aizsargā koksni no fotodegradācijas.

Ņemot vērā izmaiņas koksnē, ko izraisa TM, ir nepieciešams izstrādāt alternatīvus dabai draudzīgus krāsu sastāvus, kas īpaši paredzēti TMK aizsardzībai. Krāsu un pārklājumu rūpniecība ir orientēta aizstāt produktus, kuros izmanto gaistošos organiskos savienojumus (GOS), piemēram, videi kaitīgus ogļūdeņražus, ar zaļākām pieejām un videi draudzīgākām alternatīvām.

Tā rezultātā rūpniecisko pārklājumu izstrādātāji un lietotāji sastopas ar nopietnām problēmām, cenšoties apmierināt klientu prasības pēc rentablām, ilgtspējīgām krāsām un pārklājumiem, vienlaikus ievērojot arvien stingrākos noteikumus.

Runājot par ūdens bāzes krāsām, viens no ierobežojošiem faktoriem ir atšķirības veiktspējā, salīdzinot ar tradicionālām krāsām uz šķīdinātāja bāzes, un joprojām ir izaicinājums izstrādāt pārklājumus uz ūdens bāzes ar zemu GOS līmeni, ar līdzīgām vai labākām īpašībām nekā tradicionālām pārklājumu sistēmām.

Lai uzlabotu jauno uz ūdens bāzes izgatavoto krāsu sastāvu, kas īpaši izveidots TMK, jāņem vērā TM radītās atšķirīgās koksnes slapināšanas īpašības. Ir zināms, ka pēc koksnes TM samazinās hidroksilgrupu OH grupu pieejamība ūdens adsorbcijai, līdz ar to koksne kļūst hidrofobāka [1].

Koksnes slapināšanu ar pārklājumu var noteikt, mērot pārklājuma kontaktleņķi (KL) uz koksnes virsmas. Izkliedējošā pārklājuma piliena formu un KL ietekmē kapilārā iesūkšanās zem piliena vai tā priekšā. Kopumā ir laba korelācija starp KL un pārklājuma iesūkšanās pakāpi koksnē [2].

Ūdens bāzes emulsijas krāsas uzklāšanas laikā veidojas virsmas spraiguma (VS) gradients, kura iemesls ir koalescence, micellām atdaloties no ūdens pēc krāsas uzklāšanas uz koksnes virsmas. Šajā gadījumā kapilārās uzsūkšanas laikā pieaug pārklājuma viskozitāte [2]. Viskozitātes gradients kavē viendabīgu pārklājuma sadalījumu, un tādējādi tas var izraisīt:

1) nevienmērīgas plēves veidošanos uz koksnes virsmas (pārklājuma reoloģija);
2) samazinātu pārklājuma adhēziju, jo saistvielas mazāk iesūcas koksnē.

Viskozitātes izmaiņas var ietekmēt izveidojušās plēves īpašības. Jāņem vērā, ka, uzklājot uz TMK lakas vai krāsas, kas tradicionāli paredzētas nemodificētai koksnei, var būt atšķirīgi rezultāti. Noslēgumā jāsaka, ka ūdens bāzes krāsas ir zaļā alternatīva kompozīcijām uz šķīdinātāja bāzes un cita zaļā pieeja ir naftas izcelsmes monomēru aizstāšana ar atjaunojamiem resursiem. Lai uzlabotu noturību pret fotodegradāciju, krāsas kompozīcijā var izmantot ekonomiskākus UV absorbētājus – nanoizmēra dzelzs oksīdu daļiņas.

Pētījuma mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis

Promocijas darba mērķis ir parādīt, ka, aizstājot organisko šķīdinātāju ar ūdeni alkīda krāsās, var iegūt produktu ar līdzīgām vai labākām ekspluatācijas īpašībām pret vides faktoru iedarbību āra apstākļos specifiski TMK koksnei, uz koksnes virsmas neveidojot vizuāli redzamu biezu plēvi.

Šī alkīda krāsa ir emulsijas veidā. Lai pēc pārklājuma uzklāšanas un plēves žūšanas laikā izvairītos no saraušanās un iegūtu vienmērīgu un viendabīgu sveķu sadalījumu uz TMK virsmas, ir nepieciešams modificēt alkīda micellu agregātu sastāvu.

Daļu alkīdu sveķu nepieciešams aizstāt ar citu sastāvdaļu, kas var uzlabot koksnes virsmas slapināšanas spēju, ņemot vērā TMK virsmas augstāku hidrofobitāti un mazāku virsmas enerģijas (VE) polāro komponenti.

Piemērota sastāvdaļa jāmeklē starp atjaunojamiem resursiem, un tā var būt tīra linsēklu eļļa (LE) vai daļēji oksidēta karsēta linsēklu eļļa (KLE).

Promocijas darba uzdevumi

Darba uzdevumus var iedalīt vairākos apakšuzdevumos – vispirms noteikt alkīda emulsijas sastāvu un tās īpašības, pēc tam izpētīt pārklājuma efektivitāti ar novecināšanas testiem, lai iegūtu informāciju emulsijas parametru uzlabošanai:

1) izpētīt TM izraisītās VE izmaiņas un to sakarību ar koksnes slapināšanas spēju;
2) izpētīt mijiedarbību starp TMK un saistvielām (alkīdi, LE un KLE);
3) izstrādāt un optimizēt TMK plēvi neveidojošu ūdens bāzes alkīda emulsijas kompozīciju ar augstu aizsargājošo efektivitāti (biezums <5 μm);
4) izpētīt un salīdzināt izveidotās alkīda emulsijas un krāsas uz šķīdinātāja bāzes veiktspēju pārklātu TMK paraugu āra novecināšanas testos.

Darba zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti

Šajā darbā TMK slapināšanas spēja tika izpētīta un izskaidrota saistībā ar koksnes VE izmaiņām. Izstrādāta krāsa uz ūdens bāzes, kas speciāli piemērota TMK.

Pierādīts, ka šādu krāsu var iegūt bez organiskā šķīdinātāja, ko parasti pievieno arī kompozīcijās uz ūdens bāzes. Izstrādātā kompozīcijā GOS lietošana ir ļoti ierobežota vai izslēgta, padarot šo krāsu par videi draudzīgu produktu. Turklāt daļa no saistvielām aizstāta ar KLE, kas ir dabīgas izcelsmes izejviela, tādējādi atjaunojamo resursu izmantošana samazina no fosilā kurināmā resursiem iegūto sintētisko sveķu patēriņu.

Darba praktiska nozīme

Pētījums veikts, lai iegūtu krāsas kompozīciju speciāli TMK aizsardzībai. Visi iegūtie dati par koksnes īpašību izmaiņām TM rezultātā un novecināšanas procesa laikā ir svarīgi, lai optimizētu piemērotāko krāsas kompozīciju un izvēlētos piemērotākās funkcionālās piedevas koksnes noturības uzlabošanai pret noārdīšanos vides faktoru ietekmē.

Tēzes aizstāvēšanai

Izstrādātajai alkīda emulsijas kompozīcijai ir augsta TMK aizsardzības efektivitāte, to var salīdzināt ar tradicionālām krāsām uz šķīdinātāja bāzes un tās aizstāt. Krāsa uz koksnes virsmas neveido vizuāli redzamu biezu plēvi, un koksnes estētiskās īpašības tiek saglabātas arī āra apstākļos. Šim mērķim krāsas kompozīcija ir speciāli izstrādāta TMK un atšķiras no tradicionālām, nemodificētai koksnei paredzētām krāsām.

Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbā ir ievads un trīs nodaļas: “Literatūras apskats”, “Materiāli un metodes”, “Rezultāti un to izvērtējums”. Galvenie literatūras apskata temati ir koksnes noārdīšanos izraisošie faktori un iespējamie risinājumi koksnes aizsardzības un ilgtspējības uzlabošanai, it īpaši āra apstākļos.

Nodaļā “Rezultāti un to izvērtējums” parādīti rezultāti par TMK virsmas īpašībām, optimizētu alkīda emulsijas kompozīciju un īpašībām un tās efektivitāti pārklātu TMK paraugu mākslīgās un āra novecināšanas testos.

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā, tajā ir 49 attēli, 13 tabulu un 10 pielikumu, 197 literatūras avoti, kopā – 101 lappuse.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba rezultāti ir apspriesti un atspoguļoti 11 zinātniskajās publikācijās un 17 recenzētās starptautisko zinātnisko konferenču tēzēs. Ir reģistrēts viens Latvijas Republikas patents.

Zinātniskās publikācijas

1. **Sansonetti**, **E**., Cirule, D., Kuka, E., Andersone, I., Andersons, B. 2020, "Changes in ecological linseed oil paints during outdoor weathering of wood panels" *Key Engineering Materials*, *850*, 316–321.
2. **Sansonetti**, **E**., Cirule, D., Kuka, E., Andersone, I., Andersons, B. 2019, "Investigation of linseed oil based wood coatings: effect of artificial weathering" *Key Engineering Materials*, *800*, 223–227.
3. Meija-Feldmane, A., **Sansonetti, E**., Morozovs, A., Spulle, U. 2019, "Thermal modification as tool to increase hydrophobicity of veneers" *Engineering for Rural Development*, *18*, 1059–1064.
4. Andersons, B., Andersone, I., Zudrags, K., **Sansonetti**, **E**. 2018, "Impregnated and covered birch plywood performance during external exposure" *Wood Material Science & Engineering*, *13*(1), 21–27.
5. Grinins, J., Irbe, I., Andersons, B., Andersone, I., Meija-Feldmane, A., Janberga, A., Pavlovics, G., **Sansonetti**, **E**. 2016, "Thermo-hydro treated (THT) birch plywood with improved service properties" *International Wood Products Journal*, *7*(4), 181–187.
6. Grinins, J., Andersons, B., Irbe, I., Andersone, I., Meija-Feldmane, A., Janberga, A., Pavlovics, G., **Sansonetti**, **E**. 2016, "Thermo-hydro treated (THT) birch veneers for plywood production with improved properties" *Holzforschung*, *70*(8), 739–746.
7. **Sansonetti**, **E**., Andersons, B., Andersone, I. 2016, "Novel alkyd-linseed oil emulsion formulations for wood coatings" *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *111*(1), 012020.
8. Irbe, I., **Sansonetti**, **E**., Zudrags, K., Andersone, I., Andersons, B. 2016, "Fungal resistance of different plywood types during outdoor exposure" 27th International Conference on Wood Science and Technology, ICWST 2016: *Implementation of Wood Science in Woodworking Sector – Proceedings*, 89–97.
9. Narkevica, I., Reinis, A., Bugovecka, L., **Sansonetti**, **E**., Kroica, J., Ozolins J., 2016, "In vitro bioactivity and bacteriostasis effect of thermally treated and UV-light irradiated TiO_2 ceramics" *Key Engineering Materials*, *674*, 121–126.
10. Biziks, V., Andersons, B., **Sansonetti**, **E**., Andersone, I., Militz, H., Grinins, J. 2015, "One stage thermo-hydro treatment (THT) of hardwoods: an analysis of form stability after five soaking-drying cycles" *Holzforschung*, *69*(5), 563–571.
11. **Sansonetti**, **E**., Andersons, B., Biziks, V., Grinins, J., Chirkova, J. 2013, "Investigation of surface properties of hydrothermally modified soft deciduous wood" *International Wood Products Journal*, *4*(2), 122–127.

Konferenču tēzes

1. **Sansonetti**, **E**., Cirule, D., Andersons, B., Andersone, I., Kuka, E. 2019, "Changes in ecological linseed oil paints during outdoor weathering of wood panels" Materials Science and Applied Chemistry, Riga, Latvia, 24 October, 64.

2. Cirule, D., **Sansonetti**, **E**., Kuka, E., Andersone, I., Andersons, B. 2017, "Surface finishing for improvement of thermally modified wood resistance to discoloration, Building with bio-based materials: best practice and performance specification" Final COST Action FP1303 International Scientific Conference, Zagreb, Croatia, 6–7 September, Book of abstracts. Eds: Vjekoslav Živković and Dennis Jones, 28–29.
3. **Sansonetti**, **E**., Andersons, B., Andersone, I. 2016, "Formulation of an alkyd emulsion suitable as a wood paint" Proceedings of 12th Meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE), Riga, Latvia, 12–13 September, 87–93.
4. **Sansonetti**, **E**., Grinins, J., Andersons, B., Andersone, I. 2015, "Novel linseed oil-alkyd emulsion formulations for wood coatings" Proceedings of the 11th Meeting of the Northern European Network for Wood Sciences and Engineering (WSE), Poznan, Poland, 14–15 September, 118–124.
5. Grinins, J., Andersons, B., Irbe, I., Andersone, I., Meija-Feldmane, A., Janberga, A., Pavlovics, G., **Sansonetti**, **E**. 2015, "Thermo-hydro treated (THT) birch plywood with improved service properties" International Panel Products Symposium IPPS 2015, Llandudno, Wales, U.K., 7–9 October, 153–164.
6. **Sansonetti**, **E**., Andersons, B., Andersone, I. 2015, "Novel alkyd-linseed oil emulsion formulations for wood coatings" Scientific Conference of the Forest Sector "Knowledge based forest sector", Riga, Latvia, 5–6 November.
7. **Sansonetti**, **E**., Grinins, J., Andersons, B., Andersone, I. 2015, "Novel alkyd-linseed oil emulsion formulations for wood coatings" Baltic Polymer Symposium, Sigulda, Latvia, 16–18 September, 127.
8. Cirule, D., **Sansonetti**, **E**., Meija-Feldmane, A., Andersone, I., Andersons, B. 2014, "Coatings improving resistance of thermally modified wood to discoloration" 10th Coatings Science International 2014, COSI2014, Noordwijk, The Netherlands, 23–27 June, 97–100.
9. **Sansonetti**, **E**., Cirule, D., Grinins, J., Andersone, I., Andersons, B. 2014, "Efficiency of zinc oxide and pigments against UV degradation of hydrothermally treated wood samples" 7th European Conference on Wood Modification ECWM7, Lisbon LNEC, Portugal, 10–12 March 2014, 126–127.
10. **Sansonetti**, **E**., Cirule, D., Andersons, B., Andersone, I. 2013, "Effect of outdoor exposure on coated modified wood samples" Proceedings of the 9th Meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE), Hannover, Germany, 11–12 September, 197–201.
11. Grinins, J., Biziks, V., Andersons, B., Andersone, I., **Sansonetti**, **E**. 2013, "Effect of heat treatment on water related properties of hydrothermally modified hardwoods" Proceedings of the 9th Meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE), Hannover, Germany, 11–12 September, 136–141.

12. Berzina-Cimdina, L., Narkevica, I., Ozolins, J., Kleperis, J., **Sansonetti**, **E**. 2013, "Bulk and surface properties of nonstoichiometric TiO2-x ceramic" Proceedings of the 21st Annual International Conference on Composites or Nano Engineering (ICCE-21), Tenerife, Spain, 21–27 July, 1–2.
13. Andersons, B., Andersone, I., Irbe, I., Chirkova, J., Biziks, V., Grinins, J., **Sansonetti**, **E**. 2013, "New products from deciduous wood by one-stage hydrothermal modification" International Science Conference on Hardwood Processing (ISCHP2013), 2013, Florence, Italy, 7–9 October, 220–226.
14. **Sansonetti**, **E**., Cirule, D., Grinins, J., Andersone, I., Andersons, B. 2013, "Colour changes of hydrothermally modified coated wood after artificial and outdoor exposure" Joint focus workshop of COST Action FP1006 & FP0904, Rogla, Slovenia, 16–18 October, 261–267.
15. Chirkova, J., Andersone, I., **Sansonetti**, **E**., Grinins, J., Andersons, B. 2012, "Estimation of the wood surface energy by Hansen solubility parameters" 12th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp EWLP, Espoo, Finland, 27–30 August, 216–219.
16. Grinins, J., Biziks, V., Andersons, B., Andersone, I., **Sansonetti**, **E**. 2012, "Influence of the hydro-thermal treatment on chemical composition, physical and mechanical properties of ash-tree wood" "Hardwood Science and Technology", the 5th Conference on Hardwood Research and Utilisation in Europe 2012, Sopron, Hungary, 10–12 September, 241–250.
17. **Sansonetti**, **E**., Kapaca, E., Cirule, D. 2012, "Comparison and evaluation of several industrial and experimental coatings: effects of artificial weathering" Proceedings of 8th Meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering **(WSE),** Kaunas, Lithuania, 13–14 September, 35–41.

Patents

Sansonetti, E., Cīrule, D., Kuka, E., Andersons, B., Andersone, I., Patent of the Republic of Latvia P-18-66 "A protective coating for thermally treated wood". Application date: 13.07.2018.

1. LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS

Koksne, līdzīgi citiem bioloģiskiem materiāliem, ir jutīga pret izmaiņām un pārvērtībām struktūrā un sastāvā, kas izraisa tās noārdīšanos. Šie procesi notiek ātri, ja koksni pakļauj āra apstākļiem, un šajā gadījumā visas notiekošās izmaiņas tiek definētas kā "novecošanās". Šis ir plašu pētījumu objekts, jo ir nepieciešams izprast iesaistītos procesus un reakcijas, lai tos aizkavētu un palielinātu koksnes kā substrāta izturību un pagarinātu tās kalpošanas laiku. Var teikt, ka ir laba izpratne un zināšanas par novecošanos. Novecošanās faktori, kas izraisa koksnes virsmas izmaiņas, ir saules starojums (galvenokārt UV), mitrums (rasa, lietus, sniegs un mitrums), temperatūra un skābeklis. Ietekme uz koksni ir visu šo faktoru sinerģiskas kombinācijas rezultāts.

Ir atzīts, ka no visiem faktoriem kaitīgākais ārējās vides komponents ir saules starojums, kas iniciē dažādas ķīmiskas izmaiņas koksnes virsmā [3]. Saules starojuma UV daļa ir atzīta par galveno faktoru, kas vairāk nekā citi izraisa koksnes komponentu, īpaši lignīna, noārdīšanos un ir iemesls virknei fotoķīmisko reakciju koksnes virskārtā [4]. Jau sen ir labi zināms, ka koksnes novecošanās ir virsmas parādība, un ir veikti daudzi pētījumi, lai noteiktu koksnes noārdīšanās dziļumu, ko izraisa UV starojums [5]. Aprakstīti dažādi reakcijas produkti atkarībā no UV starojuma viļņa garuma. Ir ziņots, ka arī redzamās gaismas violetā daļa var izraisīt fotodegradāciju: tās viļņa garums ir lielāks, tāpēc tā var iekļūt dziļāk koksnes virsmā, padziļinot fotodegradāciju zem zonas, ko ietekmē UV starojums [5]. Koksnes aizsardzību var realizēt ar dažādām pieejām un metodēm. Aktuāla tendence ir videi draudzīgāki risinājumi, lai samazinātu piesārņojumu un mazāk izmantotu toksiskus savienojumus.

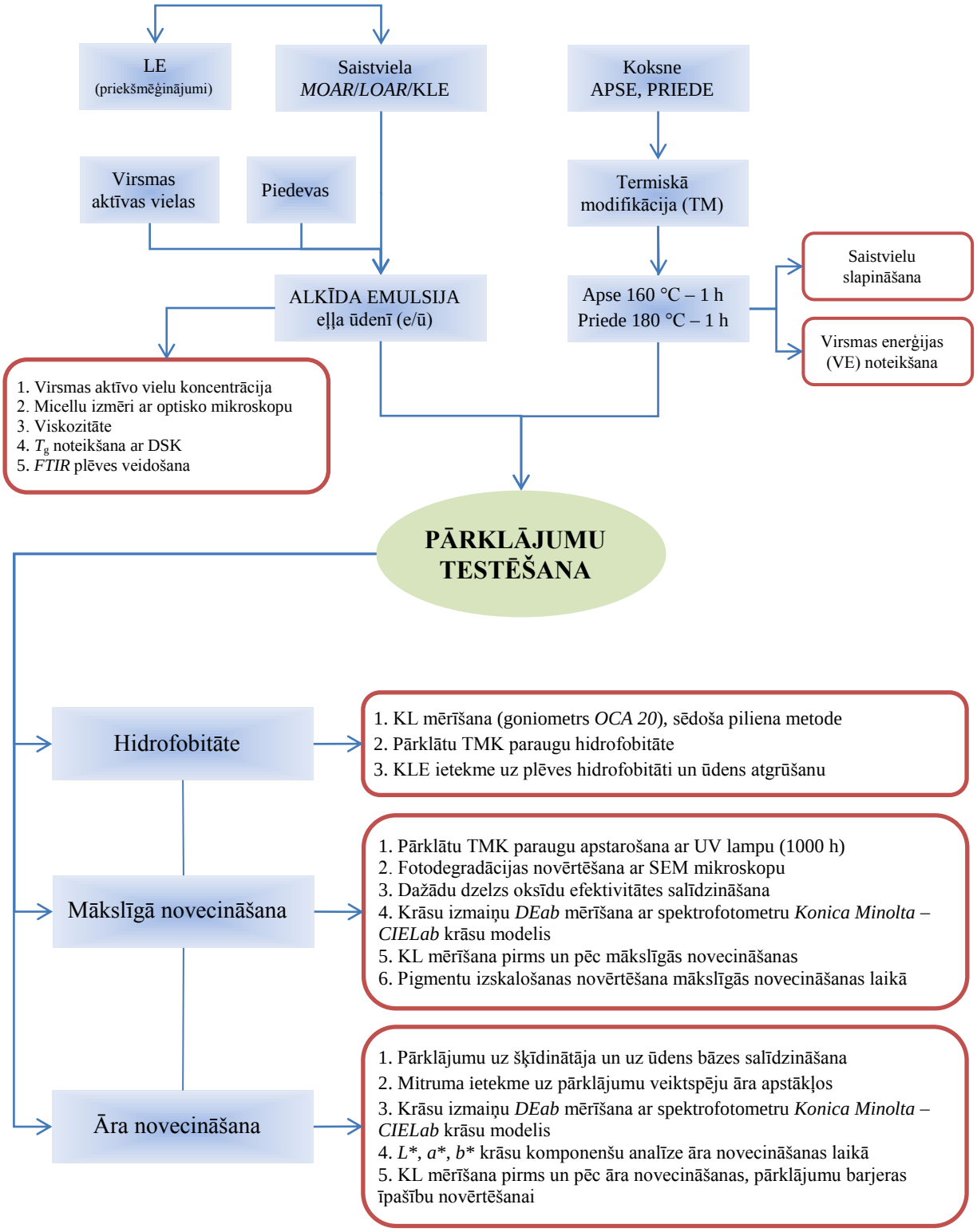
Koksnes termiskā modifikācija (TM) ir izraisījusi lielu interesi pēdējās divās desmitgadēs, kad radās nepieciešamība meklēt alternatīvas un ekoloģiskas metodes, lai uzlabotu koksnes aizsardzību, jo tika aizliegti līdz šim lietotie toksiskie preparāti un komponenti. TM uzlabo tādas koksnes īpašības kā izmēru stabilitāti, mitruma un bioloģisko izturību, taču pazemina tās mehāniskās īpašības [6], [7]. TM laikā atkarībā no procesa temperatūras un ilguma koksne kļūst vairāk vai mazāk tumša, padarot dažas gaišas krāsas koku sugas patērētājiem pievilcīgākas. TM ietekmē koksne kļūst hidrofobāka. Paaugstinātā hidrofobitāte korelē ar termiski modificētas koksnes (TMK) atšķirīgu samitrināšanos, to izraisa izmaiņas koksnes virsmas ķīmiskajā sastāvā un struktūrā [8]. Neskatoties uz uzlabotajām īpašībām, arī TMK, nonākot āra vidē, tiek pakļauta noārdīšanai [9], un joprojām ir nepieciešams izmantot krāsas, lai aizkavētu šos procesus un pagarinātu koksnes kalpošanas laiku. Pārklājumi joprojām tiek plaši izmantoti, jo tie kavē ūdens uzsūkšanu, aizsargājot koksnes virsmu, un UV absorbētāji aizsargā koksni, kas tiek lietota āra apstākļos, no fotodegradācijas. Tomēr, ņemot vērā bīstamību videi un cilvēku veselībai, jaunākie tiesību akti liek pārklājumos samazināt GOS un bīstamo gaisa piesārņotāju (BGP) saturu vai tos pilnībā izslēgt no sastāviem. Tā rezultātā rūpniecisko pārklājumu izstrādātāji un lietotāji saskaras ar ievērojamām problēmām, cenšoties reaģēt uz klientu prasībām pēc rentablām, augstas veiktspējas krāsām un pārklājumiem, vienlaikus izpildot arvien stingrākos ekoloģiskos noteikumus.

Alkīdu gadījumā pieejamās alternatīvas veido bagātīgs kompozītu ar lielu sauso atlikumu un ūdens bāzes kompozīciju klāsts. Attiecībā uz ūdens bāzes produktiem neapšaubāmi priekšrocība no vides un citu drošības aspektu viedokļa ir organisko šķīdinātāju aizstāšana ar ūdeni, un tā ir bijusi galvenā tendence pēdējās desmitgadēs, lai arī attiecībā uz veiktspēju, salīdzinot ar šķīdinātāju bāzes sastāviem, ir dažas nepilnības, kas ir jānovērš. Krāsas funkcija ir nodrošināt fizisku aizsardzību pret noārdīšanos un saglabāt estētisko izskatu. Šo aizsardzības jeb barjeras īpašību novērtēšanai ir liela nozīme, lai uzlabotu un izstrādātu vēl labākus risinājumus pārklājuma tehnoloģijā. Pārklājuma veidu un tā funkcijas izvēlas atbilstoši substrāta īpašībām. Tā saucamo "plēves veidotāju" vai "saistvielu" funkcija ir sasaistīt jeb salīmēt citas kompozīcijas sastāvdaļas. Ja substrāts ir koksne, tie ir organiski materiāli, kas var būt dabiskas izcelsmes (piemēram, linsēklu eļļa), modificēti dabiskie materiāli (piemēram, nitroceluloze) vai pilnībā sintētiskie materiāli (piemēram, akrili, poliuretāni). Joprojām plaši izplatīta ir alkīdu izmantošana, pateicoties to labajām īpašībām, piemēram, stiprībai, elastībai, spīduma saglabāšanai un labai termiskai stabilitātei, un tie veido apmēram 70 % saistvielu, ko mūsdienās izmanto virsmas pārklājumos [10].

Alkīdi ir sveķi ar daudzveidīgām īpašībām, pateicoties alkīda pamatķēdei pievienotajām garajām oglekļa ķēdēm, kas maina poliestera sveķu mehāniskās īpašības, nodrošina šķīdību īpašos šķīdinātājos, un arī spēju veidot šķērssaites autooksidācijas rezultātā ar dabīgām žūstošām eļļām. Tos var arī ražot, izmantojot taukskābes (TS), kas iegūtas no atjaunojamiem resursiem, kas padara tos par "zaļākiem" sveķiem.

Aizsardzība pret ultravioleto starojumu ir nepieciešama koksnei, ko izmanto āra vidē, un šo funkciju veic īpašas piedevas – UV absorbētāji. Pie tiem var pieskaitīt arī pigmentus, kuru funkcija krāsās ir dot pamatnei krāsu un necaurredzamību. Ir organiskie pigmenti, kas ir dārgāki, taču galvenokārt tiek izmantoti neorganiskie pigmenti, kas pievienoti sasmalcināta smalka pulvera veidā. To daļiņu izmēri ir mērāmi mikrometru diapazonā, taču nesen ir sākta arī jaunas paaudzes nanoizmēra jeb caurspīdīgu pigmentu ražošana. Šo pigmenta daļiņu lielums ir mazāks par redzamās gaismas viļņa garumu, un tas padara tās caurspīdīgas. Nanoizmēra daļiņām ir lielāka īpatnējā virsma nekā tradicionālajiem pigmentiem, kas tām piešķir atšķirīgas un jaunas īpašības. Papildus estētiskajām funkcijām dažus no šiem metāla oksīdiem var izmantot arī koksnes aizsardzībā pret fotodegradāciju, jo tie ir labi UV absorbētāji, kas pārvērš siltumā uz pamatnes virsmas nonākošo UV starojuma enerģiju [11]. Koksnes tradicionālās krāsās tiek izmantoti cinka (ZnO) un titāna (TiO_2) oksīdi, kas ir balti, un vairāki dzelzs oksīdi, piemēram, dzelzs (III) oksīds, dzelzs (III) oksīda hidrāts un magnetīts. Dzelzs oksīdi absorbē arī daļu no redzamās gaismas, kas izskaidro to, kāpēc tie ir dažādos toņos, sākot no dzeltenas līdz sarkanai, brūnai un melnai. Ir pētījumi, kas apstiprina dzelzs oksīdu kā UV absorbētāju efektivitāti [12]. Tie ir nepieciešami, lai uzlabotu caurspīdīgu pārklājumu sistēmu darbību, kas nenodrošina pietiekamu aizsardzību pret koksnes krāsas izmaiņām. Neorganisko UV absorbētāju priekšrocības ir to stabilitāte pret UV starojumu un lētākas izmaksas, kas padara dzelzs oksīda pigmentus par labu izvēli krāsas veiktspējas uzlabošanai.

2. MATERIĀLI UN METODES



3. DARBA GALVENIE REZULTĀTI

3.1. Koksnes virsmas enerģija un hidrofobitāte

Viena no TM ietekmētās koksnes ķīmiski fizikālajām īpašībām ir atšķirīga koksnes saslapināšanās spēja: TM laikā notiekošo strukturālo un ķīmisko izmaiņu dēļ koksne kļūst hidrofobāka. Parametrs, kas cieši saistīts ar mitrināšanas spēju, ir VE, un, kā jau norādīts citās publikācijās [13], tas var sniegt informāciju par koksnes slapināšanās īpašībām pēc TM. Lai noteiktu abu koku sugu – apses (*Populus tremula*) un priedes (*Pinus sylvestris* L.) – VE, izmantoti nemodificēti un TMK paraugi, kas modificēti dažādās temperatūrās. Kontaktleņķa (KL) mērījumi tika veikti, par izmēģinājumu šķidrumiem izmantojot ūdeni, glicerīnu un formamīdu. Ar trīs izmēģinājumu šķidrumiem iegūtās KL vērtības redzamas 3.1. un 3.2. tabulā.

3.1. tabula

Kontaktleņķis (°) nemodificētai un termiski modificētai apsei ar standartnovirzi (SN)

APSE	NEMODIFIC.	160 °C	170 °C	180 °C
Ūdens	62,1 ± 10,7	81,2 ± 5,2	85,1 ± 4,4	99,0 ± 3,9
Glicerīns	59,6 ± 6,0	76,1 ± 3,4	79,1 ± 3,9	79,5 ± 3,3
Formamīds	36,7 ± 8,2	55,4 ± 5,0	64,1 ± 5,4	63,5 ± 2,8

3.2. tabula

Kontaktleņķis (°) nemodificētai un termiski modificētai priedei ar standartnovirzi (SN)

PRIEDE	NEMODIFIC.	160 °C	170 °C	180 °C
Ūdens	88,9 ± 0,8	91,9 ± 6,6	98,3 ± 7,0	108,2 ± 4,0
Glicerīns	80,2 ± 1,9	84,5 ± 1,5	90,4 ± 3,7	97,4 ± 1,2
Formamīds	49,1 ± 4,0	62,7 ± 5,1	58,3 ± 3,1	55,3 ± 2,7

Ūdens KL palielinās, palielinoties TM temperatūrai, apliecinot, ka koksne kļūst hidrofobāka. Formamīdam ir vismazākais KL. Rezultāti parāda KL pieaugumu līdz ar TM temperatūru; vienīgais izņēmums ir formamīda un priedes koksnes paraugi: pārejot no TM temperatūras 160 °C līdz 180 °C, KL samazinās. Viens izskaidrojums ir palielināta koksnes porainība pēc TM un zemais formamīda VS, kā dēļ tas tiek ātri uzsūkts. Cits izskaidrojums ir koksnes pH pazeminināšanās, ko izraisa hemiceluložu noārdīšanās TM laikā, ko priedes koksnei novēroja pēc TM [14]. Iegūtās KL vērtības izmanto, lai priedes un apses koksnei aprēķinātu VE pirms un pēc TM izvēlētajā temperatūrā 160 °C, 170 °C un 180 °C. Ir vairākas metodes VE aprēķināšanai, kas atšķiras pēc matemātiskās pieejas un informācijas, ko var iegūt. Šajā darbā izmantota *Wu* metode, ar kuras palīdzību var izmērīt VE polāros un dispersos komponentus [15]. Nepieciešami vismaz divi testa šķidrumi ar zināmiem polāriem

(P) un dispersajiem (D) komponentiem; viena šķidruma polārajam komponentam jābūt lielākam par nulli. Lai aprēķinātu VE, izmanto šādu vienādojumu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^D\gamma_l^D}{\gamma_s^D + \gamma_l^D} - \frac{4\gamma_s^P\gamma_l^P}{\gamma_s^P + \gamma_l^P}, \quad (3.1.)$$

kur γ_{sl} – starpfāzu enerģija starp substrātu un šķidrumu; γ_s – substrāta VE; γ_l – šķidruma VE; γ^D – VE dispersais komponents; γ^P – VE polārais komponents.

VE mērījumu rezultāti apsei un priedei redzami 3.3. un 3.4. tabulā.

3.3. tabula

Apses virsmas enerģija pirms un pēc termiskās modifikācijas

Paraugs	**$\gamma = \gamma^D + \gamma^P$, mN/m**	**γ^D, mN/m**	**γ^P, mN/m**
Neapstrād.	44,37	24,29	20,08
160 °C	34,11	23,23	10,88
170 °C	30,43	19,70	10,73
180 °C	40,11	38,82	1,29

3.4. tabula

Priedes virsmas enerģija pirms un pēc termiskās modifikācijas

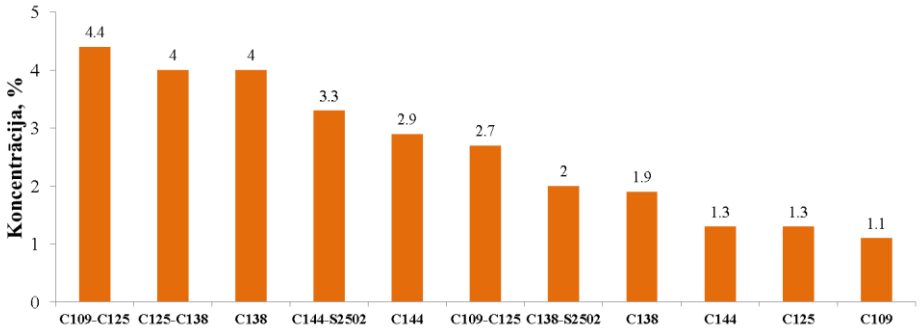
Paraugs	**$\gamma = \gamma^D + \gamma^P$, mN/m**	**γ^D, mN/m**	**γ^P, mN/m**
Neapstrād.	33,01	24,80	8,22
160 °C	28,13	19,60	8,53
170 °C	28,62	23,68	4,93
180 °C	31,55	30,91	0,64

Rezultāti ir atšķirīgi, taču abu koka sugu koksnei kopējā tendence ir VE polārā komponenta γ^P samazināšanās. VE galvenā sastāvdaļa vienmēr ir dispersais komponents, un tā proporcija palielinās, pieaugot TM temperatūrai. Abām koksnēm pēc TM 160 °C un 170 °C temperatūrā VE dispersais komponents tikai nedaudz mainās, taču polārā komponenta γ^P līmenis apsei ir gandrīz uz pusi mazāks par sākotnējo vērtību. VE pēc TM 180 °C temperatūrā ir nedaudz samazinājusies. Šajā temperatūrā ir iegūta koksne ar vislielāko hidrofobitāti; polārais komponents ir samazinājies par 93,6 % apsei un par 92,2 % priedei. Lielo γ^P pazeminināšanos 180 °C temperatūrā kompensē dispersā komponenta γ^D palielināšanās par 59,8 % apsei un par 24,6 % priedei. Noslēgumā jāatzīmē, ka TM kopumā maina koksnes virsmas īpašības un ietekmē koksnes slapināšanās īpašības un VE. VE polārā komponenta samazināšanos var uzskatīt par pierādījumu koksnes saslapināšanās samazinājumam un attiecīgi hidrofobitātes pieaugumam pēc TM.

3.2. Pārklājuma kompozīcija uz ūdens bāzes termiski modificētai koksnei

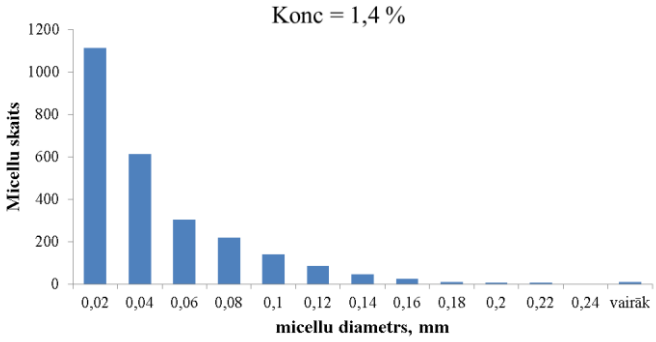
3.2.1. Virsmas aktīvo vielu un to piemērotu koncentrāciju izvēle

Emulģēšanai ir pārbaudīti vairāki virsmas aktīvo vielu veidi. Rezultāti ir atšķirīgi. Ar *Dynol* un *Surfynol* sēriju virsmas aktīvajām vielām alkīda sveķus un KLE emulģēt nevar, tie nešķīst ūdenī un fāzes ātri atdalās. Mēģinājumi ar *Carbowet* virsmas aktīvo vielu sēriju deva baltas viendabīgas emulsijas. Virsmas aktīvo vielu koncentrācijas emulģēšanas testos redzamas 3.1. attēlā. Virsmas aktīvās vielas, kas izvēlētas, lai emulģētu alkīdus un KLE galīgajā krāsas kompozīcijā, ir vienādos daudzumos *Carbowet 125* un *Carbowet 144*, jo tām ir garākas ķēdes un tās var veicināt labāku stabilitāti, dodot emulsijai eļļa-ūdenī biezāku slāni saskarnē.

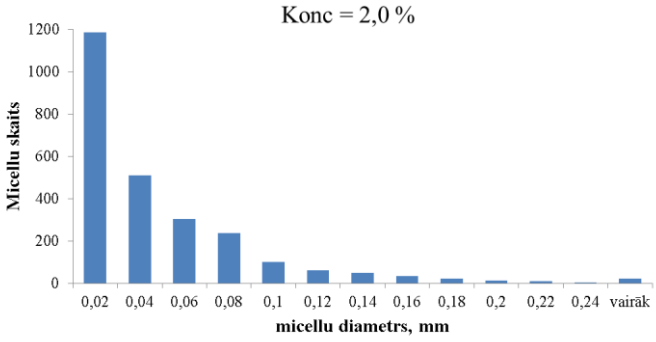


3.1. att. Alkīdu un KLE emulģēšanas testi ar vairākām virsmas aktīvajām vielām un to koncentrācijām, *C – Carbowet*; *S – Surfynol*.

Micellu izmēru noteikšanai tika iegūtas divas emulsijas, kas saturēja tikai ūdeni, alkīdus, KLE un abas izvēlētās virsmas aktīvās vielas ar koncentrāciju 1,4 % un 2,0 %. Tika iegūtas divas baltas un viendabīgas emulsijas, kas apliecināja, ka micellām ir mikrometru izmēri. Rezultāti redzami 3.2. un 3.3. attēlā. Mazākais micellu diametrs, kas izmērīts ar optiskā mikroskopa programmatūru, ir 7 µm, lielākā daļa micellu ir grupa ar diametru līdz 20 µm pie abām virsmas aktīvo vielu koncentrācijām, un tā ir gandrīz puse no visām izmērītajām micellām. Abām koncentrācijām sadalījums ir ļoti līdzīgs, un pirmajām divām micellu grupām ar diametru līdz 40 µm ir praktiski vienāds micellu skaits. Abām koncentrācijām – 1,4 % un 2,0 % – tās ir attiecīgi 67 % un 66 % no kopējā micellu skaita.



3.2. att. Micellu izmēru sadalījums emulsijai ar 1,4 % virsmas aktīvo vielu koncentrāciju.

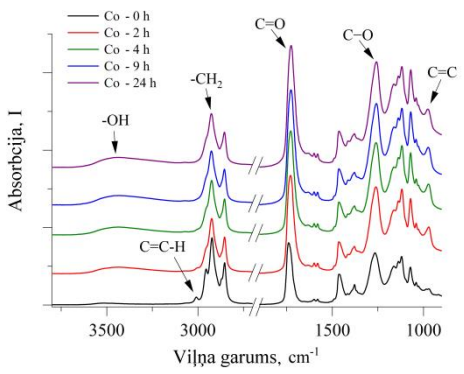


3.3. att. Micellu izmēru sadalījums emulsijai ar 2,0 % virsmas aktīvo vielu koncentrāciju.

Noslēgumā jāteic, ka abas virsmas aktīvo vielu koncentrācijas dod emulsijas ar līdzīga izmēra micellām. Virsmas aktīvās vielas vēlams izmantot mazākā koncentrācijā, lai izvairītos no negatīvām īpašībām, piemēram, putu veidošanās, un lai tām būtu mazāka ietekme uz plēves galīgajām īpašībām.

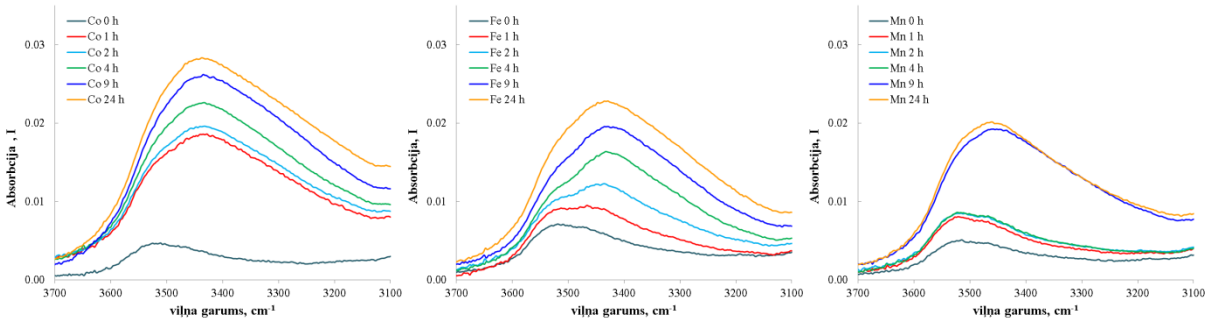
3.2.2. Dažādu sikatīvu efektivitāte

Kobalts ir visizplatītākais primārais sikatīvs, taču, ņemot vērā pieaugošās bažas par kobalta sāļu toksicitāti, ir ļoti pieprasītas alternatīvas sikatīviem uz kobalta bāzes [16]. Potenciālie primārie metālu sikatīvi, kas var aizstāt kobaltu, ir mazāk toksiskie mangāns, dzelzs vai vanādijs. Pieejamo trīs sikatīvu katalītiskā aktivitāte plēves veidošanās procesā tika novērota, izmantojot *FTIR* spektroskopiju. Dažādi kobalta sikatīva spektri 24 stundu laikā redzami 3.4. attēlā. *Dry 0615 Aqua* (mangāna) un *Borchi Oxy Coat 1101* (dzelzs kompleksam) ir līdzīgi spektri. Tie atšķiras tikai raksturīgo joslu apgabalā, ko var uzskatīt par norādi uz dažādu autooksidācijas ātrumu plēvītes veidošanās laikā. Galvenās izmaiņas ir saistītas ar dubultsaitēm, piemēram, specifiskiem maksimumiem pie 3007 cm^{-1} un 970 cm^{-1}. Joslas maksimums grafika labajā pusē pie 970 cm^{-1} norāda, ka notiek alkīda molekulu šķērssaistīšanās reakcijas: veidojas tīkls un palielinās viskozitāte; josla faktiski veidojas, kad konjugētās dubultsaites pārvēršas par izolētām dubultsaitēm, kas liecina par šķērssaistīšanās progresu. Šīs absorbcijas joslas laukums palielinās katram pārbaudītajam sikatīvam. Vienlaikus izzūd josla pie 3007 cm^{-1}; šī ir izolēto *cis* dubultsaišu josla, kas ir linolskābē, un to, visticamāk, dod ar alkīda sveķiem piejauktā KLE.



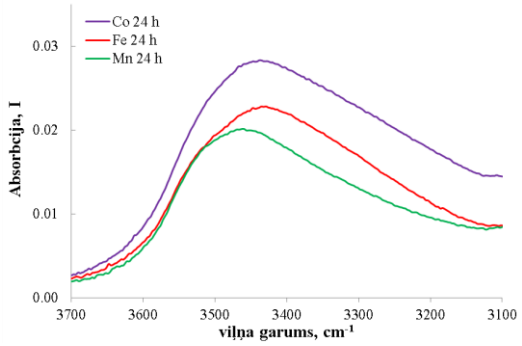
3.4. att. Alkīda un KLE *FTIR* spektri kobalta sikatīvam pēc dažādiem laikiem žūšanas procesā.

Atšķirīgo autooksidācijas ātrumu var attiecināt arī uz dažādiem indukcijas laikiem, kas mainās atkarībā no izmantotā sikatīva tipa. Indukcijas laikā notiek šķīdinātāja iztvaikošana un skābekļa absorbcija: tas ir sākotnējais plēves veidošanās posms. Šajā posmā maksimums pie 3007 cm^{-1} joprojām paliek nemainīgs. Eksperimentā paraugiem ar kobalta sikatīvu indukcijas laiks ir apmēram viena stunda, *Borchi Oxy Coat 1101* un *Dry 0615 Aqua* – attiecīgi četras un sešas stundas. Indukcijas laiku atšķirība, kas balstīta uz šī maksimuma novērošanu, nav vienīgais pieejamais pierādījums; faktiski empīriski var novērot, ka plēves veidošanās uz stikla paliktņa notiek tieši katra sikatīva indukcijas laikā. Šādi atšķirīgi indukcijas laiki apstiprina kobalta sikatīva augstāku katalītisko aktivitāti.



3.5. att. *FTIR* spektru izmaiņas pie 3450 cm^{-1} 24 stundu laikā alkīda un KLE plēvēm ar kobaltu (Co), dzelzi (Fe) un mangānu (Mn) saturošiem sikatīviem.

Platā josla pie ~3450 cm^{-1} veidojas no ūdeņraža saišu svārstību frekvencēm -OH grupā. Tas var liecināt par nelielu daudzumu polimēru matricā palikušu neizreaģējušu -OH grupu [17], taču, visticamāk, hidroksilgrupas rodas no reakcijas ar skābekli un hidroperoksīdu veidošanās, kas sadalās alkoksi- un hidroksilradikāļos [18]. 3.6. attēlā redzama -OH grupu veidošanās trīs sikatīviem. Ir redzams, ka kobalta sikatīvam joslas laukums ir lielāks, un pēc vienas stundas (sarkanā līnija) joslas laukums ir palielinājies daudz ātrāk nekā pārējiem diviem sikatīviem. Pēc 24 stundām kobalta sikatīva joslas absorbcijas vērtība ir aptuveni 0,03, savukārt pārējiem diviem sikatīviem tās vērtība nedaudz pārsniedz 0,02. Tas arī apstiprina augstāku kobalta sikatīva efektivitāti (3.6. att.).



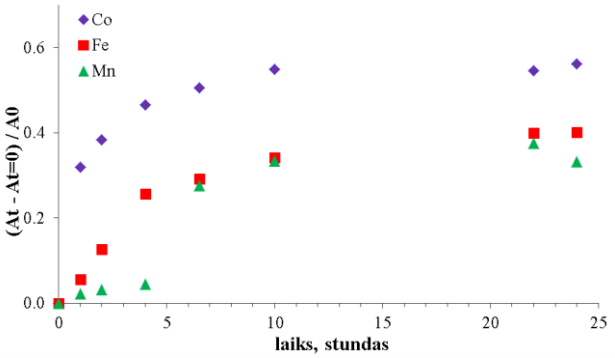
3.6. att. Triju sikatīvu -OH grupas maksimumu laukuma salīdzinājums pēc 24 stundām.

3.7. attēlā redzams trīs sikatīvu -OH grupu monitorings hidroperoksīdu veidošanās laikā attiecībā pret -OH grupas sākotnējo vērtību atbilstoši šādai izteiksmei:

$$\frac{A_t - A_{t=0}}{A_0}, \tag{3.2.}$$

kur A_t ir -OH grupu laukums pret laiku (josla pie 3450 cm^{-1}); $A_{t=0}$ ir -OH grupu laukuma sākotnējā vērtība (josla pie 3450 cm^{-1}); A_0 ir normalizēta josla (josla pie 1275 cm^{-1}).

Maksimums pie 1275 cm^{-1} ir estera maksimums (-COOR svārstības). Ir jāņem vērā sākotnējā vērtība A_0, jo sacietēšanas procesa sākumā jau ir -OH grupas, piemēram, sikatīvs *Oxy Coat 1101* ir atšķaidīts ūdenī. Arī šajā gadījumā apstiprinās, ka visintensīvāko hidroperoksīdu veidošanos novēro kobalta sikatīva klātbūtnē; autooksidācijas sākotnējais posms ir ļoti ātrs, savukārt pārējiem diviem sikatīviem aktivizēšanai nepieciešams ilgāks laiks. Kad augstākā katalītiskā aktivitāte ir sasniegta, hidroperoksīdu daudzums kļūst nemainīgs un -OH koncentrācija nemainās.



3.7. att. Trīs sikatīvu -OH grupu monitorings sveķu autooksidācijas laikā.

3.2.3. Pārklājuma plēves stiklošanās temperatūra

Šajā eksperimentā tika izmērīta stiklošanās temperatūra (T_g) alkīda plēvēm ar KLE un bez tās. Plastifikatora pievienošanai sveķiem ir pozitīva ietekme: tas var dot plēvi ar paaugstinātu termisko stabilitāti, plastificējošu efektu, savietojamību un elastību, kā arī var samazināt to T_g, kam ir arī pozitīva ietekme uz plēves īpašībām. T_g amorfiem polimēriem nav noteikta temperatūra, bet gan temperatūru intervāls, un ir vairākas iespējas novērtēt stiklošanos.

Rezultāti ir redzami 3.5. tabulā, un tie salīdzina trīs paraugus no abiem plēvju veidiem.

No stiklošanās līknēm interesējošā temperatūras intervālā var ekstrapolēt vairākus punktus, izmantojot dažādas metodes, un katrs no šiem punktiem atbilst T_g.

KLE pievienošana T_g vērtību samazina, kas bija gaidītais efekts. Tas attiecas uz viduspunkta un DIN viduspunkta vērtībām, savukārt lēciena punktiem rezultāti ir atšķirīgi un notiek pretējā virzienā. DIN viduspunkts un viduspunkts ir praktiski vienādas vērtības, jo sildīšanas ātrums DSK laikā bija zemāks par dzesēšanas ātrumu.

Parasti tiek apgalvots, ka viduspunkta temperatūru visbiežāk identificē kā T_g, tāpēc rezultāti atbilst literatūras avotiem un apstiprina KLE plastificējošo iedarbību uz alkīda sveķiem [19].

3.5. tabula

T_g vērtība ar dažādām iegūšanas metodēm alkīda plēvēm ar un bez KLE pievienošanas

Metode	DIN viduspunkts*		Lēciena punkts**		Viduspunkts***	
Saistviela	Alkīds	Alkīds + KLE	Alkīds	Alkīds + KLE	Alkīds	Alkīds + KLE
T_{g1}, °C	–12,48	–13,75	–14,94	–9,02	–12,47	–13,95
T_{g2}, °C	–10,56	–12,38	–6,19	–10,61	–10,39	–11,80
T_{g3}, °C	–5,91	–8,64	–11,36	2,73	–7,57	–8,70

* DIN viduspunkts – termiskās līknes punkts, kas atbilst 1⁄2 siltuma plūsmas starpībai starp ekstrapolēto sākumu un ekstrapolēto galu.

** Lēciena punkts – termiskās līknes punkts, kas atbilst sākotnējās termiskās līknes pirmā atvasinājuma (attiecībā pret laiku) virsotnei. Šis punkts atbilst sākotnējās siltuma līknes lūzuma punktam.

*** Viduspunkts – punkts uz termālās līknes pieskares, kas atbilst 1⁄2 siltuma plūsmas starpībai starp ekstrapolēto sākuma un ekstrapolēto galu.

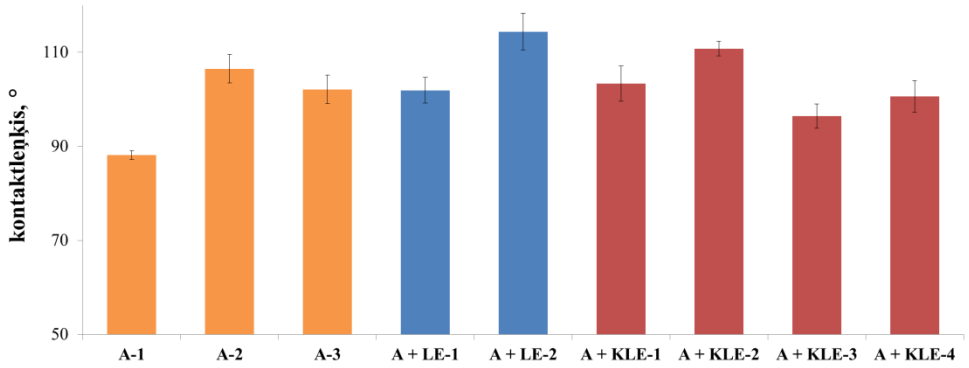
3.3. Izstrādātās pārklājuma kompozīcijas novecošanās

3.3.1. Pārklātu termiski modificētu koksnes paraugu hidrofobitāte

Lai novērtētu hidrofobitāti ar alkīda sveķu un alkīda/LE vai alkīda/KLE emulsiju pārklātai TMK, veikti KL mērījumi. Izmantotā koksne ir apse, kas modificēta 160 °C temperatūrā. Alkīda sveķu / LE un alkīda sveķu / KLE attiecība emulsijās ir 4:1.

Rezultāti redzami 3.8. attēlā. Izņemot pirmo rezultātu, kas tomēr ir ļoti tuvu 90°, visas pārbaudītās emulsijas nodrošina hidrofobu koksnes virsmu.

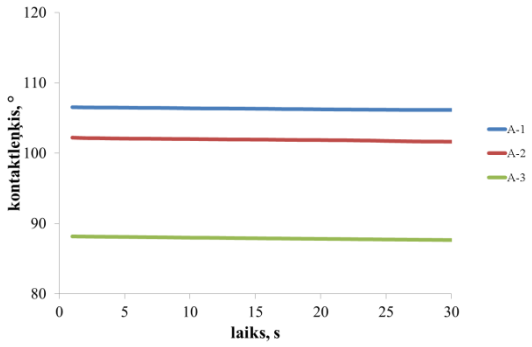
Vidēji koksnes virsmas KL ir augstāks LE un KLE klātbūtnē, kas apstiprina alkīda sveķu daļējas aizstāšanas pozitīvo efektu. SN atšķirības rada nelielais izmantotais pārklājuma daudzums un koksnes morfoloģija.



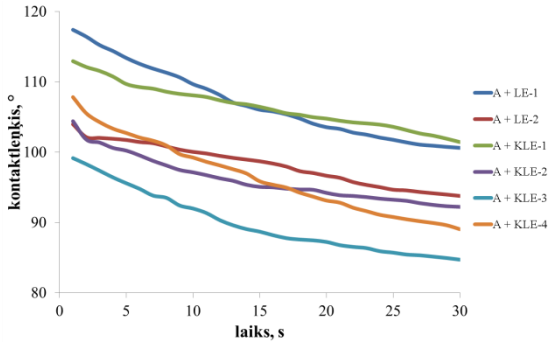
3.8. att. Kontaktleņķis termiski modificētas apses koksnes paraugiem, pārklātiem ar alkīdu (A) vai alkīdu un linsēklu eļļu (LE) / karsētu linsēklu eļļu (KLE) saturošām emulsijām.

Žūšanas laikā LE un KLE var migrēt uz plēves augšējo slāni un darboties kā virsmas aktīvie polimēri, kā tas jau ir novērots citā darbā [20]. To var redzēt 3.9. un 3.10. attēlā. LE un KLE klātbūtnē tiem pašiem paraugiem, kas parādīti 3.8. attēlā, KL samazinās 30 sekunžu

laikā, jo ogļūdeņražu makromolekulu astes samazina ūdens VS un palielina virsmas slapināšanas spēju. Plēvei, kas kā saistvielu satur tikai alkīdus, KL 30 sekundēs nemainās.



3.9. att. Kontaktleņķa līknes ar alkīda sveķus (A) saturošam emulsijām pārklātiem termiski modificētas koksnes paraugiem.



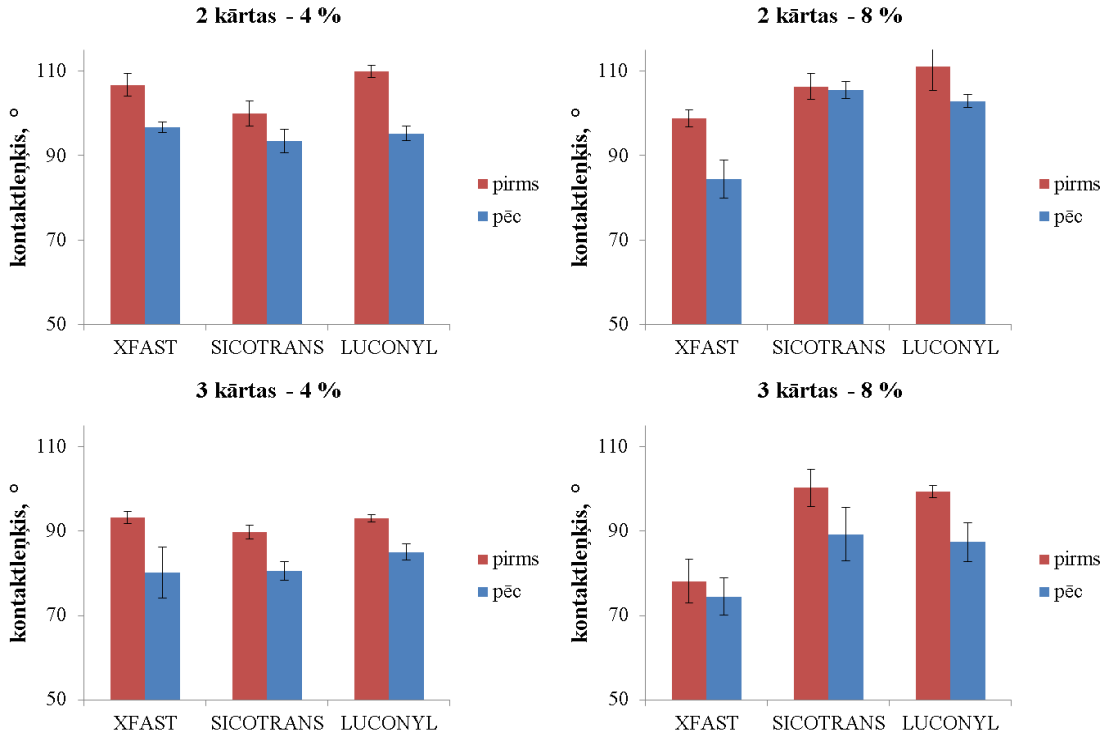
3.10. att. Kontaktleņķa līknes ar alkīda sveķus (A) un linsēklu eļļu (LE) / karsētu linsēklu eļļu (KLE) saturošām emulsijām pārklātiem termiski modificētas koksnes paraugiem.

Var secināt, ka LE un KLE klātbūtnē žūšana notiek lēnāk, un to daļēju migrāciju uz plēves augšējo slāni var uzskatīt par iespējamu, ņemot vērā dažādās slapināšanās līknes, kas iegūtas KL mērījumos. LE vai KLE klātbūtne negatīvi neietekmē pārklājuma hidrofobitāti, kas saglabājas augsta arī to klātbūtnē, un tos var pievienot galīgajā kompozīcijā.

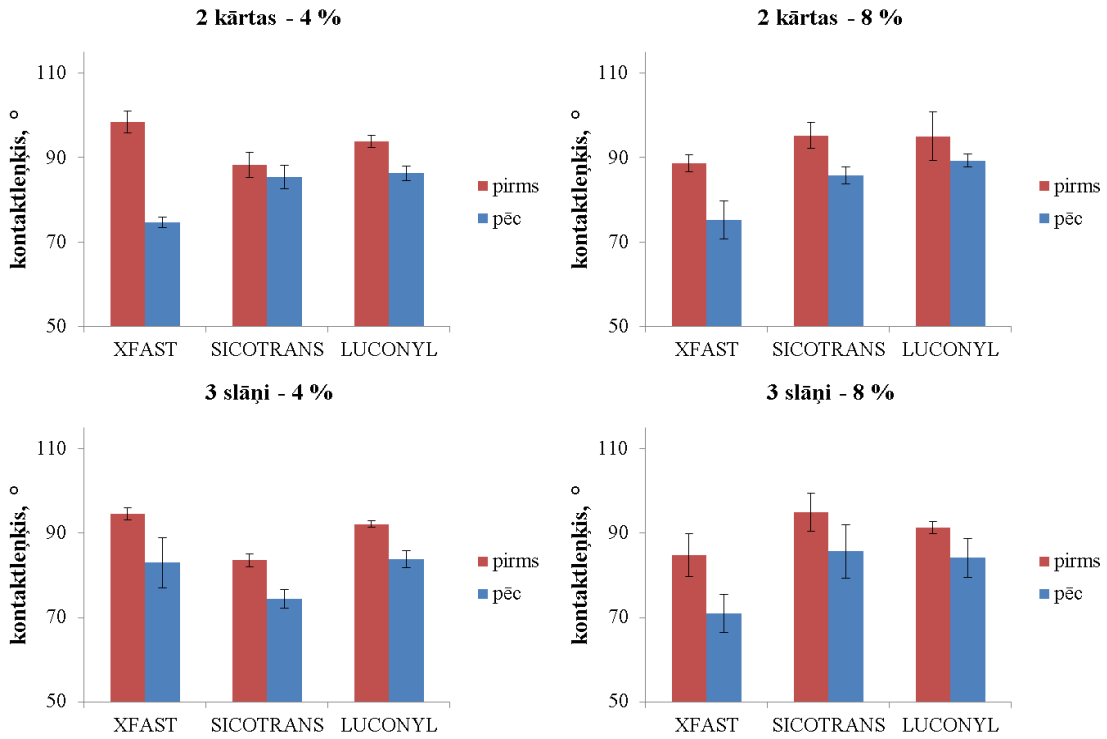
3.3.2. Kontaktleņķis pirms un pēc mākslīgās novecināšanas

Nokrāsotu apses un priedes TMK paraugu KL ir redzami 3.11. un 3.12. attēlā. Alkīda emulsijas sastāvā tika izmantoti trīs dažādi dzelzs oksīdu pigmenti (*Xfast*, *Sicotrans*, *Luconyl*). Mākslīgās novecināšanas laikā paraugi 1000 stundas tika apstaroti tikai ar UV lampām bez ūdens uzsmidzināšanas, lai izvairītos no pigmentu izskalošanās, jo šajā posmā galvenais uzdevums bija pārbaudīt pigmentu efektivitāti pret UV fotodestrukciju un noteikt to optimālo koncentrāciju aizsardzības nodrošināšanai. Paraugiem, kas pārklāti ar divām vai trīs krāsas kārtām, ir laba hidrofobitāte, kā redzams no KL vērtībām virs 90°. Pēc mākslīgās novecināšanas KL nedaudz pazeminās, taču barjeras īpašības joprojām ir labas. Augstā hidrofobitāte varētu būt pārsteidzoša, ņemot vērā to, ka izmantotie dzelzs oksīda pigmenti ir hidrofīli savienojumi. Izskaidrojums varētu būt tāds, ka hidrofīlais dzelzs oksīds arī ir pārklāts un noslēgts ar saistvielām. Citā darbā [21] tika novērots KL pieaugums, palielinoties dzelzs oksīda pigmenta koncentrācijai, ko var saistīt ar koksnes virsmas raupjumu, taču šajā

gadījumā, paaugstinot pigmenta koncentrāciju no 4 % līdz 8 %, šāda korelācija netika novērota.



3.11. att. Termiski modificētu apses koksnes paraugu kontaktleņķis pirms un pēc mākslīgās novecināšanas.



3.12. att. Termiski modificētu priedes koksnes paraugu kontaktleņķis pirms un pēc mākslīgās novecināšanas.

3.3.3. Kontaktleņķis pirms un pēc āra novecināšanas

Nokrāsoto apses un priedes TMK paraugu vidējās KL vērtības redzamas 3.6. tabulā un raksturo virsmas slapināšanu. Pārsteidzoši, ka sākotnējās KL vērtības pirms āra testa ir zemākas par 90°, ko uzskata par pārejas punktu no hidrofobām uz hidrofilām īpašībām, lai gan iepriekšējos KL mērījumos ar alkīda emulsijām pārklātiem TMK paraugiem (3.9. att.) un arī pēc mākslīgās novecināšanas testa tika parādīts, ka šāda veida pārklājumam ir labas hidrofobās īpašības un noteikti var sagaidīt KL vērtības, kas pārsniedz 90°.

3.6. tabula

Pārklātu termiski modificētu priedes un apses paraugu kontaktleņķis āra apstakļos novecināšanās testa laikā ar standartnovirzi (SN)

Pārklājuma tips	Laiks, dienas	Priede KL, °	Apse KL, °
Šķīdinātājs 2 kārtas	0	83,9 ± 1,4	82,7 ± 1,4
	30	84,6 ± 6,9	74,3 ± 8,6
	60	90,0 ± 5,1	82,0 ± 2,1
	90	81,4 ± 5,5	74,3 ± 0,3
	250	68,3 ± 1,9	54,0 ± 3,7
	350	51,4 ± 24,2	37,5 ± 7,7
	440	42,6 ± 1,0	–
	640	–	–
Šķīdinātājs 3 kārtas	0	86,7 ± 0,4	80,6 ± 0,0
	30	82,1 ± 3,8	78,1 ± 2,0
	60	80,4 ± 8,7	80,9 ± 2,6
	90	78,6 ± 5,0	74,3 ± 2,4
	250	66,0 ± 2,5	61,3 ± 3,7
	350	66,1 ± 8,4	54,4 ± 0,8
	440	46,1 ± 16,0	41,1 ± 3,5
	640	38,6 ± 1,0	45,2 ± 13,4
Ūdens 2 kārtas	0	83,6 ± 0,1	78,2 ± 5,2
	30	68,1 ± 1,0	72,4 ± 4,7
	60	70,7 ± 5,0	76,0 ± 5,8
	90	61,4 ± 1,3	63,9 ± 4,3
	250	54,7 ± 3,4	59,5 ± 4,0
	350	50,2 ± 9,6	49,2 ± 9,1
	440	44,3 ± 6,5	42,7 ± 6,2
	640	46,6 ± 5,8	36,7 ± 2,7

Iespējamais izskaidrojums varētu būt izmantoto koksnes paraugu, kam agrīnā koksne ir pārsvarā, salīdzinot ar vēlīno koksni, virsmas īpašības. Agrīnā koksne ir poraināka un raupjāka nekā vēlīnā koksne, un šie raksturlielumi nodrošina koksnes virsmas labāku mitrināšanu. Arī šim eksperimentam ir tāds pats nosacījums, kāds jau tika piemērots mākslīgās novecināšanas testam – bezplēves pārklājums, lai saglabātu redzamu koksnes tekstūru.

Sākuma stadijā āra novecināšanas ietekmē abām koku sugām nav lielas KL atšķirības starp alkīda krāsām uz šķīdinātāju vai ūdens bāzes.

Krāsas barjeras īpašības ir labas, jo ūdens pilieni pēc uzpilināšanas neiesūcas koksnē, bet paliek uz virsmas, tādējādi apliecinot alkīda sveķu efektivitāti ūdens absorbcijas aizkavēšanā.

Pirmajos trīs mēnešos barjeras īpašības joprojām var uzskatīt par efektīvām, jo šajā periodā KL nav ievērojami samazinājies.

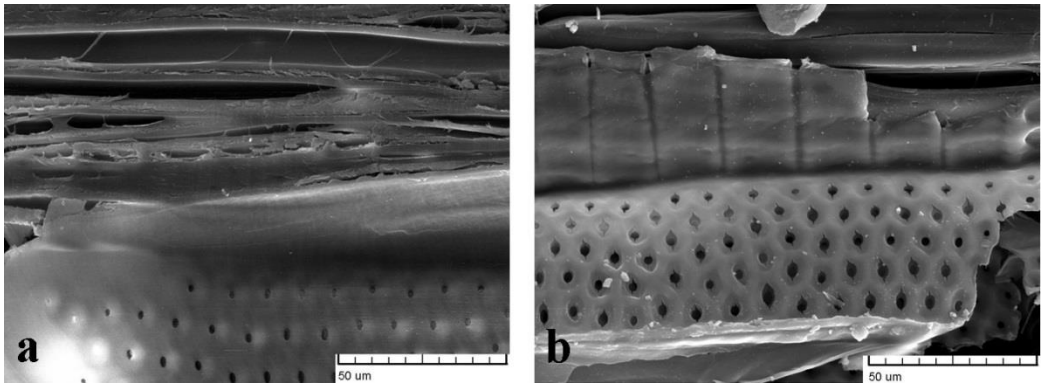
Pēc 250 dienu ilgas iedarbības KL sāk samazināties, un apses koksnei, kas pārklāta ar divām kārtām krāsas uz šķīdinātāja bāzes, nav iespējams izmērīt KL pēc 440 dienām, jo ūdens pilieni ātri absorbējas koksnē.

Trīs kārtas krāsas uz šķīdinātāja bāzes un divas alkīda emulsijas kārtas parāda arī KL vērtības samazināšanos, bet to joprojām var izmērīt. Tās ir rievu un plaisu veidošanās sekas, ko izraisa koksnes uzbriešana un sarukšana, kas ir neizbēgams process āra apstākļos. Atrodoties āra apstākļos, koksne zaudē sākotnējo gludumu, vienlaikus palielinoties virsmas nelīdzenumam, un tas izskaidro lielās SN vērtības dažām KL vērtībām, jo koksnes slapināšanās var mainīties no viena punkta uz otru atkarībā no virsmas apstākļiem [3]. No iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka divām alkīda emulsijas kārtām ir tādas pašas barjeras īpašības kā trīs kārtām alkīda krāsas uz šķīdinātāja bāzes.

3.4. Pārklātu TMK paraugu krāsas stabilitāte

Novecināšanas ietekmē koksne nepārprotami maina savu krāsu, galvenokārt koksnes fotodestrukcijas rezultātā, kas ir nevēlama īpašība.

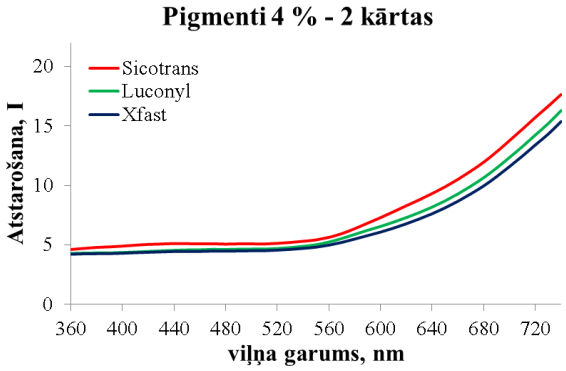
3.13. attēlā redzamas termiski modificētas apses koksnes struktūras atšķirības pirms un pēc UV apstarošanas. Koksnes poras pēc TM ir zaudējušas savu membrānu, un atveres ir skaidri redzamas, koksnes struktūra joprojām ir kompakta un nekādas plaisas nav novērojamas. Pēc UV starojuma iedarbības poru atveres nedaudz pagarinās, veidojot ovālu formu, un ir izveidojušās nelielas plaisas. Šķiedras sāk sadalīties, un koksne kļūst mazāk kompakta. Tas ir pierādījums UV starojuma degradējošai iedarbībai.



3.13. att. Nepārklātas termiski modificētas apses koksnes struktūras salīdzinājums pirms (a) un pēc (b) UV apstarošanas 2000× palielinājumā.

Pigmenti var uzlabot pārklājumu kompozīciju, nodrošinot aizsardzību pret koksnes fotodestrukciju. Izmantotos pigmentus var raksturot ar atstarošanas spējas mērījumiem viļņu garumu intervālā 360–740 nm, kas atbilst redzamās gaismas spektra viļņu garumu daļai. Rezultāti (3.14. att.) paraugiem, kas pārklāti ar divām alkīda emulsijas kārtām, kas satur 4 %

dzelzs oksīda pigmentu, parāda, ka trīs pigmentu atstarošanas spējā nav būtisku atšķirību. Tas nav pārsteidzoši, jo tas ir viena un tā paša veida dzelzs oksīds; visiem trīs pigmentiem saskaņā ar ražotāja sniegto informāciju ir vienāda krāsa, ko apstiprina izmērītās atstarošanas līdzība (intervālā 360–740 nm). Nelielas atšķirības var būt saistītas ar dzelzs oksīdu daļiņu lielumu un agregācijas stāvokli.



3.14. att. Trīs veidu dzelzs oksīda pigmentu atstarošanas spēja paraugiem, kas pārklāti ar divām alkīda emulsijas kārtām ar pigmentu koncentrāciju 4 %.

3.4.1. Krāsas izmaiņas mākslīgās novecināšanās laikā

Mākslīgās novecināšanas tests tika veikts, sagatavojot alkīda emulsijas, kas satur sarkanā dzelzs oksīda pigmentus divās koncentrācijās, proti, 4 % un 8 %. Koncentrācijas tika izvēlētas, balstoties uz iepriekšējo projektu par koksnes pārklājumiem, kurā tika noteikta optimālā pigmentu koncentrācija krāsām uz šķīdinātāju bāzes, un ņemot vērā mūsu Latvijas patenta pretenzijas attiecībā uz termiski modificētas koksnes pārklājuma prasībām.

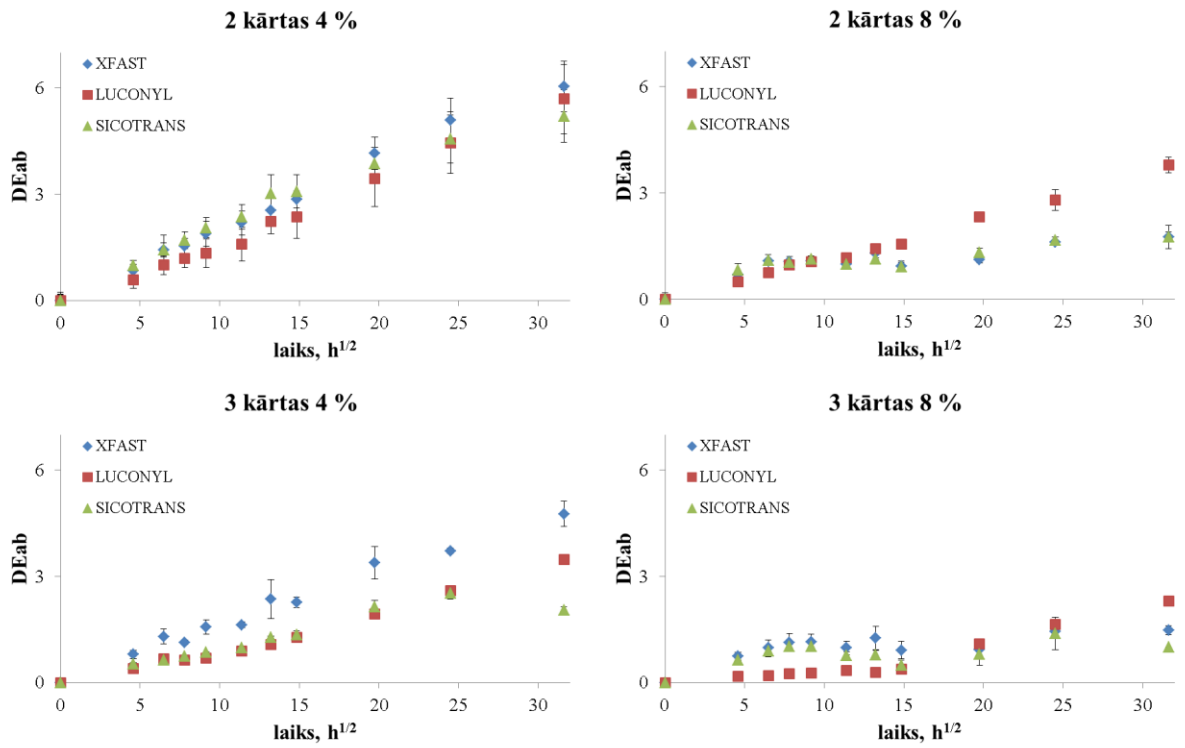
Sagatavotās alkīda emulsijas tika uzklātas uz apses un priedes TMK paraugiem, kas tika pārklāti ar divām vai trīs alkīda emulsijas kārtām. Krāsu izmaiņas ir redzamas 3.15. attēlā, un no šiem rezultātiem ir iespējams novērtēt pigmentu koncentrācijas un krāsu kārtu skaita ietekmi uz fotodestrukciju.

Virsmas krāsas izmaiņas ir saskatāmas, ja *DEab* vērtība ir no 2 līdz 3 vienībām un vairāk [22]. Iegūtie rezultāti rāda, ka gan koncentrācijai, gan kārtu skaitam ir liela nozīme aizsardzībā pret fotodestrukciju.

Labākie rezultāti ir iegūti, ja pigmentu koncentrācija ir 8 %. Faktiski *DEab*, izņemot paraugiem, kas pārklāti ar divām *Luconyl* pigmentus saturošas krāsas kārtām, *DEab* ir mazāks par trīs vienībām neatkarīgi no kārtu skaita.

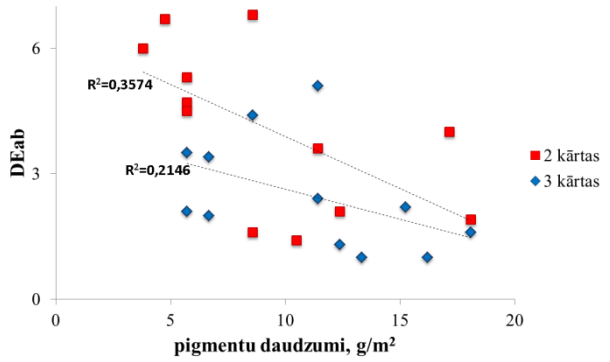
Lielākās krāsas izmaiņas ir ar divām alkīda emulsijas kārtām pārklātiem paraugiem ar pigmenta koncentrāciju 4 %. Pēc 175 stundām UV apstarošanas *DEab* vērtība ir no 2 līdz 3 vienībām. Arī ar pigmentu koncentrāciju 4 % var iegūt apmierinošus rezultātus, piemēram, ar *Sicotrans* pigmentiem un trīs krāsas kārtām – *DEab* vērtība pēc 1000 stundām ir tikai 2,1, kas ir labākais rezultāts starp trīs pigmentiem.

Efektivitātes ziņā nav viena pigmenta, kas būtu labāks par pārējiem, jo tie praktiski ir viena un tā pati molekula. Rezultāti apstiprina, ka pigmenti, kas izgatavoti no caurspīdīgiem dzelzs oksīdiem, nodrošina īpaši labu aizsardzību pret fotodestrukciju.



3.15. att. Termiski modificētas pārklātas koksnes krāsas izmaiņas – trīs dzelzs oksīda pigmentu veidu salīdzinājums pie divām koncentrācijām.

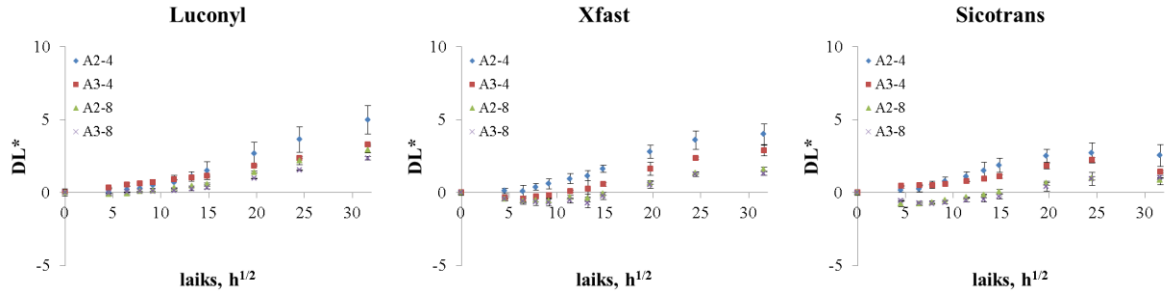
Var secināt, ka trīs kārtas var dot labākus rezultātus, lai gan starp pigmentu daudzumu un *DEab* nav ciešas korelācijas, kas redzams no determinācijas koeficienta R^2 vērtībām. Dažādas *DEab* vērtības vienam un tam pašam pigmentu daudzumam varētu būt saistītas ar pigmentu nevienmērīgu sadalījumu krāsas uzklāšanas laikā un to nogulsnēšanos koksnes virsmas iedobumos. Turklāt trīs krāsas kārtas izraisa pigmenta daļiņu pārklāšanos, kas var vairāk izkliedēt UV starojumu un novērst tā tiešu kontaktu ar koksni.



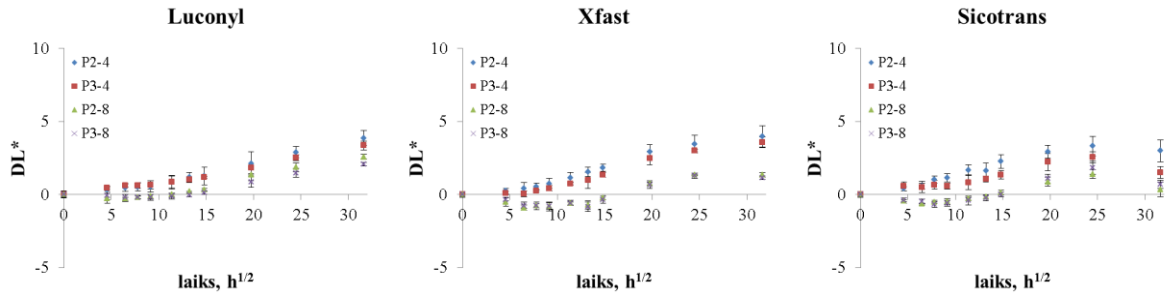
3.16. att. Korelācija starp pigmentu daudzumu uz virsmas un krāsas izmaiņām *DEab* pēc 1000 stundām.

Aprēķināts pigmentu daudzums uz koksnes paraugu virsmas, lai pārbaudītu, vai pastāv korelācija starp to daudzumu un krāsas izmaiņām. 3.16. attēlā salīdzinātas *DEab* vērtības ar divām un trīs krāsas kārtām pārklātiem paraugiem pēc 1000 stundām mākslīgās novecināšanas.

Piemēram, ar tādu pašu pigmentu daudzumu 8,57 g/m^2 *DEab* mainās no 1,6 līdz 6,8 vienībām, t. i., vairāk nekā četras reizes. Šajā gadījumā vienīgā atšķirība ir dažāda pigmentu koncentrācija alkīda emulsijā – ar 4 % pigmenta iegūst *DEab* = 6,8, ar 8 % – *DEab* = 1,6. Svarīgs ir ne tikai pigmentu daudzums, liela nozīme aizsardzībā pret fotodestrukciju var būt arī to sadalījumam un agregācijai. Vizuāli var novērot, ka mākslīgās novecināšanas ietekmē TMK paraugu virsma kļūst gaišāka gan apses, gan priedes koksnei. To apstiprina gaišuma parametra *L** vērtības, kā redzams 3.17. un 3.18. attēlā. Labāki rezultāti ir paraugiem ar alkīda emulsijas pārklājumu, kurā pigmentu saturs ir 8 %. Mākslīgās novecināšanas laikā gan apses, gan priedes koksnei ar šo pārklājumu gaišums *L** gandrīz nemainās pirmajās 225 stundās (15 h$^{1/2}$) un palielinās tikai eksperimenta beigu periodā. Ar 4 % pigmentus saturošu alkīda emulsiju pārklātiem paraugiem ir novērojamas pastāvīgas nelielas gaišuma izmaiņas visa eksperimenta laikā.



3.17. att. Pārklātas termiski modificētas apses (A) gaišuma *L** izmaiņas mākslīgās novecināšanas gaitā. A*N*-*M*: *N* – kārtu skaits, *M* – pigments, %.



3.18. att. Pārklātas termiski modificētas priedes (P) gaišuma *L** izmaiņas mākslīgās novecināšanas gaitā. P*N*-*M*: *N* – kārtu skaits, *M* – pigments, %.

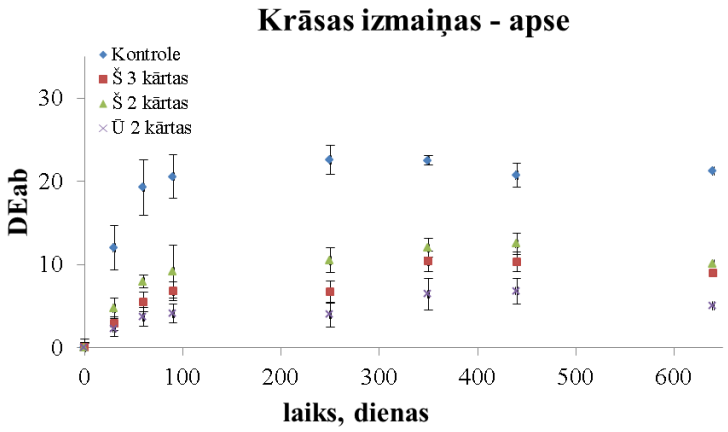
Secinājums: ir ieteicams izmantot augstāku pigmentu koncentrāciju, lai nodrošinātu labāku koksnes virsmas aizsardzību – šādā veidā tiek bloķēta lignīna fotodegradācija un aizkavētas koksnes krāsas izmaiņas – it īpaši gadījumā, ja tiek izmantots pārklājums, kas neveido plēvi, līdzīgi kā procedūrā citos pētījumos [12]. Dzelzs oksīdu veidam, to daudzumam un agregācijas stāvoklim var būt arī izšķiroša nozīme krāsas izmaiņu novēršanā.

3.4.2. Krāsu izmaiņas āra novecināšanas laikā

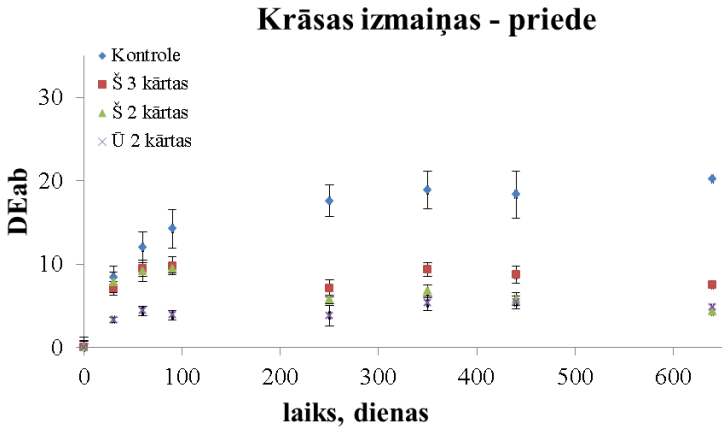
Pakļaujot novecināšanai āra apstākļos, mainās ne tikai saņemtais UV starojuma daudzums, bet koksnes paraugi tiek pakļauti arī ūdens iedarbībai mitruma vai nokrišņu veidā.

Šajā testā alkīda emulsiju salīdzina ar krāsām uz šķīdinātāja bāzes ar vienādu saistvielu un pigmentu koncentrāciju. TMK paraugi bez pārklājuma tiek izmantoti kā kontrolparaugi.

Rezultāti, kas redzami 3.19. un 3.20. attēlā, parāda, ka divas alkīda emulsijas kārtas nodrošina labāku aizsardzību pret krāsas izmaiņām nekā trīs vai divas kārtas alkīda krāsas uz šķīdinātāju bāzes.



3.19. att. Apses krāsas izmaiņas āra novecināšanas apstākļos, Š – šķīdinātājs; Ū – ūdens.



3.20. att. Priedes krāsas izmaiņas āra novecināšanas apstākļos, Š – šķīdinātājs; Ū – ūdens.

Straujākās krāsas izmaiņas notiek pirmajos trīs mēnešos abu koka sugu koksnei; pēc tam krāsas izmaiņas notiek pastāvīgi, bet lēnām.

Krāsas izmaiņas ārā apstākļos ir daudz lielākas nekā mākslīgas novecināšanas apstākļos. Piemēram, ar alkīda krāsu uz šķīdinātāja bāzes pārklātai priedei jau pēc trīs mēnešiem *DEab* ir tuvu 10 vienībām, savukārt alkīda emulsijas gadījumā *DEab* ir apmēram 4 vienības.

Lielākas krāsas izmaiņas ir izskaidrojamas ar mitruma izraisītu uzbriešanu un rukšanu, kas veicina fotodestrukciju [3]. Fotodestrukcija galvenokārt notiek lignīnam, kas, salīdzinot ar pārējiem galvenajām koksnes komponentiem, spēcīgi absorbē UV un redzamās gaismas īsākajos viļņu garumos.

Lielākas krāsas izmaiņas nepārklātos TMK kontrolparaugos apstiprina, ka pārklājums ir nepieciešams, lai aizkavētu izbalēšanu. Dzelzs oksīda pigmentu klātbūtne samazina lignīna sadalīšanās reakcijas, jo pigmenti var absorbēt UV starojumu, tādējādi palēninot radikāļu

veidošanos no lignīna hromoforajām grupām – galvenajām, kas atbild par koksnes krāsas izmaiņām.

Līdzīgi kā mākslīgās novecināšanas apstākļos, gaišums *L** palielinās, arī novecinot ārā, bet lielākā mērā, un tas jau ir novērots citos darbos [23], lai gan ir arī gadījumi, kur pēc novecināšanas ārā novērota gaišuma samazināšanās atkarībā no koka sugas un ekstraktvielu satura [24].

Paraugiem bez pārklājuma āra apstākļos ir lielāks *L** pieaugums pirmajos trīs novecināšanas mēnešos, un pēc tam sāk samazināties pēdējā posmā, īpaši apsei. Pārklātiem paraugiem izmaiņas ir lēnākas un notiek pakāpeniski.

3.7. un 3.8. tabulā redzamas visas krāsu koordināšu izmaiņas *DL**, *Da** un *Db**.

3.7. tabula

Apses koksnes paraugu vidējās krāsu koordināšu izmaiņas ar standarta novirzi (SN)

Apse	**Laiks, dienas**	***DL****	***Da****	***Db****
Kontrole	0	0	0	0
	30	10,9 ± 1,6	–3,6 ± 0,5	–2,9 ± 1,2
	60	16,0 ± 3,4	–5,5 ± 0,1	–9,0 ± 1,1
	90	15,8 ± 4,7	–6,4 ± 0,5	–10,9 ± 1,0
	250	13,5 ± 5,2	–8,3 ± 0,4	–15,4 ± 1,1
	350	11,4 ± 5,2	–8,7 ± 0,5	–16,6 ± 1,6
	440	6,3 ± 4,1	–8,9 ± 0,5	–17,1 ± 1,5
	640	6,9 ± 0,8	–9,1 ± 0,6	–17,9 ± 1,5
Šķīdinātājs 3 kārtas	0	0	0	0
	30	1,6 ± 0,3	1,9 ± 0,4	1,5 ± 0,3
	60	2,7 ± 0,4	3,7 ± 0,6	3,1 ± 0,6
	90	3,5 ± 0,7	4,3 ± 0,6	4,0 ± 0,9
	250	3,5 ± 0,6	3,8 ± 0,5	4,3 ± 0,9
	350	5,8 ± 0,8	5,6 ± 0,6	6,5 ± 1,0
	440	6,9 ± 0,6	4,9 ± 0,7	5,9 ± 1,0
	640	5,8 ± 0,4	3,9 ± 0,8	5,6 ± 1,0
Šķīdinātājs 2 kārtas	0	0	0	0
	30	2,3 ± 0,3	3,2 ± 0,5	2,7 ± 0,4
	60	3,5 ± 0,4	5,3 ± 0,8	4,8 ± 0,9
	90	3,8 ± 0,4	6,1 ± 0,5	5,8 ± 0,5
	250	6,7 ± 4,4	4,5 ± 0,8	5,9 ± 0,8
	350	5,5 ± 0,8	6,6 ± 0,6	8,3 ± 1,2
	440	6,0 ± 0,7	6,5 ± 0,4	8,8 ± 1,0
	640	4,3 ± 0,8	5,0 ± 0,6	7,7 ± 1,1
Ūdens 2 kārtas	0	0	0	0
	30	1,7 ± 0,4	1,4 ± 0,6	0,6 ± 0,3
	60	2,6 ± 0,5	2,4 ± 0,8	1,0 ± 0,6
	90	2,9 ± 0,6	2,5 ± 1,0	1,3 ± 0,6
	250	2,9 ± 0,7	2,4 ± 0,8	1,2 ± 0,6
	350	4,6 ± 0,9	3,8 ± 1,1	2,2 ± 0,9
	440	5,5 ± 1,3	3,3 ± 1,3	2,1 ± 1,3
	640	4,3 ± 0,9	1,6 ± 1,3	1,5 ± 1,3

Krāsu koordinātes *a** un *b** nepārklātiem kontroles priedes un apses TMK paraugiem samazinās visa novecināšanas testa laikā, kas ir saskaņā ar citiem līdzīgiem iepriekš

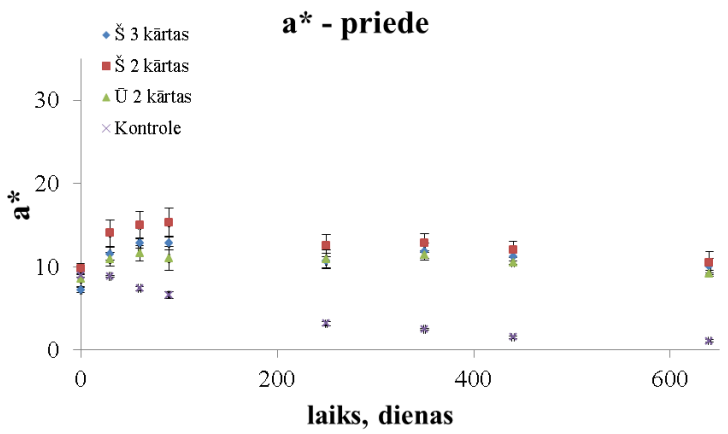
minētajiem darbiem, lai gan ir novērots, ka *a** un *b** var arī palielināties TMK pēc novecināšanas, taču tas var būt atkarīgs no koka sugas un ekstraktvielu satura [25].

3.8. tabula

Priedes koksnes paraugu vidējās krāsu koordinātu izmaiņas ar standarta novirzi (SN)

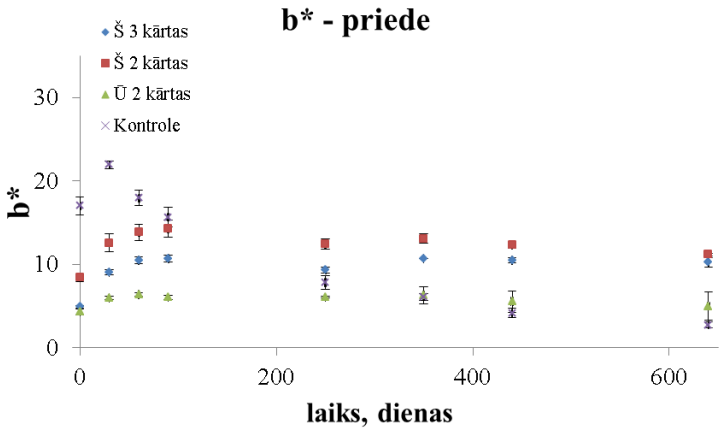
Priede	**Laiks, dienas**	***DL****	***Da****	***Db****
Kontrole	0	0	0	0
	30	6,9 ± 0,2	–0,1 ± 0,1	4,9 ± 1,2
	60	11,8 ± 1,3	–1,5 ± 0,3	0,9 ± 1,7
	90	14,0 ± 1,7	–2,3 ± 0,4	–1,4 ± 1,3
	250	13,8 ± 2,2	–5,8 ± 0,3	–9,2 ± 1,3
	350	14,0 ± 1,9	–6,4 ± 0,2	–10,9 ± 1,0
	440	10,7 ± 2,8	–7,4 ± 0,2	–12,9 ± 0,7
	640	11,8 ± 3,5	–7,8 ± 0,3	–14,3 ± 1,0
Šķīdinātājs 3 kārtas	0	0	0	0
	30	3,8 ± 0,2	4,3 ± 0,7	4,1 ± 0,4
	60	5,3 ± 0,4	5,6 ± 0,6	5,6 ± 0,5
	90	5,6 ± 0,5	5,6 ± 0,7	5,8 ± 0,5
	250	4,4 ± 0,6	3,5 ± 0,9	4,4 ± 0,5
	350	5,8 ± 0,9	4,6 ± 0,8	5,8 ± 0,2
	440	5,4 ± 0,8	4,0 ± 0,7	5,6 ± 0,2
	640	4,4 ± 0,8	2,8 ± 0,8	5,3 ± 0,5
Šķīdinātājs 2 kārtas	0	0	0	0
	30	5,1 ± 0,4	4,2 ± 1,0	4,2 ± 0,8
	60	5,3 ± 0,6	5,2 ± 1,0	5,4 ± 0,7
	90	4,9 ± 0,5	5,5 ± 1,2	5,9 ± 0,7
	250	3,0 ± 0,3	2,7 ± 0,8	4,0 ± 0,3
	350	3,7 ± 0,8	3,0 ± 0,5	4,7 ± 0,1
	440	3,5 ± 1,2	2,3 ± 0,4	3,9 ± 0,2
	640	2,8 ± 1,6	0,7 ± 0,7	2,8 ± 0,3
Ūdens 2 kārtas	0	0	0	0
	30	1,7 ± 0,2	2,3 ± 0,4	1,7 ± 0,4
	60	2,3 ± 0,3	3,1 ± 0,3	2,1 ± 0,4
	90	2,4 ± 0,2	2,5 ± 0,8	1,7 ± 0,3
	250	2,3 ± 0,3	2,4 ± 0,7	1,8 ± 0,4
	350	3,8 ± 0,6	2,9 ± 1,0	2,0 ± 1,3
	440	4,6 ± 0,2	1,9 ± 0,9	1,3 ± 1,6
	640	4,2 ± 0,2	0,7 ± 1,3	0,7 ± 2,0

Apskatot 3.21. attēlu, redzams, ka priedes koksnes paraugu sākotnējais sarkanums (*a** vērtība) ir ļoti līdzīgs koksnes paraugiem ar pārklājumu un bez pārklājuma; tas nozīmē, ka ir iespējams izvēlēties piemērotu pigmentu tipu, lai atdarinātu šīs krāsas koordinātu vērtību, tādējādi saglabājot dabisko izskatu, kas arī ir nepieciešams gala patērētājam. Pēc dabiskās novecināšanas beigām *a** vērtības visiem paraugiem ir diezgan līdzīgas, un var novērot, ka pēc sākotnējā palielinājuma tās saplūst vienā un tajā pašā punktā. Apses sākotnējā *a** vērtība nepārklātiem kontrolparaugiem ir lielāka nekā paraugiem ar pārklājumu.



3.21. att. Krāsu koordinātes *a** izmaiņas priedei, novecinot āra apstākļos.

Cita krāsas koordināte *b** priedes kontrolparaugiem arī samazinās novecināšanas ietekmē, un pārklātie paraugi rāda tādu pašu tendenci kā *a** ar nelielu sākotnējo pieaugumu un kopumā nenozīmīgām izmaiņām, lai arī konverģence uz to pašu vērtību nav novērota (3.22. att.). Iespēja varētu būt – izvēlēties citas krāsas dzelzs oksīda pigmentu, piemēram, dzeltenā dzelzs oksīda hidrātu, un abus pigmentus sajaukt atbilstošās proporcijās, lai izpētītu, kura koncentrācija ir piemērota, lai iegūtu tādu pašu situāciju *b** krāsas koordinātei.



3.22. att. Krāsu koordinātes *b** izmaiņas priedei, novecinot āra apstākļos.

Āra apstākļu ietekmē labākos rezultātus abām krāsu koordinātēm iegūst paraugiem, kas pārklāti ar alkīda emulsiju. No trīs krāsu koordinātēm priedes paraugiem visvairāk ietekmētais parametrs ir gaišums *L**. Apses gadījumā situācija ir līdzīga. Āra novecināšanas laikā pārklātu TMK paraugu virsmas saglabā vienveidīgu izskatu, un pigmentu izskalošanās nenotiek vai ir ļoti zema; var pieņemt, ka ir laba pigmentu adhēzija ar saistvielām un līdz ar to arī ar koksni.

SECINĀJUMI

Iegūtie rezultāti apstiprina izvirzīto tēzi un šī darba galvenā mērķa sasniegšanu.

1. Pēc termiskās modifikācijas (TM) koksne kļūst hidrofobāka, un ūdens kontaktleņķis (KL) uz termiski modificētas koksnes (TMK) virsmas palielinās līdz ar TM temperatūru. TM ietekmē ne tikai koksnes izskatu, mainot tās krāsu uz tumšākām tonalitātēm, bet arī īpašības – koksnes virsmas enerģiju (VE). Paaugstinoties TM temperatūrai, samazinās VE polārais komponents. Izveidojot īpašas krāsas tieši TMK, jāņem vērā koksnes virsmas polārā rakstura samazinājums TM rezultātā.
2. TMK virsmas slapināšanās spēja ar alkīda sveķiem un karsētu linsēklu eļļu (KLE) ir labāka nekā slapināšanās tikai alkīda sveķu gadījumā. KLE ir efektīva alkīdu atšķaidītāja, un tai ir alkīda plēves plastifikatora funkcija, samazinot pārklājuma plēves T_g. Tomēr pārklāto TMK paraugu KL mērījumi parādīja, ka KLE un linsēklu eļļai (LE) var būt zināma ietekme uz plēves īpašībām, ņemot vērā to migrācijas iespēju uz plēves ārējo slāni, kur tās var atvieglot ūdens izplūšanu uz pārklātās koksnes virsmas.
3. Alkīda un KLE emulģēšana, lai iegūtu e/ū (eļļa ūdenī) emulsiju, ir iespējama, izmantojot nejonu virsmas aktīvās vielas – lineāros etoksilētos spirtus. Ir iegūta balta viendabīga emulsija ar micellu izmēru mikrometru diapazonā. Pārējās pārbaudītās dvīņu virsmas aktīvās vielas, neskatoties uz to īpašo struktūru, šajā gadījumā nav piemērotas. Virsmas aktīvo vielu koncentrācija tika izvēlēta pēc iespējas zemāka, lai izvairītos no to negatīvas ietekmes uz plēves īpašībām. Nepieciešami turpmāki pētījumi par alkīdu emulsijas stabilitāti, jo sabiezēšanās tiek novērota īsā laika posmā. Sabiezēšanās ir atgriezenisks un pietiekami lēns process, lai emulsiju varētu izmantot praktiskiem mērķiem.
4. Kobalta sāļiem alternatīvi sikatīvi, kuru pamatā ir mangāns un dzelzs, var veicināt alkīda sveķu autooksidāciju, taču process ir lēnāks. No rezultātiem, kas iegūti ar *FTIR* spektroskopiju, kobalta sikatīvs ir efektīvāks par pārbaudītajiem alternatīvajiem sikatīviem: ar kobalta sikatīvu plēve veidojas pēc vienas stundas, ar dzelzi – pēc četrām stundām un ar mangānu – pēc sešām stundām.
5. Caurspīdīgu nanoizmēra dzelzs oksīda pigmentu izmantošana alkīda krāsā, kas paredzēta TMK, dod labus rezultātus aizsardzībā pret koksnes fotodegradāciju. Ir iespējams izvēlēties pigmentus ar atšķirīgu tonalitāti un atkarībā no to kombinācijas reproducēt TMK krāsu. Vislabāko aizsardzību iegūst, ja pigmenta koncentrācija ir 8 %, ar divām vai trīs pārklājuma kārtām. Pārklājumam, kas neveido plēvi, zemākas koncentrācijas nav vēlamas.
6. Novecināšanas āra apstākļos rezultāti parādīja, ka uz TMK paraugiem uzklātās divas alkīda emulsijas uz ūdens bāzes kārtas nodrošina labāku aizsardzību pret krāsas izmaiņām nekā divas vai trīs kārtas alkīda krāsas uz šķīdinātāju bāzes. Arī barjeras īpašības ir labākas alkīda emulsijai uz ūdens bāzes, lai gan āra novecināšanas testa beigās tika novērota KL samazināšanās.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Phuong, L. X., Takayama, M., Shida, S., Matsumoto, Y. and Aoyagi, T. (2007) "Determination of the accessible hydroxyl groups in heat-treated Styrax tonkinensis (Pierre) Craib ex Hartwich wood by hydrogen-deuterium exchange and 2H NMR spectroscopy" Holzforschung 61(5): 488–491.
2. De Meijer, M. (2004) "A review of interfacial aspects in wood coatings: wetting, surface energy, substrate penetration and adhesion" COST E18 Final Seminar CTBA, Paris, 26–27th April.
3. George, B., Suttie, E., Merlin, A. and Deglise, X. (2005) "Photodegradation and photostabilisation of wood – the state of the art" Polymer Degradation and Stability 88: 268–274.
4. Kataoka, Y. and Kiguchi, M. (2001) "Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FTIR microspectroscopy" Journal of Wood Science 47(4): 325–327.
5. Živković V., Arnold M., Radmanović, K., Richter K. and Turkulin H. (2014) "Spectral sensitivity in the photodegradation of fir wood (Abies alba Mill.) surfaces: colour changes in natural weathering" Wood Science and Technology 48 (2): 239–252.
6. Bekhta, P. and Niemz, P. (2003) "Effect of high temperature on the change in colour, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood" Holzforschung 57: 539–546.
7. Biziks, V., Andersons, B., Irbe, I., Chirkova, J. and Grinins, J. (2008) "Thermal modification of soft deciduous wood" Proceeding of the 4th meeting Nordic Baltic network of Wood Material Science and Engineering (WSE): 63–68.
8. Petrissans, M., Gerardin, P., El Bakali, I. and Serraj, M. (2003) "Wettability of Heat-Treated Wood" Holzforschung 57(3): 301–307.
9. Ayadi, N., Lejeune, F., Charrier, F., Charrier, B. and Merlin, A. (2003) "Color stability of heat-treated wood during artificial weathering" Holz als Roh- und Werkstoff 61(3): 221–226.
10. Ling, J. S., Mohammed, I. A., Ghazali, A. and Khairuddean, M., (2014) "Novel poly(alkyd-urethane)s from vegetable oils: Synthesis and properties" Industrial Crops and Products 52: 74–84.
11. Blanchard, V. and Blanchet, P. (2011) "Color stability for wood products during use: effects of inorganic nanoparticles" Bioresources 6(2): 1219–1229.
12. Schauwecker, C. F., McDonald, A., Preston, A. F. and Morrell J. J. (2014) "Use of iron oxides to influence the weathering characteristics of wood surfaces: a systematic survey of particle size, crystal shape and concentration" European Journal of Wood Products 72: 669–680.
13. Scheikl, M. and Dunky, M. (1998) "Measurement of dynamic and static contact angles on wood for the determination of its surface tension and the penetration of liquids into the wood surface" Holzforschung 52(1): 89–94.

14. Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jamsä, S. and Viitaniemi, P. (2004) “Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies” Journal of Wood Chemistry and Technology 24(1): 13–26.
15. Wu, S. (1971) “Calculation of interfacial tension in polymer systems” Journal of Polymer Science Part C 34(1): 19–30.
16. Miccichè, F., Oostveen, E., van Haveren, J and van der Linde, R. (2005) “The combination of reducing agents/iron as environmentally friendlier alternatives for Co-based driers in the drying of alkyd paints” Progress in Organic Coatings 53(2): 99–105.
17. Bumbac, M., Zahrescu, T. and Nicolescu, C. M. (2017) “Thermal and radiation stability of alkyd based coatings used as insulators in the electrical rotating machines” Journal of Science and Arts 1(38): 119–130.
18. Pirš, B., Znoj, B., Skale, S., Zabret, J., Godnjavec, J. and Venturini, P. (2015) “Iron as an alternative drier for curing of high-solid alkyd coatings” Journal of Coatings Technology and Research 12(6): 965–974.
19. Chen, J., Wang, Y., Huang, J., Li, K. and Nie, X. (2018) “Synthesis of tung-oil-based triglycidyl ester plasticizer and its effects on poly(vinyl chloride) soft films” ACS Sustainable Chemistry & Engineering 6(1): 642–651.
20. Salata, R., Pellegrene, B. and Soucek, M. (2019) “Migration of fluorinated alkyd and fluorinated tung oil additives for partially self-stratifying coatings” Progress in Organic Coatings 133: 406–417.
21. Mahltig, B., Arnold, M. and Löthman, P. (2010) “Surface properties of sol–gel treated thermally modified wood” Journal of Sol-Gel Science Technology 55: 221–227.
22. Mokrzycki, W. and Tatol, M. (2011) “Color difference Delta E – A survey” Machine Graphics and Vision 20(4): 383–411.
23. Tolvaj, L., Nemeth, R., Pasztory, Z., Bejo, L. and Takats, P. (2014) “Colour stability of thermally modified wood during short-term photodegradation” BioResources 9(4): 6644-6651.
24. Tomak, E. D., Ustaomer, D., Yildiz, S., and Pesman, E. (2014) “Changes in surface and mechanical properties of heat treated wood during natural weathering” Measurement: Journal of the International Measurement Confederation 53: 30–39.
25. Srinivas, K. and Pandey, K. K. (2012) “Photodegradation of thermally modified wood” Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 117: 140–145.