

## OBARVANJE OLJNIH PREMAZOV Z UTEKOČINJENIM LESOM

### STAINING OF OIL COATINGS WITH LIQUEFIED WOOD

Matjaž Pavlič<sup>1\*</sup>, Anja Šporar<sup>1</sup>, Jure Žigon<sup>1</sup>

UDK članka: UDK 630\*829.1

Izvirni znanstveni članek / Original scientific article

Prispelo / Received: 13.11.2023

Sprejeto / Accepted: 21.11.2023

#### Izvleček / Abstract

**Izvleček:** Olja se uporabljajo za obdelavo površin lesa v notranji in zunanji uporabi. Če jim dodamo pigmente, lahko z njimi dosegamo dodatne vizualne učinke, kot so rustikalni izgled, poudarjanje lesnih por, obenem pa povečamo zaščitno sposobnost premaza proti fotodegradaciji lesne podlage. V naši raziskavi smo namesto klasičnih pigmentov uporabili naraven in obnovljiv vir, utekočinjen les (UL), ki smo ga v dve olji vmešali v dveh razmerjih. Tako pripravljene mešanice smo nanesli na vzorce bukovega in jesenovega lesa. Po nanosu smo najprej spremajali hitrost sušenja, po osušitvi pa smo določili še odpornost površin proti hladnim tekočinam ter suhi toploti. Površine smo tudi izpostavili pogoju umetnega staranja pod ultravijolično (UV) svetlobo in s tem preverili, kakšno vlogo pri tem igra dodatek UL. Barvne razlike smo določili z meritvami barve pred premazovanjem in po njem ter po izpostavitvi UV svetlobi. Naša raziskava je potrdila, da je UL kompatibilen s tungovim in Bio impregnol WM oljem, ter se posledično lahko uspešno uporablja za njuno za njunoobarvanje. Potrdili smo tudi, da dodajanje UL v tungovo olje ne vpliva na odpornost tako premazanih površin proti hladnim tekočinam in niti ne na odpornost površin obeh olj proti suhi toploti. Žal pa dodajanje UL v olja upočasnuje hitrost sušenja. Dodatno smo tudi ugotovili, da z UL obarvani premazi niso najbolj fotostabilni.

**Ključne besede:** utekočinjen les, olje, premaz, obarvanje

**Abstract:** Oils are used to treat wood surfaces for interior and exterior use. The addition of pigments can provide additional visual effects, such as a rustic appearance that highlights the wood pores, while increasing the protective effect of the coating against photochemical decomposition of the wood substrate. In our research, instead of classical pigments we used a natural and renewable raw material, liquefied wood (LW), which we mixed in two proportions with two oils. The mixtures prepared in this way were applied to samples of beech and ash wood. After application, we first monitored the drying rate and also determined surface resistance to cold liquids and dry heat after drying. We also subjected the surfaces to artificial ageing under ultraviolet (UV) light to verify the role of the LW additive. Colour differences were determined performing colour measurements before and after coating and after exposure to UV light. Our research confirmed that LW is compatible with tung oil and Bio impregnol WM oil, and therefore can be used successfully for their staining. We also confirmed that the addition of LW to tung oil does not affect the resistance of surfaces coated in this way to cold liquids, nor the resistance of the surfaces of both oils to dry heat. Unfortunately, the addition of LW to oils slows the drying rate. In addition, we found that coatings stained with LW are not the most stable to light.

**Keywords:** liquefied wood, oil, coating, staining

## 1 UVOD

### 1 INTRODUCTION

Obdelava lesa s premaznimi sredstvi je zelo pomembna, saj z njo površine zaščitimo pred uničujočimi dejavniki med rabo izdelka, obenem pa s povr-

šinsko obdelavo dosežemo želen končni izgled. V ta namen se uporabljajo različna premazna sredstva, ki se med sabo razlikujejo po vrsti topila, veziva, slojnosti, pigmentiranosti in še vrsti ostalih vizualnih lastnosti. Obstojeci komercialni premazi za les

<sup>1</sup> Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, Slovenija

\* e-pošta: matjaz.pavlic@bf.uni-lj.si

vsebujejo predvsem veziva na osnovi umetnih snovi, kar povzroča precejšen negativen vpliv na okolje. Zaradi tega poteka intenzivno iskanje ustreznih alternativ, izdelanih na osnovi obnovljivih virov. Takšna potencialna alternativa so gotovo premazi na osnovi rastlinskih olj in naravnih obnovljivih virov, ki lahko les zaščitijo pred različnimi okoljskimi dejavniki in tvorijo okolju prijazen ter učinkovit zaščitni sloj na površini lesa. Z uporabo naravnih olj lahko izboljšamo tudi vodoobojnost lesa in njegovo dimenzijsko stabilnost. Rastlinska olja so lahko tudi zelo učinkovita pri protibakterijski in protiglivni zaščiti lesa (Teacă, 2019).

Olja delimo na sušeča, polsušeča in nesušeča. Sušeča in polsušeča olja se običajno uporabljajo za impregnacijo lesa in kot veziva v barvah in lakah. Nesušeča olja pa se učinkovito uporabljajo kot modifikatorji alkidov in kot mehčala v premazih na osnovi nitroceluloze (Teacă, 2019). V zadnjih nekaj letih se je povpraševanje po naravnih površinskih premazih močno povečalo. Zasluge za to lahko pripisemo okoljskemu ozaveščanju množične populacije. Za oznako »naravni« morajo površinski premazi izpolnjevati določene zahteve. Surovine morajo biti naravnega izvora, pridobljene iz obnovljivih virov, dovoljena je le manjša kemijska modifikacija naravnih surovin. Produkt mora biti biološko razgradljiv. Proizvodnja, uporaba in odlaganje odpadnega materiala pa ne sme negativno vplivati na okolje, proizvajalce in uporabnike.

Les po obdelavi z naravnimi premazi obdrži svojo lepoto in sčasoma dobi zanimivo patino. Če k temu dodamo še prijaznost do okolja, zlahka razumemo, zakaj se vedno več ljudi znova odloča za tradicionalne materiale za površinsko obdelavo lesa. Oljni premazi se uporabljajo za obdelavo površin lesa v notranji in zunanji uporabi. Če jim dodamo pigmente, lahko z njimi dosegamo dodatne vizualne učinke, kot so rustikalni izgled, poudarjanje lesnih por, obenem pa povečamo zaščitno sposobnost premaza proti fotodegradaciji lesne podlage. Za pigmentiranje premazov se običajno uporablja okside težkih kovin. Namesto klasičnih pigmentov pa bi lahko uporabili utekočinjen les (UL).

Poznamo več načinov izdelave UL. V osnovi gre za to, da lesno žagovino utekočinimo v reaktorju z uporabo reaktivnega topila (npr. etilen glikol, glicerol) in katalizatorja (npr. žveplove kislino). Reakcija utekočinjanja se izvaja pri segrevanju zmesi

v oljni kopeli s hlajenim kondenzatorjem, pri temperaturi 180 °C, ob konstantnem mešanju, v času 90 minut. Po zaključenem postopku utekočinjanja se utekočinjeno zmes ohladi in razredči z mešanico 1,4-dioksana in destilirane vode, v razmerju 4: 1. Neutekočinjen ostanek odstranimo s filtracijo pod vakuumom (do 25 mbar) (Cheuman-Yona, 2012). Na sam proces utekočinjanja lahko vplivajo različni fizikalni in kemični dejavniki, kot so temperatura, reakcijski čas, razmerje med biomaso, reagenti in topili ter vrsta uporabljenih topil, katalizatorjev in lesne surovine. UL se lahko uporablja za izdelavo polimerov, lepil in tudi premazov (Pan et al., 2007; Demirbas, 2008; Kurimoto et al., 1999). Razvoj in analiziranje zaključnih premazov na osnovi UL torej predstavlja novost (Kumar et al., 2015). Še novejši pristop pa je raba UL za obarvanje premazov, saj tovrstnih objav nismo zasledili.

Cilj naše raziskave je bil proučiti možnost vmesanja UL v tungovo olje ter »komercialno« Bio im pregnol WM olje. Ob tem smo želeli preveriti, ali dodajanje UL v oljna premaza vpliva na hitrost sušenja ter na odpornostne lastnosti tako premazanih površin. Prav tako smo želeli proučiti, ali dodajanje UL v oljna premaza poveča odpornost premazane površine proti fotodegradaciji.

## 2 MATERIAL IN METODE

### 2.1 PRIPRAVA LESNIH VZORCEV

#### 2.1 WOOD SAMPLE PREPARATION

Za pripravo vzorcev smo uporabili masiven les bukve (*Fagus sylvatica* L.) in jesena (*Fraxinus sp.*). Vzrok za izbiro prav teh lesnih vrst je bil, da imamo eno podlago difuzno poroznega lesa (bukev) in eno venčasto poroznega lesa (jesen). Bukev spada med najbolj razširjene listavce v naših gozdovih, jesen pa nam omogoča lahek nadzor nad dogajanjem na površini, saj gre za zelo svetlo lesno podlago. Poleg tega s svojo venčasto porozno strukturo omogoča zapolnjevanje por za doseganje rustikalnega izgleda.

Iz lesa obeh lesnih vrst smo pripravili radialno orientirane vzorce dveh dimenziij, in sicer večje vzorce z dimenrijami 300 mm × 150 mm × 20 mm ter manjše z dimenrijami 250 mm × 80 mm × 20 mm. Za vsako lesno vrsto smo pripravili 12 vzorcev večjih dimenziij in šest vzorcev manjših dimenziij ter dva

manjša vzorca za kontrolo, ki ju nismo premazali. Vzorce smo nažagali, poskobljali in jih pred samim nanosom olja dobro zbrusili z brusnim papirjem granulacije 180. Večje vzorce smo nato uporabili za preizkušanje odpornosti proti hladnim tekočinam ter suhi topoti, manjše vzorce pa za preizkušanje fotostabilnosti.

## 2.2 PREMAZNA SREDSTVA

### 2.2 COATING MATERIALS

V naši raziskavi smo za obarvanje z utekočinjenim lesom (UL) uporabili dva oljna premaza, tungovo olje ter sredstvo Bioimpregnol WM, oba proizvajalca Helios TBLUS d.o.o., član skupine KANSAI HELIOS (Količev, Slovenija).

Tungovo olje je pridobljeno s stiskanjem semen iz oreščkov tungovega drevesa (*Vernicia fordii*). Je razmeroma poceni in okolju prijazno, ob stiku z zrakom se posuši in tvori prozoren sloj. Tungovo olje se je doslej izkazalo za eno najučinkovitejših olj za zaščito lesa. Vendar, tako kot druga olja zaradi visoke viskoznosti ne prodre globoko v les. Premaz iz tungovega olja naj bi se uporabljal tudi za površine, ki so izpostavljene morski vodi in v visokogorskih klimatskih pogojih (Sam, 2020).

Bio impregnol WM (v nadaljevanju bioimpregnol olje) je impregnacijsko sredstvo na osnovi naravnih rastlinskih olj in mineralnega medicinskega olja. Primerno je za zaščito notranjega lesenega pohištva, kot so lesene omare, mize, postelje. Ima tudi certifikat SIST EN 71-3 (2013) za varnost otroških igrač, zato je primeren tudi za zaščito otroškega pohištva. Kot navaja proizvajalec, je pomembno, da površino, obdelano z oljem, redno vzdržujemo in tako podaljšamo njeno življenjsko dobo (Helios, 2017).

## 2.3 UTEKOČINJEN LES

### 2.3 LIQUEFIED WOOD

V raziskavi uporabljen UL je bil pridobljen iz lesa pajesena (*Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle). Kot topilo v procesu utekočinjenja je bil uporabljen etilen glikol ( $\text{CH}_2\text{OH}$ )<sub>2</sub>, kot katalizator pa žveplova (VI) kislina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Natančen opis postopka priprave UL je opisan v raziskavi Merela in sodelavci (2019). Delež suhe snovi v UL je znašal 35,7 %, izmerjena viskoznost UL z Brookfieldovim viskozimetrom (model DV-II+ Pro) pri izbranem vretenu št. 7, hitrosti 100 obratov vretena na minuto in obremenitvi osi 45,9 %, pa je bila 4570 mPas.

## 2.4 PRIPRAVA PREMAZOV IN NANAŠANJE

### 2.4 COATING PREPARATION AND APPLICATION

Olji smo v UL z magnetnim mešalom zmešali v dveh masnih razmerjih, in sicer olje: UL = 10: 1 in olje: UL = 10: 2. Vzorce iz lesa jesena in bukve smo izdatno premazali ročno z gobico, počakali nekaj minut in nato odvečno količino obrisali s suho gobico. Nanos smo vseskozi spremljali s tehtanjem. Povprečna količina prvega nanosa vseh pripravkov skupaj je znašala 27,2 g/m<sup>2</sup>. Naslednji dan je sledil še drugi nanos premaznih sredstev, ki je povprečno znašal 12,8 g/m<sup>2</sup>, kar je bilo pričakovano, saj se sredstva zaradi predhodnega nanosa niso več tako vpijala v podlago.

## 2.5 MERJENJE BARVE IN IZRAČUN BARVNIH RAZLIK

### 2.5 COLOUR MEASUREMENT AND CALCULATION OF COLOUR DIFFERENCES

Za numerično vrednotenje barve smo uporabili spektrofotometer SP62, proizvajalca X-Rite GmbH-OPTRONIK (Planegg, Nemčija). Pri tem smo uporabili standardizirano svetlobo D65 in vključeno zrcalno komponento (*SPIN—specular component included*) (Pavlič et al., 2008). Za merjenje barve smo izbrali CIELAB sistem, ki je najpogosteje uporabljen in izpopolnjen sistem za numerično vrednotenje barve. Predstavlja matematično kombinacijo karteziskskega in cilindričnega koordinatnega sistema (Golob & Golob, 2001), barva pa je opredeljena s tremi osnovnimi vrednostmi:

- $L^*$  – določa svetlost barve in zavzema vrednost od 0 (absolutno črno) do 100 (absolutno belo),
- $a^*$  – določa lego barve na rdeče (+)–zeleni (–) osi,
- $b^*$  – določa lego barve na rumeno (+)–modri (–) osi.

Po CIELAB sistemu barvne razlike izrazimo z vrednostjo  $\Delta E^*$ , ki jo izračunamo po naslednji enačbi (1):

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

kjer je:

$\Delta L^*$  ... razlika med barvno komponento svetlosti barve  $L^*$ ,

$\Delta a^*$  ... razlika med barvno komponento  $a^*$  in  $\Delta b^*$  ... razlika med barvno komponento  $b^*$ .

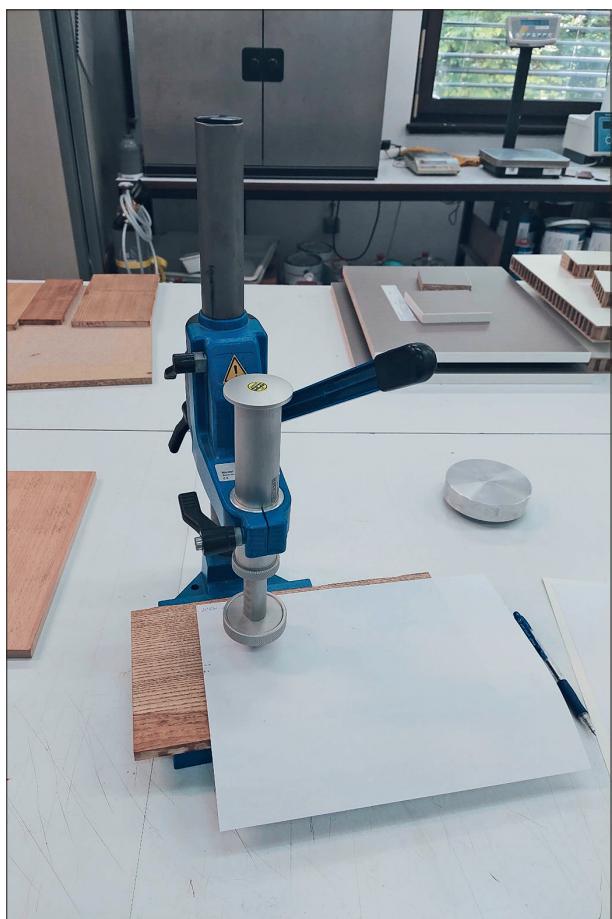
Na vsakem vzorcu smo opravili po 10 meritev barve pred premazovanjem in po njem ter po izpo-

staviti UV žarkom. Vsaka meritev je bila opravljena na različnem mestu. S tem smo pridobili kar se da objektivne rezultate. Za lažjo vizualno predstavo površin vzorcev smo le-te dodatno še optično prebrali, za kar smo uporabili optični bralnik Mustek S 2400 Plus A3 (Mustek Europe B.V., Nizozemska) (ločljivost 600 pik na palec, barvna globina 24 bitov).

## 2.6 PROUČEVANJE HITROSTI SUŠENJA

### 2.6 DRYING TIME MONITORING

Hitrost sušenja premaznih sistemov smo začeli spremljati tretji dan po zadnjem, drugem nanosu premazov. Spremljali smo jo en teden vsak dan, nato pa v razmaku enega tedna do končne suhosti. Za to smo uporabili metodo z obteževanjem po standardu DIN 53 150 (2007), ki smo jo prilagodili tako, da smo določali samo zadnjo stopnjo suhosti (7) z največjo obremenitvijo površine. Za preizkus smo potrebovali napravo za obteževanje (Drying Time Tester Model 415, ERICHSEN GmbH & Co.



Slika 1. Določanje hitrosti sušenja.

Figure 1. Drying time determination.

KG, Hemer, Nemčija), list papirja formata A4 ter premazan vzorec večjih dimenzijs. List papirja smo položili na premazano površino in ga obremenili z gumijastim diskom premera 20 mm in pritisno silo 200 N za 60 s (slika 1). Premazni sistem je bil posušen, ko pri tovrstnem obremenjevanju na sprednji in zadnji strani lista ni bilo več vidnih sledi premaza, prav tako pa na površini ni bilo zaznati nobenih sprememb.

### 2.7 DOLOČANJE ODPORNOSTNIH LASTNOSTI POVRŠINE

#### 2.7 DETERMINATION OF SURFACE RESISTANCE PROPERTIES

##### 2.7.1 Odpornost proti hladnim tekočinam

###### 2.7.1 Resistance to cold liquids

Odpornost površin proti hladnim tekočinam smo določali po metodi SIST EN 12720 (2014). Pri tem smo uporabili naslednje tekočine in čase izpostavitve: kava–10 min, 1 h, 6 h; voda–1 h, 6 h; aceton–2 min, 10 min; znoj (kislinski)–1 h; znoj (bazični)–1 h; čistilno sredstvo–6 h, alkohol (48 % raztopina etanola)–1 h; rdeče vino (refošk, proizvajalec Vinakoper iz Kopra)–1 h. Kislinski in bazični znoj ter čistilno sredstvo smo pripravili po navodilih standarda SIST EN 12720 (2014).

Postopek preskušanja je potekal tako, da smo papirnat tampon gramature 480 g/m<sup>2</sup> najprej za 30 s namočili v izbrano preizkusno tekočino, nato položili na vzorec in pokrili s stekleno čašo. Po predvidenem pretečenem času izpostavitve smo tampon odstranili. Ocenjevanje je potekalo 16 h po zaključeni izpostavitvi. Pred ocenjevanjem smo vzorce očistili s predpisano raztopino čistilnega sredstva. Površino smo ocenjevali s številčnimi vrednostmi, in sicer po številčni lestvici od 5 (najboljša ocena) do 1 (najslabša ocena) (SIST EN 12720 (2014)).

##### 2.7.2 Odpornost proti suhi topoti

###### 2.7.2 Resistance to dry heat

Odpornost površine proti suhi topoti smo določali po standardu SIST EN 12722 (2009). Standardizirane aluminijaste diske smo segreli v sušilniku na 60 °C in jih za 20 min izpostavili na površini. Ocenjevanje je potekalo 16 ur po zaključeni obremenitvi. Površino smo zopet ocenjevali s številčnimi vrednostmi, in sicer po številčni lestvici od 5 (najboljša ocena) do 1 (najslabša ocena) (SIST EN 12722 (2009)).

## 2.8 IZPOSTAVITEV VZORCEV

### 2.8 SAMPLE EXPOSURE

Da bi preverili fotostabilnost površin, premazanih z obarvanimi oljnimi pripravki, smo vzorce izpostavili za 7 dni v UV komori za umetno pospešeno staranje brez kondenzacije ali vodnega pršenja. Izpostavitev smo izvedli s klasično UV žarnico z žarilno nitko ULTRA VITALUX 300 W (Osram, 2021), ki poleg vidne svetlobe seva tudi z UV svetlobo valovne dolžine od 315 nm do 400 nm (UVA; 13,6 W) in od 280 nm do 315 nm (UVB; 3,0 W). Po izpostavljenosti smo preizkušance odstranili iz komore in jih pred merjenjem barve 24 ur klimatizirali pri sobni temperaturi ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

## 3 REZULTATI IN RAZPRAVA

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

Za lažje označevanje rezultatov smo v preglednicah in slikah uporabili oznake, in sicer: tungovo olje (T), bioimpregnol olje (B), bukovina (b), jesenovina (j) ter mešalno razmerje (X: UL=10: X).

#### 3.1 HITROST SUŠENJA

##### 3.1 DRYING TIME

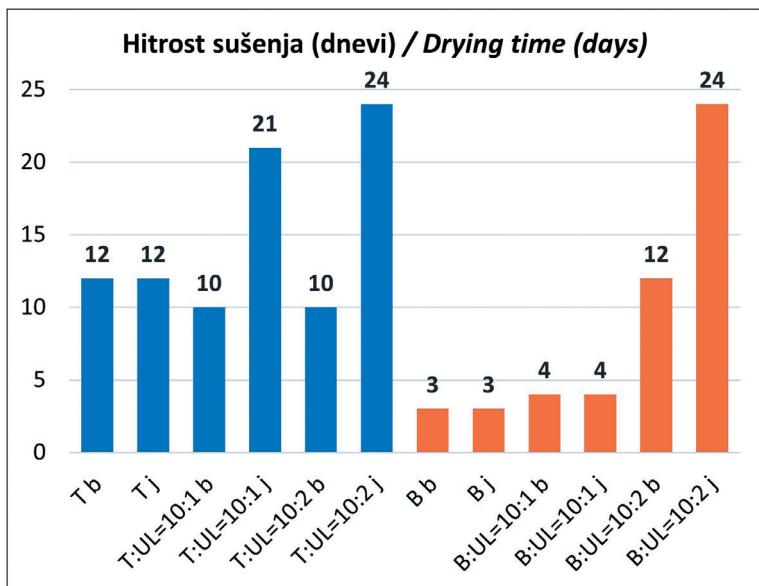
Hitrost sušenja premaznih sistemov smo spremljali, da bi ugotovili, kako na sušenje premaza vpliva lesna vrsta, uporabljeno olje ter dodatek UL.

Iz slike 2 je razvidno, da se je bioimpregnol olje (oranžni stolpci) utrjevalo in se sušilo hitreje kot tungovo olje (modri stolpci). Podlagi, premazani le z bioimpregnol oljem, sta se sušili 3 dni, podlagi, pre-

mazani s premazom, zmešanim z UL, v razmerju B: UL=10: 1, pa 4 dni. Bukov vzorec, premazan s premazom B: UL=10: 2, 12 dni in jesenov vzorec 24 dni.

Če pogledamo še tungovo olje, opazimo, da je prišlo do večjih razlik v času utrjevanja. Predvidevamo lahko, da je do odstopanj prišlo tudi zaradi različne količine nanosa premazov. Najkrajši čas sušenja sta potrebovala bukova vzorca, premazana z mešanico tungovega olja in UL v razmerju T: UL=10: 1 in T: UL=10: 2, in sicer 10 dni. Sledita jesen in bukev, premazana s čistim tungovim oljem (12 dni) ter jesen, premazan s T: UL=10: 2 (21 dni). Najdlje se je sušil jesenov vzorec, premazan s T: UL=10: 2.

Iz dobljenih podatkov o času sušenja lahko sklepamo, da dodatek UL upočasni sušenje premaznega sistema. Na počasnejše sušenje z UL pripravljenih mešanic bi lahko vplivale slabo hlapne komponente iz UL, kot je npr. etilen glikol, glicerol. Zelo verjetno UL tudi otežuje dostop kisika iz zraka, ki promovira sušenje olj. Velja pa še omeniti, da tudi že sam UL zelo počasi utrjuje. Budija (2010) je v svoji raziskavi ugotovil, da utekočinjen topolov les v glicerolu za 98 % stopnjo zamreženja pri  $130^\circ\text{C}$  potrebuje kar 7 dni. Kakšen bi bil ta čas utrjevanja pri sobnih pogojih, pri katerih so se sušili naši sistemi, pa ni znano. Poleg tega pa na sušenje vplivajo tudi lastnosti premazane podlage. Tako lahko opazimo počasnejše sušenje premaznih sredstev na jesenovi podlagi (slika 2, b in j). Pri bukovem lesu so pore sicer manjše (tangencialni premer trahej okoli  $100 \mu\text{m}$ ), a le-teh je veliko in so dokaj enakomerno (difuzno) razporejene (Čufar, 2016). Zaradi tega so



Slika 2. Hitrost sušenja (T – tungovo in B – bioimpregnol olje, UL – utekočinjen les, b – bukovina, j – jesenovina, 10: 1 ali 10: 2 – mešalno razmerje).

Figure 2. Drying time (T – tung and B – bioimpregnol oil, UL – liquefied wood, b – beech wood, j – ash wood, 10:1 ali 10:2 – mixing ratio).

se uporabljena premazna sredstva hitreje in globlje vpijala, kar je ob enakem nanosu kot pri jesenovem lesu rezultiralo v manjši količini sredstva na površini lesa, ki se je tako lahko hitreje sušilo. Jesenov les pa je venčasto porozen, sicer ima premer trahej nad 200 µm, a teh je dosti manj kot pri bukovem lesu in so razporejene predvsem v ranem lesu. Osnovno tkivo pa je sestavljeno predvsem iz debelostenih vlaken (Čufar, 2006), ki so slabo vpijala premazna sredstva.

### 3.2 ODPORNOSTNE LASTNOSTI POVRŠINE

#### 3.2 SURFACE RESISTANCE PROPERTIES

Pri določanju odpornosti površin proti suhi topoti pri temperaturi 60 °C na nobeni površini preskušenih vzorcev nismo zaznali sledi poškodb oz. sprememb (ocena 5). Ocenimo lahko, da so vsi uporabljeni sistemi relativno dobro odporni proti suhi topoti.

Po izpostavljenosti hladnim tekočinam smo sprva poškodbe ocenili pri sobni svetlobi, nato pa

še v kabinetu za opazovanje poškodb. Kot rezultat smo vedno navedli najnižjo oceno, ki smo jo zaznali pri omenjenem načinu opazovanja. Ocene odpornosti so podane v preglednici 1. Za večjo preglednost smo celice ocenobarvali z zeleno-rumeno barvno lestvico, kjer zelenkast odtenek predstavlja najboljše ocene, rumenkast pa najslabše.

Vidimo lahko, da so sistemi s tungovim oljem na splošno odpornejši proti hladnim tekočinam kot sistemi z bioimpregnol oljem. Videti je tudi, da dodajanje UL v tungovo olje ne zmanjša odpornosti premaznega sistema proti hladnim tekočinam, medtem ko je to pri bioimpregnol olju nekoliko drugače, saj sta se sistema z največjim dodatkom UL (10: 2) izkazala za slabše odporna proti čistilnemu sredstvu, acetonu in etanolu. Predvidevamo lahko le, da je ta slabša odpornost proti omenjenim tekočinam posledica manjše stopnje polimerizacije sушčega se olja zaradi večjega dodatka UL, ki je oteževal za utrjevanje potreben dostop kisika iz zraka. Do izpiranja UL iz utrjenega filma, ki bi tudi lahko

Preglednica 1. Odpornost površinskih sistemov proti hladnim tekočinam (T – tungovo in B – bioimpregnol olje, UL – utekočinjen les, b – bukovina, j – jesenovina, 10: 1 ali 10: 2 – mešalno razmerje).

Table 1. Resistance of surface systems to cold liquids (T – tung and B – bioimpregnol oil, UL – liquefied wood, b – beech wood, j – ash wood, 10:1 ali 10:2 – mixing ratio).

Tekočina / Liquid	Izpostavitev / Exposure	T b	T j	T:UL=10:1 b	T:UL=10:1 j	T:UL=10:2 b	T:UL=10:2 j	B b	B j	B:UL=10:1 b	B:UL=10:1 j	B:UL=10:2 b	B:UL=10:2 j
Voda / Water	6 h	4	5	5	5	5	5	5	4	5	4	4	4
	1 h	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Čistilno sredstvo / Cleaning agent	6 h	4	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	3
Kava / Coffe	6 h	4	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	4
	1 h	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10 min	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5
Aceton / Acetone	2 min	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10 min	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	3	3
Znoj-kislina / Perspiration-acid	1 h	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
Znoj-baza / Perspiration-basic	1 h	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Etanol (48%) / Ethanol (48%)	1 h	4	5	4	5	5	5	5	5	5	3	3	
Vino / Vine	1 h	4	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5

rezultiralo v slabši odpornosti proti tekočinam, pa ni prišlo, saj so bili papirnati tamponi po izpostavitvi čisti/nekontaminirani.

Določanje odpornosti proti hladnim tekočinam je izrednega pomena, saj nam omogoča, da glede na dobljene rezultate preizkušenih vzorcev določimo namen, za katerega se lahko premaz oz. premazana površina uporablja.

Z izjemo B: UL=10: 2 so ostali preskušeni sistemi dobro odporni proti suhi temperaturi in hladnim tekočinam, saj so njihove odpornostne lastnosti boljše od sistemov, ki sta jih v svoji raziskavi proučevala Pogorelčnik (2017) (laneno, orehovo, konoopljino, kokosovo, decking in tungovo olje) in Bence (2013) (laneno, tungovo, konopljino, parafinsko in olje za les v stiku z živili, premaz na osnovi sončničnega, sojinega in osatovega olja, laneni firnež, voščena lazura, čebelji vosek in še dve mešanici okolju prijaznih sredstev). Prav tako so naši rezultati boljši od rezultatov iz literature, kot jih navajata Petrič (2002a; b) ter Mihevc in sodelavci (1994), ki ugotavljata, da imajo oljene in voskane površine v splošnem slabšo odpornost proti tekočinam.

### 3.3 SPREMENBA BARVE PO PREMAZOVANJU IN PO IZPOSTAVITVI

### 3.3 COLOUR CHANGE AFTER COATING AND AFTER EXPOSURE

Spremembe barve, ki so se zgodile zaradi premazovanja vzorcev, so prikazane v preglednici 2. Iz vrednosti sprememb posameznih barvnih komponent  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  in  $\Delta b^*$  je razvidno, da so vsi vzorci po premazovanju potemneli, pordečeli in porumeneli. Najmanjšo barvno razliko  $\Delta E^*$  opazimo pri vzorcih, premazanih z bioimpregnol oljem (B b, B j), največjo pa pri jesenovem vzorcu, premazanem s premazom B: UL=10: 2. Videti je torej, da bioimpregnol olje povzroča manjše barvne spremembe kot tungovo olje. Olja v kombinaciji z UL povzročajo večje spremembe kot čista olja, kar je seveda posledica temnejše mešanice olj in UL, ki je v tekoči fazi temno rjavo obarvan. Večje spremembe v barvi so se po premazovanju zgodile na podlagi iz jesenovega lesa. Sklepamo, da je to posledica začetne svetlejše barve samega jesenovega lesa.

V preglednici 3 primerjamo barvo vzorcev pred in po 7-dnevni izpostavitvi UV svetlobi. Opazimo, da rezultati predvsem pri vrednosti  $\Delta L^*$  precej variirajo. Večina vzorcev je posvetlila in porumenela,

Preglednica 2: Sprememba barvnih komponent pred premazovanjem in po njem ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  in  $\Delta b^*$ ) ter izračunana sprememba barve ( $\Delta E^*$ ) (T – tungovo in B – bioimpregnol olje, UL – utekočinjen les, b – bukovina, j – jesenovina, 10: 1 ali 10: 2 – mešalno razmerje).

**Table 2. Difference of colour components before and after exposure ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  in  $\Delta b^*$ ) and calculated colour difference ( $\Delta E^*$ ) (T – tung and B – bioimpregnol oil, UL – liquefied wood, b – beech wood, j – ash wood, 10:1 ali 10:2 – mixing ratio).**

Sistem / System	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
T b	-11,1	5,7	10,5	16,3
T j	-3,9	1,9	10,6	11,5
T:UL=10:1 b	-16,9	3,6	5,2	18,0
T:UL=10:1 j	-14,9	4,0	9,5	18,1
T:UL=10:2 b	-13,0	4,5	7,9	15,8
T:UL=10:2 j	-15,2	3,5	7,2	17,2
B b	-5,6	2,2	5,4	8,1
B j	-2,2	0,7	3,0	3,8
B:UL=10:1 b	-15,0	2,6	3,9	15,7
B:UL=10:1 j	-21,8	5,2	2,5	22,6
B:UL=10:2 b	-16,1	2,8	3,8	16,8
B:UL=10:2 j	-30,5	4,9	3,0	31,0

vzorci so postali malenkost bolj rdečasti. Razberemo lahko, da so potemneli le vzorci, premazani s čistim tungovim in bioimpregnol oljem. Najmanjšo razliko v barvi  $\Delta E^*$  so imeli bukovi vzorci, premazani s tungovim oljem v razmerju T: UL=10: 1 in T: UL=10: 2 in s čistim tungovim oljem. Največje barvne razlike  $\Delta E^*$  pa so se pojavile na jesenovih vzorcih, premazanih z bioimpregnol oljem in v primeru njegove kombinacije z UL.

Iz dobljenih rezultatov lahko sklepamo, da je za barvne spremembe, povzročene zaradi UV žarkov, bolj dovetno bioimpregnol olje. Dodajanje UL v oljna premaza bistveno ne izboljša odpornosti premaznih sistemov proti barvnim spremembam. Zanimivo je tudi, da so barvne spremembe premazanih bukovih vzorcev s čistim tungovim in bioimpregnol oljem ter njunih mešanic z UL vseeno manjše kot so barvne spremembe nepremazanih bukovih vzorcev (preglednica 3,  $\Delta E^*_{b} = 10,5$ ), medtem ko to za jesenove vzorce ne velja.

Preglednica 3. Sprememba barvnih komponent ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  in  $\Delta b^*$ ) in izračunana sprememba barve po izpostavitvi ( $\Delta E^*$ ) (T – tungovo in B – bioimpregnol olje, UL – utekočinjen les, b – bukovina, j – jesenovina, 10: 1 ali 10: 2 – mešalno razmerje).

**Table 3. Difference of colour components ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  in  $\Delta b^*$ ) and calculated colour difference after exposure ( $\Delta E^*$ ) (T – tung and B – bioimpregnol oil, UL – liquefied wood, b – beech wood, j – ash wood, 10:1 ali 10:2 – mixing ratio).**

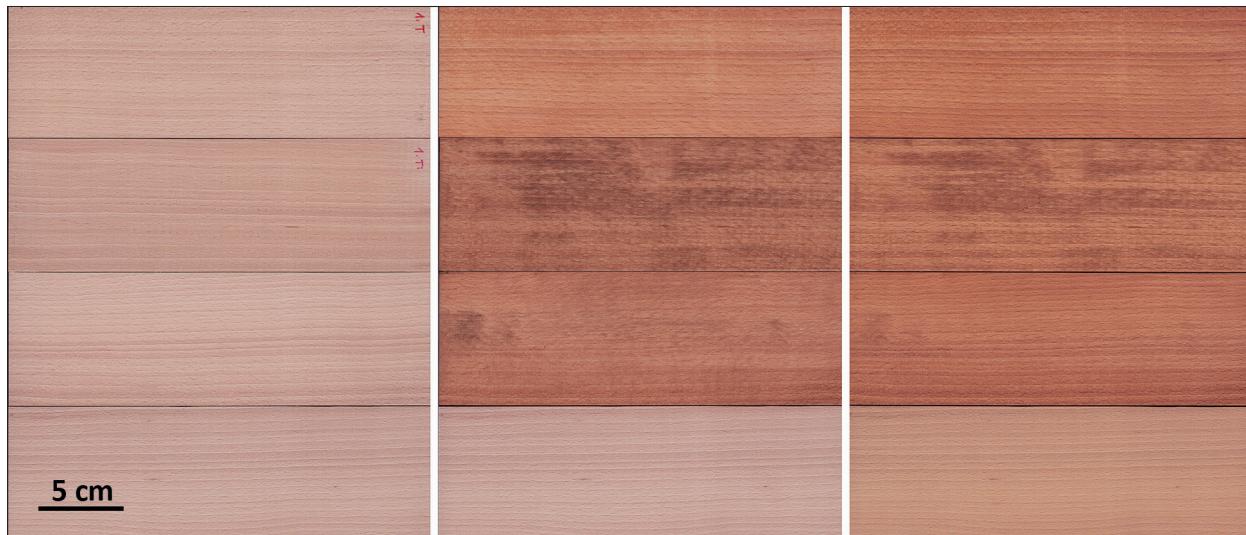
Sistem / System	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$
T b	-3,6	1,3	2,8	4,8
T j	-7,0	4,3	9,5	12,6
T:UL=10:1 b	1,9	1,2	3,4	4,1
T:UL=10:1 j	0,6	2,5	7,1	7,6
T:UL=10:2 b	-0,8	1,6	3,9	4,3
T:UL=10:2 j	1,2	1,9	7,7	8,1
B b	-4,9	2,5	7,4	9,2
B j	-6,5	4,0	13,8	15,8
B:UL=10:1 b	4,5	1,0	5,0	6,8
B:UL=10:1 j	8,9	-1,5	8,9	12,7
B:UL=10:2 b	4,6	1,1	5,2	7,0
B:UL=10:2 j	13,8	-0,2	7,5	15,7
b	-4,6	1,8	9,1	10,5
j	-5,7	2,9	11,6	13,2

### 3.3.1 Primerjava optično prebranih vzorcev

#### 3.3.1 Scanned sample comparison

Vzorce smo optično prebrali pred premazovanjem in po njem ter po izpostavitvi UV svetlobi. Namen tega je bil vizualizirati spremembe, ki so se zgodile na vzorcih po posameznem koraku. Vzorce smo vedno optično prebrali po enakem zaporedju. Od spodaj navzgor se najprej nahaja kontrolni nepremazani vzorec navedene lesne vrste, nato vzorec, premazan z omenjenim oljem v razmerju 10: 2, nato vzorec, premazan v razmerju 10: 1, čisto zgoraj pa se nahaja vzorec, premazan s čistim oljem (slike od 3 do 6). Vse prej navedene razlike barvnih komponent in izračunane spremembe barve po premazovanju ter po izpostavitvi se lepo vidijo iz slik optično prebranih vzorcev in se vizualno ujemajo z rezultati iz preglednic 2 in 3.

S primerjavo slik vzorcev opazimo, da je pri oljih, ki so zmešana v kombinaciji z UL, prišlo do močnejšega obarvanja. To je predvsem vidno na vzorcih iz jesenovega lesa, saj gre v osnovi za svetel les (slike 5 in 6). Največjo razliko v barvi po premazovanju lahko opazimo pri premazih, mešanih v razmerju 10: 2, kar je pravzaprav pričakovano, saj je stopnja obarvanja višja. Pri vzorcih, ki so bili obsevani z UV svetlobo, pa lahko ugotovimo, da z UL obarvani vzorci niso najbolj fotostabilni. Jasno razvidno je, da so ti vzorci po izpostavitvi močno obledeli in izgubili temno barvo, ki jo je dajal UL, zmešan



Slika 3. Bukovi vzorci pred (levo) premazovanjem s tungovim oljem in po njem (v sredini) ter po UV izpostavitvi (desno).

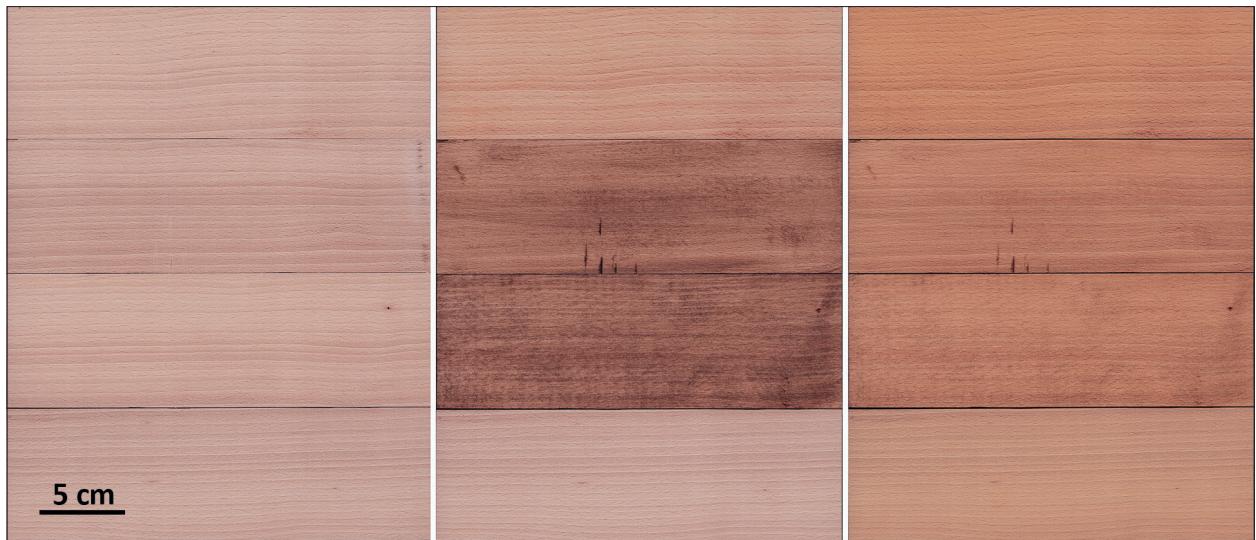
Figure 3. Beach samples before (left) and after coating with tung oil (in the middle) and after UV exposure (right).

s premaznim oljem. To se še najbolj opazi pri jesenovih vzorcih, premazanih z bioimpregnol oljem, so pa ti vzorci po izpostavitvi UV svetlobi kljub temu ohranili rustikaleni izgled, temnejše obarvane pore (slika 6)

#### 4 SKLEPI

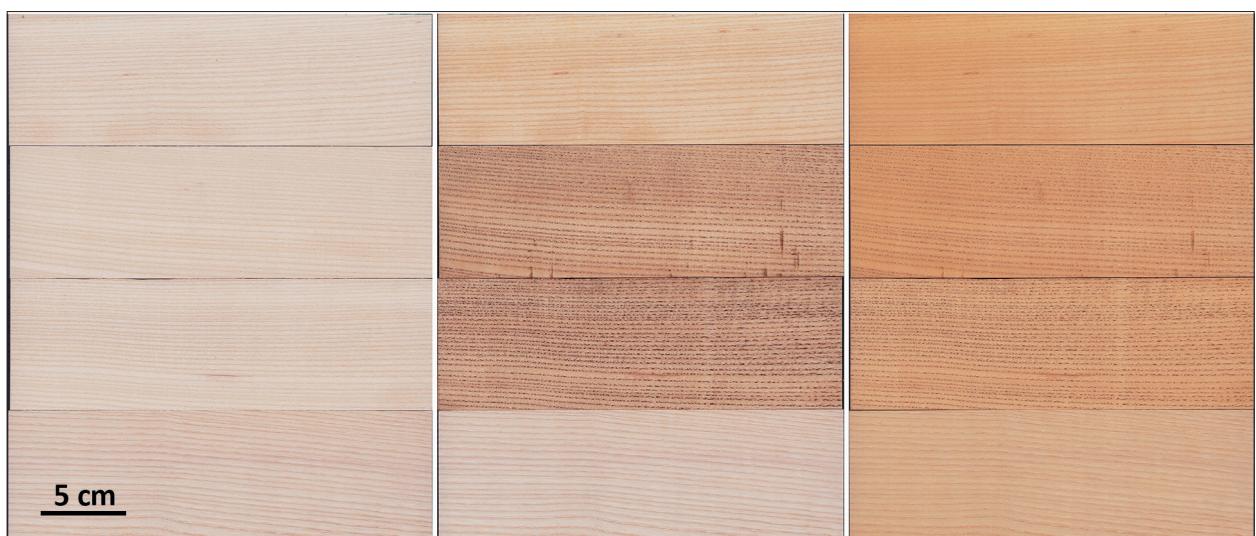
#### 4 CONCLUSIONS

Rezultati naše raziskave so pokazali, da se je najhitreje sušilo čisto bioimpregnol olje, ki je za osušitev potrebovalo 3 dni, ter bioimpregnol olje v kombinaciji z UL (B: UL=10: 1), ki je za utrjevanje potrebovalo 4 dni. Najdlje sta za utrjevanje potrebovala sistema T: UL=10: 2 in B: UL=10: 2 na jesenovi podlagi, in sicer 24 dni. Sklepamo lahko, da je



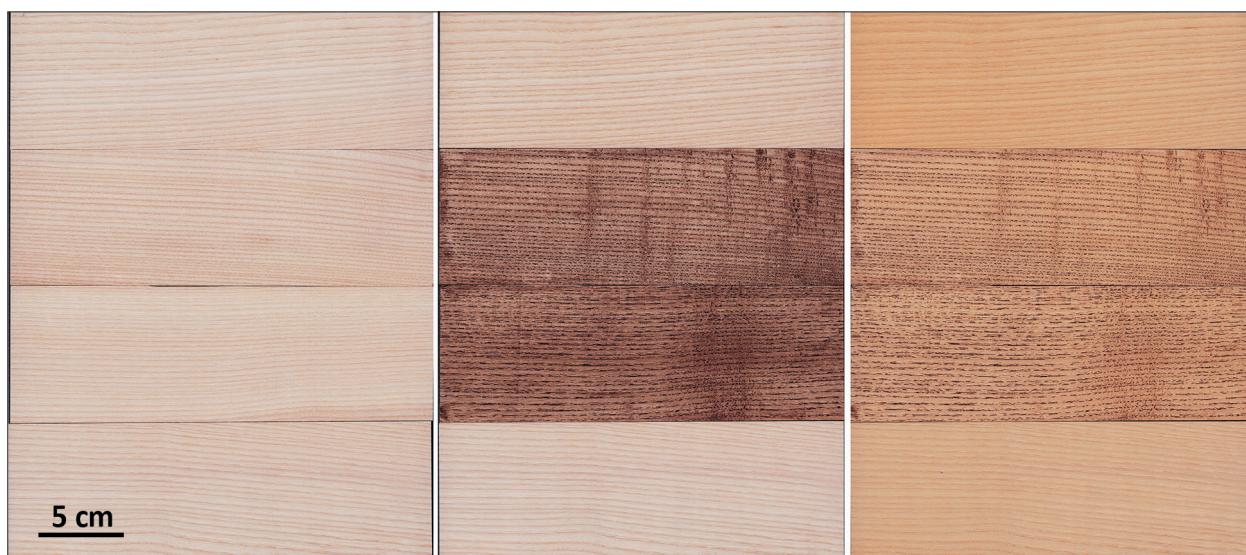
Slika 4. Bukovi vzorci pred (levo) premazovanjem z bioimpregnol oljem in po njem (v sredini) ter po UV izpostavitvi (desno).

Figure 4. Beach samples before (left) and after coating with bioimpregnol oil (in the middle) and after UV exposure (right).



Slika 5. Jesenovi vzorci pred (levo) premazovanjem s tungovim oljem in po njem (v sredini) ter po UV izpostavitvi (desno).

Figure 5. Ash samples before (left) and after coating with tung oil (in the middle) and after UV exposure (right).



Slika 6. Jesenovi vzorci pred (levo) premazovanjem z bioimpregnol oljem in po njem (v sredini) ter po UV izpostavitvi (desno).

Figure 6. Ash samples before (left) and after coating with bioimpregnol oil (in the middle) and after UV exposure (right).

bioimpregnol olje hitreje sušeče kot tungovo olje. Bolj kot olja obarvamo z UL, počasnejše bo utrjevanje premaza.

Če primerjamo spremembo barve pred premazovanjem in po njem, opazimo, da je do največje spremembe prišlo na jesenovi podlagi, premazani z bioimpregnol oljem v kombinaciji z UL. Vzrok za takšne rezultate lahko pripisemo temneje obarvanemu UL ter jesenovi podlagi, ki je zelo svetla. Do najmanjših barvnih sprememb je prišlo na podlagah, premazanih samo z bioimpregnol oljem. Pri barvni spremembi vzorcev po izpostavitvi UV svetlobi je do največje barvne spremembe prišlo pri vzorcih, premazanih s čistim bioimpregnol oljem in bioimpregnol oljem v kombinaciji z UL. Rezultati nakazujejo, da je bioimpregnol olje mnogo bolj foto nestabilno kot tungovo olje.

Najboljša odpornost proti hladnim tekočinam ima premaz T: UL=10: 2. Na obeh podlagah, premazanih s tem premazom, namreč ni bilo vidnih nobenih poškodb. Sklepamo lahko, da je tungovo olje v primerjavi z bioimpregnol oljem odpornejše proti hladnim tekočinam. Pri izpostavljenosti suhi toploti pri 60 °C ni prišlo do vidnih napak na nobeni podlagi. Trdimo lahko, da so vsa olja in z UL mešana olja odporna na vpliv suhe topote.

Vsako olje ima drugačne lastnosti, druge prednosti in slabosti. Uporaba posameznega olja ozir-

ma olja v kombinaciji z UL je predvsem odvisna od potreb in mesta uporabe površine. Naša raziskava je potrdila, da je UL kompatibilen s tungovim in bioimpregnol oljem, ter se posledično tako lahko uporablja za obarvanje le-teh. Potrdili smo tudi, da dodajanje UL v tungovo olje ne vpliva na odpornost tako premazanih površin proti hladnim tekočinam. Žal pa dodajanje UL v olja upočasnjuje hitrost sušenja. Dodatno smo tudi ugotovili, da z UL obarvani premazi niso najbolj fotostabilni. Zaradi tega bi bilo zanimivo izvesti primerjalno raziskavo z uporabo industrijskih pigmentnih past, da bi dejansko lahko potrdili ali ovrgli to domnevo.

## 5 POVZETEK

## 5 SUMMARY

In our research, we investigated the possibility of mixing liquefied wood (LW) with tung oil and commercially available Bio impregnol WM oil (hereinafter referred to as bioimpregnol oil). At the same time, we wanted to test whether the addition of LW to oil coatings affects the drying speed and the resistance properties of surfaces coated in this way. We also wanted to investigate whether the addition of LW to oil coatings increases the resistance of the coated surface to photodegradation.

Solid beech (*Fagus sylvatica* L.) and ash (*Fraxinus sp.*) woods were used to produce the samples. The LW used for the study was obtained from wood of the tree of heaven (*Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle). During liquefaction, ethylene glycol was used as a solvent and sulphuric acid as a catalyst. The oils were mixed with LW using a magnetic stirrer in two mass ratios, namely oil: LW = 10: 1 and oil: LW = 10: 2. The ash and beech wood samples were coated by hand with a sponge. The application was carried out in the outlet, waiting a few minutes and then wiping off the excess amount with a dry sponge. After application the drying speed was first monitored, and after drying the resistance of the surfaces to cold liquids and dry heat was determined. We also subjected the surfaces to artificial ageing under ultraviolet (UV) light to determine the role of the LW additive. The colour differences were determined using colour measurements before and after coating and after exposure to UV light.

The results of our tests showed that pure bioimpregnol oil dried the fastest, while oil mixtures with the highest LW additive, in a ratio of 10:2, dried the longest. The more we stained the oils with LW, the slower the coating cured. The greatest colour change after coating occurred with the ash base coated with bioimpregnol oil in combination with LW. The reason for these results lies in the dark colour of the LW and the very light colour of the ash wood. The least colour changes occurred with substrates that were only coated with bioimpregnol oil. After irradiation with UV light, the greatest colour changes occurred in samples coated with pure bioimpregnol oil and bioimpregnol oil in combination with LW. The results indicate that bioimpregnol oil is significantly less resistant to light than tung oil. The resistance of the surfaces of all coating systems used to cold liquids was very good, although tung oil was found to be even more resistant than bioimpregnol oil. We can also state that all oils and oils mixed with LW are resistant to the influence of dry heat.

Our research confirmed that LW is compatible with tung oil and bioimpregnol oil and can be therefore used for their staining. We have also confirmed that the addition of LW to tung oil does not affect the resistance of such coated surfaces to cold liquids. Unfortunately, the addition of LW to oils slows down the drying speed. We have also found

that coatings stained with LW are not the most light stable.

## ZAHVALA

## ACKNOWLEDGEMENT

Za financiranje raziskave se zahvaljujemo Javni agenciji za raziskovalno in inovacijsko dejavnost (ARIS) in programskima skupinama P4-0015 in P4-0430. Prav tako se zahvaljujemo podjetju Helios TBLUS d.o.o. član skupine KANSAI HELIOS iz Domžal za donacijo premaznih sredstev.

## LITERATURA

### REFERENCES

- Bence, J. (2013). Lastnosti z bio-premazi obdelanih površin lesa na vadnega oreha. Mag. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo, 43 str.
- Budija, F. (2010). Izdelava in karakterizacija zamreženih premazov iz utekočinjenega topolovega lesa. Dokt. disertacija. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo, 132 str.
- Cheumani-Yona, A., Pori, P., Kričej, B., Kutnar, A., Budija, F., Tavzes, Č., & Petrič, M. (2012). Bleaching of liquefied wood for the preparation of aesthetically manageable biomaterials. *Journal of biobased materials and bioenergy*, 6(5), 601–607.
- Čufar, K. (2006). Anatomija lesa. Univerzitetni učbenik. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 185 str.
- Demirbaş, A. (2008). Liquefaction of biomass using glycerol. *Energy sources, part A: recovery, utilization and environmental effects*, 30, 1120–1126.
- DIN 53 150 (2007). Beschichtungsstoffe – Bestimmung des Trockengrades von Beschichtungen (Abgewandeltes Bandow-Wolff-Verfahren). Paints and varnishes – Determination of the drying stage of coatings (modified Bandow-Wolff method)
- Golob, V., & Golob, D. (2001). Teorija barvne metrike. V: Interdisciplinarnost barve. 1. del. V znanosti, Maribor, 2001. Jeler S., Kumar M. (ur.). Ljubljana, Tiskarna Pleško, 199–230.
- Helios (2017). Naravna in ekološka zaščita za notranje pohištvo z olji in voski bio impregnol. Tehnične informacije, Helios TBLUS d.o.o., Domžale, 2 str.
- Kumar, A. P., Petrič, M., Kričej, B., Žigon, J., Tywoniak, J., Hajek, P., Sever Škapin, A., & Pavlič, M. (2015). Liquefied wood based polyurethane-nanosilica hybrid coatings and hydrophobization by self-assembled monolayers of orthotrichlorosilane (OTS). *ACS sustainable chemistry & engineering*, 3(10), 2533–2541.
- Kurimoto, Y., Doi, S., & Tamura, Y. (1999). Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung*, 53, 617–622.
- Merela, M., Humar, M., Kariž, M., Šega, B., Žigon, J., Fajdiga, G., ..., & Rajh, D. (2019). WP4 Identification, collection and processing

- of IAPS: A.4.1–Analysis of structure and relevant properties of selected IAPS: D 4.1.2–Laboratory analysis of suitability for processing into wood product for 17 woody IAPS. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 186 str.
- Mihevc, V., Tišler, V., & Kranjc, A. (1994). Odpornost voskanih površin na reagente in toploto. Les, 46(1-2), 10–13.
- Osram (2021). Ultra vitalux 300 W 230 V E27: Data sheet. URL: [https://www.osram.com/ecat/ULTRA-VITALUX%20UV-A-UV-A-Ultraviolet%20lamps-Industry-Specialty%20Lighting/com/en/GPS01\\_1028569/ZMP\\_60829/](https://www.osram.com/ecat/ULTRA-VITALUX%20UV-A-UV-A-Ultraviolet%20lamps-Industry-Specialty%20Lighting/com/en/GPS01_1028569/ZMP_60829/) (27. 7. 2021).
- Pan, H., Shupe, T. F., & Hse, C. Y. (2007). Characterization of liquefied wood residues from different liquefaction conditions. Journal of applied polymer science, 105, 3739–3746.
- Pavlič, M., Kričej, B., & Petrič, M. (2008). Spektrofotometer: instrument za numerično vrednotenje barve in barvnih razlik. Les, 60(1), 22–23.
- Petrič, M. (2002a). Površinska obdelana lesenih talnih oblog z naravnimi olji. Korak, 5, 41–42.
- Petrič, M. (2002b). Površinska obdelava lesenih talnih oblog z voščenimi premazi. Korak, 6, 38–39.
- Pogorelčnik, A. (2017). Ocena primernosti različnih naravnih olj za površinsko obdelavo lesene nakite. Dipl. projekt. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo, 30 str.
- Sam (2020). Tungovo olje za površinsko zaščito lesa. Tehnične informacije, SAM Podjetje za komercialni inženiring d.o.o., Domžale, 4 str.
- SIST EN 12720 (2014). Pohištvo – Ugotavljanje odpornosti površine proti hladnim tekočinam–Furniture–Assessment of surface resistance to cold liquids.
- SIST EN 12722 (2009). Pohištvo – Ugotavljanje odpornosti površine proti suhi toploti–Furniture–Assessment of surface resistance to dry heat (ISO 4211-3:1993 modified).
- SIST EN 71-3 (2013). Varnost igrač–3. del: Migracija določenih elementov. Safety of toys–Part 3: Migration of certain elements.
- Teacă, C. A., Roşu, D., Mustaţă, F., Rusu, T., Roşu, L., Roşca, I., & Varganic, C. D. (2019). Natural bio-based products for wood coating. Bioresources, 14(2), 4873–4901.