

Vlatka Jirouš-Rajković, Hrvoje Turkulin, Vjekoslav Živković¹

Metode poboljšanja svojstava građevnog drva

Methods for improving building wood properties

Pregledni rad • Review paper

Prispjelo – received: 7. 12. 2006.

Prihvaćeno – accepted: 12. 3. 2007.

UDK: 630*833.15; 630*841.6

SAŽETAK • Posljednjih godina intenzivno se radi na razvoju metoda poboljšanja svojstava i trajnosti drva i sustava prevlaka-drvo. Svojstva drva poput dimenzionalne stabilnosti, vodoodbojnosti, otpornosti prema biološkoj razgradnji te otpornosti prema ultraljubičastoj i vidljivoj svjetlosti, pa čak i mehanička svojstva drva mogu se poboljšati modifikacijskim (toplinskim i kemijskim) postupcima. Nadalje, uvođenjem novih materijala za površinsku obradu s nanočesticama može se povećati vodoodbojnost, a dodatno i otpornost prema ultraljubičastom zračenju. Postupci toplinske modifikacije i acetilacija u inozemstvu se već komercijalno primjenjuju, dok se djelotvornost ostalih pokusnih postupaka, kao što je obrada površine nano premazima, tek treba potvrditi u praktičnoj primjeni. Zbog poboljšanih svojstava drvo ostaje konkurentan materijal u graditeljstvu, posebno za drvena pročelja, ograde, prozore i vrata, vrtni namještaj, ali i kao materijal za podove i namještaj u interijeru.

Ključne riječi: modifikacija drva, pregrijano drvo, acetilacija, nano premazi, drvoplastični kompoziti

ABSTRACT • The development of methods for improving wood properties and durability of wood and wood-coating system has been intensified lately. Wood properties such as dimensional stability, water repellency, biological resistance, lightfastness in ultraviolet (UV) and visible spectrum, and even mechanical properties, can be improved by modification methods, such as heat treatments and chemical modifications. Furthermore, the application of new finishing materials which incorporate nano-sized particles may lead to improved hydrophobicity and resistance to UV radiation. Heat treatments and acetylation are currently being commercially applied in EU, while the efficacy of other experimental modification methods, such as nano-coating finishing, seek final practical affirmation. Due to improved natural properties, wood still remains a competitive building material, particularly in applications for wooden claddings, fences, joinery, garden furniture, as well as for interior furniture and flooring.

Key words: wood modification, heat-treated wood, acetylation, nano-coatings, wood-plastic composites, WPC

1. UVOD 1 INTRODUCTION

Drvo u vanjskim konstrukcijama prolazi kroz niz kemijskih i fizikalnih promjena koje uzrokuju polaganu razgradnju njegove površine, što se uobičajeno naziva starenjem drva (Turkulin i dr., 1997).

Voda, bilo u obliku vodene pare, bilo u tekućem obliku, i ultraljubičasti dio Sunčeve svjetlosti glavni su činitelji propadanja drva u vanjskim konstrukcijama.

Izloženost drva vlažnosti, što potiče biološku razgradnju je neposredno ili posredno glavni uzrok oštećenja; oko 80 % svih šteta u vanjskim drvnim konstrukcijama povezano je s vlagom (Richter, 2005). Tako se i svi postupci poboljšanja trajnosti baziraju na sprečavanju štetnog utjecaja vode i ultraljubičastog zračenja na drvo, bilo promjenom sastojaka drva kemijskom modifikacijom, bilo toplinskom obradom. Nadalje, uvođenjem novih materijala za površinsku obradu koji sadržavaju čestice nano veličina, tzv. nano premaza, poboljšava se vodoodbojnost i posto-

¹ Autori su redom izvanredni profesor, profesor i asistent na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, Hrvatska.

¹ The authors are associate professor, professor and assistant at the Faculty of Forestry, University of Zagreb, Croatia.

janost površine na svjetlost. U Japanu i SAD-u, posebice na pročeljima, primjenjuje se tehnologija kombiniranja termoplastičnih sintetičkih materijala s drvnim vlaknima ili drvnim iverjem, tzv. drvno-plastični kompoziti.

2. TOPLINSKI OBRAĐENO DRVO (PREGRIJANO DRVO) 2 HEAT TREATED WOOD

Toplinska obrada ili pregrijavanje drva postupak je kojim se bez unošenja dodatnih kemikalija, samo pod utjecajem topline, tlaka i vlage, mijenja kemijska struktura staničnih stijenki (Hasan i Despot, 2003). Promjenom kemizma stanične stijenke smanjuje se njezin afinitet prema vodi te poboljšava dimenzijska stabilnost drva. Toplinska obrada drva pridonosi manjoj vodoupojnosti, poboljšava dimenzijsku stabilnost, povećava otpornost drva prema biološkoj razgradnji i pridonosi dubinskim, ravnomjernim promjenama boje u tamnije tonove. Pri tome četinjače dobivaju izgled starog drva i rabe se za imitaciju rustikalne gradnje, a pregrijane listače ostavljaju dojam egzotičnog drva. Manje vrijedna sirovina, npr. nepravna srž bukovine i jasenovine, ovim se postupkom može pretvoriti u estetski i tehnički vrijedne proizvode (npr. ekskluzivni parket), a pregrijana brezovina i topolovina u Skandinaviji se rabi za saune i namještaj. Ipak, pregrijano se drvo najčešće upotrebljava u vanjskim konstrukcijama za pročelja i ograde, nenosive konstrukcije, vanjske podove te prozore i vrata. Komercijalno se ističu prednosti pregri-

janog drva u smislu “eliminiranog” bubrenja i utezanja te “biološke otpornosti”, no treba imati na umu i nedostatak tog materijala: mehanička svojstva takvog drva bitno su smanjena, promjena boje na suncu nije stalna, drvo je sklono površinskim pukotinama i ne može se primijeniti u doticaju s tlom. Osim toga, proizvodi dulje vrijeme, čak mjesecima, šire miris paljevine u prostor. Različiti postupci termičke modifikacije komercijalno se primjenjuju već deset godina. Europski kapaciteti termički modificiranog drva već su danas veći od 50 000 m³ (Richter, 2005), a u Hrvatskoj se uvode dva komercijalna postrojenja za takvu obradu drva.

Toplinska obrada najčešće se provodi pri temperaturama od 120 °C do 280 °C, bez prisutnosti kisika, u trajanju 15 minuta do 24 sata, ovisno o vrsti procesa, vrsti drva, dimenzijama obradaka, sadržaju vode u drvu, te ciljanim svojstvima proizvoda, tj. o potrebnim mehaničkim svojstvima, željenoj otpornosti prema biološkoj razgradnji, dimenzijskoj stabilnosti proizvoda te o jačini promjene boje. Duljinom trajanja procesa i temperaturom defini- ra se stupanj modifikacije drva. Što je trajanje dulje, to su dimenzijska stabilnost i trajnost modificiranog drva veći, a gustoća i mehanička svojstva se smanjuju. Produljenjem vremena modifikacije mijenja se i boja drva, posebno svjetlina boje (Patzelt i dr., 2002). Promjene boje prilikom toplinske modifikacije ovise o temperaturi; što je ona veća, promjene boje su veće (sl. 1. i 2). Primjerice, četinjače prilikom zagrijavanja na 240°C postaju tamno- smeđe (Kollmann i dr., 1975). U početku primjene meto-



Slika 1. Prirodna bukovina (desno) i toplinski obrađena bukovina pri različitim temperaturama (lijevo i u sredini); foto: Turkulin
Figure 1 Genuine beech-wood (right) and heat-modified wood treated at various temperatures (left and middle). Photo: Turkulin



Slika 2. Prirodna jasenovina (desno) i toplinski obrađena jasenovina pri različitim temperaturama (lijevo i u sredini); foto: Turkulin

Figure 2 Genuine ash-wood (right) and heat-modified wood treated at various temperatures (left and middle). Photo: Turkulin

de toplinske modifikacije promjena boje se smatrala nedostatkom, ali danas je ona jedan od razloga primjene jer je moguće postići boju drugih vrsta drva po cijelom poprečnom presjeku elementa (Sundquist, 2004). Da bi se zadržao željeni estetski izgled površine toplinski modificiranog drva, nužno je nanijeti zaštitne prevlake jer je toplinski obrađeno drvo podložno promjenama boje (Ayadi i dr., 2003). Iako se prirodna boja drva toplinskom obradom ujednači, njezin ton nije postojan na svjetlost, te ga treba stabilizirati. Izlaganjem UV svjetlosti i povremenoj kondenzaciji u QUV uređaju tijekom 835 sati (što bi moglo približno odgovarati polugodišnjem prirodnom vanjskom izlaganju) boja pregrijane jasenovine se promijeni za oko $5 \Delta E^*$ jedinica (prema CIE – $L^* a^* b^*$ sustavu), što je jasna, okom uočljiva promjena, dok bukovina posvijetli za $10 \Delta E^*$ jedinica, što je značajna optička promjena (Ayadi i dr., 2003). Praktično iskustvo kaže da smeđa boja nezaštićene površine pregrijanog drva četinjača tijekom vanjskog izlaganja u trajanju od 3 do 6 mjeseci izbljedi, dok za promjenu boje u interijeru (npr. na parketima) nema podataka.

Površinska obrada pregrijanog drva u osnovi je dobra, osobito u četinjača, u kojih se ulja, smole i voskovi ekstrahiraju na temperaturi višoj od 180°C . Ipak, kut kvašenja pregrijanog drva malo je veći za bukvinu (42°) a vrlo je povišen za topolovinu i borovinu (veći od 85°), što upozorava na moguće probleme kvašenja za određene kombinacije supstrata i premaza (Pétrissans i

dr., 2003). Promijenjena površinska energija pregrijanog drva zahtijeva oprez i pri lijepljenju. Neka preliminarna istraživanja u Njemačkoj pokazuju da za određene vrste pregrijanog drva treba upotrijebiti modificirana ljepila. Finska iskustva s lijepljenjem pregrijanog drva govore da je pri primjeni PVAc ljepila potrebno dulje vrijeme prešanja jer pregrijano drvo polaganije apsorbira vodu. Kao pogodna ljepila za pregrijano drvo oni preporučuju rezorcinol-fenolna, poliuretanska i druga dvokomponentna ljepila (Jämsä i Viitaniemi, 2001). U Europi se trenutačno provode istraživanja lijepljenja pregrijanog drva te će uskoro o toj problematiki biti više informacija.

Prisutnost kisika tijekom procesa zagrijavanja drva može rezultirati znatnim oštećenjem celuloze, a posljedica toga je smanjenje mehaničkih svojstava drva (Patzelt i dr., 2002; Rep i Pohleven, 2001). Zato se proces najčešće provodi uz inertnu atmosferu (vodena para, ugljični dioksid, dušik) ili se pak obraci pregrijavaju potopljeni u industrijsko biljno ulje (Rapp i Sailer, 2001). Pri zagrijavanju drva bez kisika najprije se razgrađuju hemiceluloze, zatim celuloza te na kraju lignin. Zato pregrijano drvo ima postotno veći udio lignina nego normalno drvo. Organske kiseline i fenolne jedinice iz lignina, koje nastaju pri zagrijavanju, spajaju se u formaldehid, koji umrežuje i na taj način smanjuje udio vezane vode u drvu (Tjeerdsma i dr., 1998). Posljedica toga je smanjenje iznosa ravnotežnog sadržaja

vode pregrijanog drva, te poboljšana dimenzijska stabilnost pri promjeni vlage u okolini. Smanjenje količine vezane vode glavni je činitelj zapriječene biološke aktivnosti, a vjerojatno mnogobrojni, uglavnom kiseli i blago toksični, produkti razgradnje djeluju inhibitorски na gljive uzročnice truleži (Kamdem i dr., 2002). Naravno, razgradnja polisaharida prouzročit će smanjenje gustoće i bitno umanjiti sva mehanička svojstva drva osim tvrdoće, što rezultira krtošću i sklonošću mnogobrojnim sitnim površinskim pukotinama pregrijanog drva u uporabi.

Kemijska analiza toplinski modificiranog drva pokazala je manju razgradnju lignina u usporedbi s nemodificiranim drvom, što pokazuje moguće povećanje trajnosti modificiranog drva prilikom izlaganja vremenskim utjecajima (Jämsä i Viitaniemi, 2004). Istodobno povećani koeficijent difuzije vode duž vlakana upućuje na potrebu pojačanog zaštićivanja čelnih presjeka.

Rezultati desetogodišnjeg izlaganja toplinski modificiranog drva vanjskim vremenskim utjecajima pokazali su vrlo male dimenzijske promjene na modificiranim uzorcima u usporedbi s nemodificiranim (Jämsä i Viitaniemi, 2001). Ravnotežni je sadržaj vode i nakon tri godine izlaganja bio 40-60 % manji nego na nemodificiranim uzorcima, bez obzira na sustav površinske obrade. To znači da pri jednakoj relativnoj vlažnosti zraka drvo higroskopski primi gotovo dvostruko manje vode, što utječe na smanjenje promjena dimenzija utezanjem. Pregrijana se bukovina tako uteže do 13 % manje od normalne, u četinjača se to smanjenje kreće oko 40 % (Militz i Tjeerdsma, 2001). Sve navedeno ipak ne sprečava stvaranje pukotina na modificiranom drvu (Jämsä i Viitaniemi, 2004). Štoviše, krtost i naprezanja u pregrijanom drvu u uporabi dovode do finih površinskih pukotina, čak i pri niskim sadržajima vode i njihovim malim kolebanjima (Jämsä, 2006). Nezaštićena površina pregrijanog drva tada i nešto brže erodira nego površina normalnog drva, osobito na zonama ranog drva, što je posljedica razgradnje hemiceluloze tijekom procesa obrade te povećanog udjela lignina na izloženoj površini. No ako se pregrijano drvo zaštititi slabo permeabilnom troslojnom prevlakom, pojava pukotina se sprečava. Istraživanja su pokazala da su se mehanička svojstva toplinski modificiranih uzoraka drva nakon desetogodišnjeg izlaganja smanjila bez obzira na parametre procesa; drvo je postalo krto, smanjena je vlačna čvrstoća i čvrstoća na savijanje, zabilježen je gubitak mase od 15 % i intenzivna promjena boje, to veća što je temperatura bila viša (Jämsä i Viitaniemi, 2004). Obradom na temperaturama do 190 °C dinamička se čvrstoća na savijanje smanjuje od 5 do 18 % (Militz i Tjeerdsma, 2001), a pri temperaturama višim od 200 °C čvrstoća se smanjuje i preko 50 % (osobito čvrstoća na savijanje) te drvo postaje vrlo krto, što mu ograničava uporabu za nenosive građevne elemente. Takve promjene krtosti doprinose i nepovoljnijim tehnološkim obilježjima: pri obradi se razvija finija, iritirajuća prašina, površina pregrijanog drva je igličasta i hrapava, lako se zacjepljuje i odvaja u obliku oštih ivera.

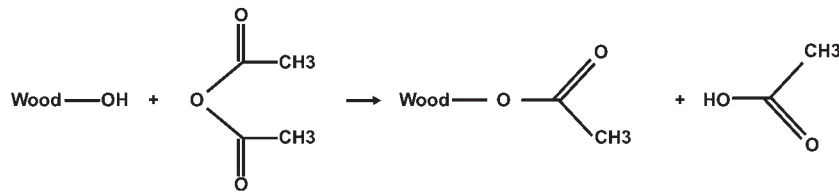
Kombinacijom različitih parametara toplinske modifikacije i njihovom pažljivom kontrolom neželjene posljedice modifikacije mogu se smanjiti. Primjerice, vrlo visoka temperatura na kraju procesa osigurat će visoku trajnost proizvoda, ali mehanička svojstva takvog drva bit će uvelike smanjena. Osim toga, niska temperatura na kraju procesa samo će malo produljiti trajnost proizvoda, ali će i samo malo smanjiti mehanička svojstva.

Istraživanja su pokazala da se otpornost pregrijanog drva prema gljivama truležnicama povećava s povećanjem stupnja modifikacije (Sailer i Rapp, 2000). Tako bi se prirodna otpornost smrekovine pregrijavanjem pomaknula iz razreda otpornosti 4 u razred otpornosti 2 prema EN 335-1, i mogla bi se rabiti sasvim izložena vanjskim uvjetima iznad tla (razred otpornosti 3). Međutim, toplinski obrađeno drvo ipak nije toliko otporno na gljive plavila i plijesni da se može rabiti na otvorenome bez kemijske ili površinske zaštite (Hasan i Despot, 2003).

Procesi toplinske modifikacije drva i dalje se istražuju. Iako pregrijano drvo pokazuje izuzetne prednosti u smislu estetskih svojstava (jednolična i efektna promjena boje) te nekih tehničkih odrednica (znatno smanjeno bubrenje i utezanje te poboljšana otpornost na gljive), treba biti svjestan i njegovih nedostataka u usporedbi s normalnim drvom. Mehanička svojstva bitno se smanjuju, tako da se taj materijal uglavnom rabi za nenosive konstrukcije, a površina je osjetljiva na izbjeljivanje pri svjetlosti i pojavu pukotina. U svakom slučaju, potrebno je steći iskustva o reakciji svake vrste drva na pregrijavanje jer se pokazalo da različite vrste drva reagiraju vrlo različito, te istražiti odnos fizikalnih odrednica postupka obrade i posljedičnih promjena na drvu. Najveći izazov u tim istraživanjima jest kako zadržati smanjenje mehaničkih svojstava modificiranog drva pod nadzorom, uz istodobno poboljšanje trajnosti sustava drvo - prevlaka.

3. ACETILIRANO DRVO 3 ACETYLATED WOOD

Od svih postupaka kemijske modifikacije drva acetilacija je najčešće istraživana (Richter, 2005). Otkrivena je početkom 20. stoljeća, ali širu praktičnu primjenu tog izuzetnog postupka ograničavali su visoki troškovi postupka. Postoje pokazatelji da se acetilacija sada može komercijalno provoditi, pa se u Nizozemskoj razvija pogon kapaciteta 20 000 m³ (Homan i Jorissen, 2004). Glavna zadaća acetilacije drva jest poboljšanje dimenzionalne stabilnosti drva i njegove otpornosti protiv biološke razgradnje. Drvo se u reaktoru impregnira tekućim anhidridom octene kiseline, zagrijava do 120 °C i određeno vrijeme drži na toj temperaturi. Pri tome se hidroksilne grupe polimera stanične stijenke (celuloze, polioza i lignina) zamjenjuju acetalnim grupama (sl. 3). Kovalentne veze acetalnih grupa otporne su na hidrolitičku razgradnju, pa drvo upija manje vode te se smanjuje ravnotežni sadržaj vode. Kao sporedni produkt reakcije nastaje octena kiselina,



Slika 3. Reakcija drva s anhidridom octene kiseline (Homan i Jorissen, 2004)

Figure 3 The reaction of wood with acetic anhydride (Homan and Jorissen, 2004)

koja se zajedno s viškom anhidrida octene kiseline dodatnim vakuumom mora ukloniti iz drva. Nakon tog vakuumskeg postupka drvo još uvijek sadržava octenu kiselinu, tako da je potrebna i dodatna obrada (ekstrakcija vodom, obrada vodenom parom).

Acetilacija je u laboratorijskim uvjetima relativno lak proces jer se radi s malim uzorcima. U komercijalnoj primjeni dimenzije uzoraka i vrsta drva imaju važnu ulogu. Vrste drva koje se teško impregniraju poput smrekovine i duglazijevine nisu pogodne za acetilaciju ako je riječ o većim dimenzijama (Homan i Jorissen, 2004). Da bi se postigla dovoljno velika brzina acetiliranja, drvo impregnirano anhidridom octene kiseline treba zagrijati u zatvorenoj komori, na temperaturu veću od 100 °C. Toplina se obično dovodi izvan komore i prenosi na drvo konvekcijom, što dosta produljuje proces i može negativno utjecati na kvalitetu gotovog proizvoda zbog određene toplinske razgradnje drva. Uporabom energije mikrovalova, toplina prolazi kroz cijeli impregnirani element, no u tom je slučaju potrebno utvrditi sposobnost apsorpcije mikrovalova i dubinu penetracije sredstva ovisno o temperaturi tijekom procesa (Larsson Brelid i dr., 1999). Istraživanja spomenutih autora pokazala su da se polje mikrovalova pri frekvenciji od 2 450 MHz širi punom snagom do dubine 10 cm, što znači da je takav proces primjenjiv na uzorcima poprečnog presjeka od minimalno 20 cm × 20 cm. Energija mikrovalova pokazala se vrlo efikasnom i pri zagrijavanju anhidrida octene kiseline i njome impregniranog drva, jer omogućuje brzo zagrijavanje cijelog presjeka obratka na željenu temperaturu (120 – 130 °C). Također je učinkovita i pri uklanjanju viška anhidrida octene kiseline i njezinih nusprodukata, uz djelovanje vakuuma, pri čemu se tijekom prvih 30 minuta može ukloniti oko 70 % preostalih kemikalija.

Istraživanja Larssona Brelida i Simonsona (1999) te Larssona Brelida i dr. (2000) pokazala su da se acetiliranjem povećava sadržaj acetilnih skupina u drvu za oko 20 %, dok u nemodificiranom drvu on iznosi 1 – 2 %. Unošenje novih acetilnih skupina u drvo uzrokuje promjene holoceluloze te, posljedično, bubrenje staničnih stijenki i stanične lamele (Evans i dr., 2000), što u kombinaciji sa smanjenom mogućnošću vezanja molekula vode rezultira povećanjem dimenzijske stabilnosti. Postojanost prema gljivama razaračima drva znatno se poboljšava te je usporediva s drvom impregniranim solima bakra, kroma ili arsena. Bitno je još naglasiti kako se poboljšanja tih svojstava postižu bez negativnih utjecaja na mehanička svojstva drva. Djelotvornost postupka ovisi o stupnju acetilacije koji se mjeri postotnim povećanjem mase nakon obrade (engl. weight percent gain, WPG %).

Ako je WPG 20 % ili više, postižu se izvanredna svojstva modificiranog drva: praktično sve acetilirano drvo pripada grupi biološke otpornosti 1, povećanje dimenzijske stabilnosti iznosi 65 – 80 % (Larsson Brelid i Simonson, 1999; Homan i dr., 2000). Mehanička svojstva, za razliku od svojstava pregrijanog drva, bitno se ne smanjuju, već se tvrdoća i čvrstoća na savijanje, štoviše, mogu i povećati do 20 % (Kollmann i Cote, 1968; Homan i dr., 2000; Mahlberg i dr., 2001). To, međutim, ovisi o vrsti drva i odrednicama postupka. Istraživanja u Europi, Sjevernoj Americi, Novom Zelandu i Japanu upućuju na povećanu otpornost acetilirane bukovine, borovine i topolovine prema gljivama truležnicama, na smanjenje dimenzionalnih promjena navedenih vrsta, povećanu otpornost prema ultraljubičastoj svjetlosti i neotpornost acetiliranog drva na gljive uzročnike modrenja. Richter (2004) navodi istraživanje Zimmera i dr. iz 2003, u kojemu se na acetiliranim bukovim furnirima fasadnih ploča obrađenih različitim sustavima premaza nakon ubrzanoga i realnog izlaganja vanjskim utjecajima pokazalo da je bukovina vrsta kojoj se acetilacijom osobito dobro mogu poboljšati svojstva i time povećati njezina primjena, da boja drva tijekom procesa ostaje svjetla, da je otpornost površinske prevlake povećana, a intervali između obnavljanja smanjeni, ali da acetilirane površine s vremenom posive.

Iako se acetilacijom prirodna boja drva bitno ne mijenja, što je glavna razlika tog postupka modifikacije od postupka pregrijavanja, Richter (2005) napominje da acetilirano drvo s vremenom posivi, što je u skladu s činjenicom da acetilacija stabilizira celulozu, a mnogo slabije lignin. Hon je (1995) pokazao da se promjena boje razlikuje od boje prirodnog drva po tome što je u početku vrlo slaba i spora, no nakon dužeg izlaganja sivljenje površine postaje neizbježno. Kakogod, pri vanjskom izlaganju drvo acetilirano do 20 % WPG pokazalo se stabilnijim, uz manju eroziju i gubitak mase nego u prirodnog drva (Evans i dr., 2000).

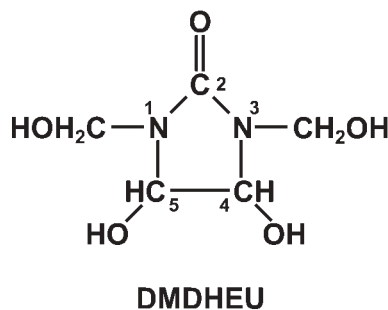
4. DRVO MODIFICIRANO DIMETILOLDIHIKROKSITILEN UREOM (DMDHEU)

4 WOOD MODIFIED WITH DIMETHYLOLDIHYDROXYETHYLENEUREA (DMDHEU)

Zbog sličnosti kemijskog sastava i tehničkih obilježja pamuka i drva impregnacijska sredstva koja su pokazala dobre učinke u postupcima oplemenjivanja celuloznih tekstilnih materijala primjenjiva su i u obradi drva (Katović i dr., 2004).

Jedna od kemikalija koje se upotrebljavaju za modifikaciju drva jest vodotopljiva smola 1,3-dimetilol 4,5-dihidroksietilen urea-DMDHEU, prikazana na slici 4, koja se godinama primjenjuje u tekstilnoj industriji kao sredstvo protiv gužvanja. Za postupke kemijske modifikacije karakteristično je stvaranje kovalentne veze između molekula celuloze i reaktivnog sredstva. Primjenom N-metilolnih spojeva (jedan od njih je DMDHEU) stvaraju se eterske veze, uz dodatak Lewisove kiseline ($MgCl_2$) kao katalizatora (Katović i dr., 2004).

DMDHEU reagira s hidroksilnim skupinama lignina i celuloze, ali može tvoriti i polimerne komplekse



Slika 4. Dimetiloldihidroksietilenurea (DMDHEU) (Tomažič, 2006)

Figure 4 Dimethyloldihydroxyethyleneurea (Tomažič, 2006)

samoumrežavanjem. Rezultat je povećanje dimenzijske stabilnosti drva te poboljšanje njegove biološke otpornosti. Za dobar učinak potrebno je od 30–40 % povećanje mase drva ali tada u drvu zaostaje slobodni formaldehid što je velik nedostatak tog postupka modifikacije. Osim toga, magnezijev klorid kao katalizator može djelovati agresivno na polisaharide, osobito u eterifikaciji pri temperaturama višim od 120 °C. Gubitak čvrstoće uvjetovan je hidrolizom polioza stanične stijenke, poglavito hemiceluloze, ali i infiltracijom smole u staničnu stijenku, što smanjuje slobodu gibanja lanaca i čini stijenku krutom (Xie i dr., 2005). Kiseli katalizator prouzrokuje 70 - postotni gubitak mikrovlačne čvrstoće četinjača (Xie i dr. 2006), pa se u novije vrijeme eksperimentira s varijantama DMDHEU-a, s drugim katalizatorima i postupcima fiksacije. Dok se procesi ne usavrše, nema znatnijih komercijalnih primjena DMDHEU-a na drvu, osim jednoga pokusnog postrojenja u Njemačkoj. Tomažič je (2006) ispitivao interakcije borovine modificirane dimetiloldihidroksietilen ureom (DMDHEU) i premaza za vanjsku primjenu te je ustanovio povećanu trajnost premaza na DMDHEU-om modificiranom drvu pri realnim i laboratorijskim izlaganjima. Autor je ustanovio povećanu dimenzionalnu stabilnost DMDHEU-om modificiranog drva, FTIR spektrometrijom dokazao je da su za vrijeme modifikacije nastale kemijske reakcije između polimera drva i DMDHEU-a, ustanovio je manji modul elastičnosti modificiranog drva te bolje kvašenje, dublju penetraciju i bolju mokru adheziju premaza na modificiranom drvu. Drvo modificirano DMDHEU-om i obrađeno premazima pokazalo je odličnu otpornost na modrenje te manje promjene boje, ljuštenje, nastanak manje pukotina i slabije mjehuranje nego nemođificirano drvo.

5. NANOMATERIJALI U POVRŠINSKOJ OBRADI DRVA

5 NANOMATERIALS IN WOOD FINISHING

Jedno od područja na kojima se može uspješno primijeniti nanotehnologija jest područje zaštite površina nanomaterijalima. Pojam nanostrukturirani materijali ili nanofazni materijali odnosi se na materijale čije su dimenzije faza (čestica praška, zrna strukture ili proizvedenih slojeva) reda veličine od nekoliko do stotinjak nanometara (Filetin, 2005). U skladu s tim, razvoj nanolakova temelji se na nanočesticama, nanoslojevima, nanostrukturama (Rössler, 2005).

Krute čestice nanometarskih veličina (npr. SiO_2) mogu se dispergirati u laku i poboljšati njegova svojstva, a da one same zbog svojih dimenzija ostanu nevidljive. Primjena nanočestica u prozirnim materijalima zasniva se na fizikalnoj pojavi prema kojoj ona komponenta u sustavu (npr. u laku) koja ima dimenzije manje od jedne desetine valne duljine svjetlosti ne pridonosi raspršivanju svjetlosti i ne mijenja refrakcijski indeks. Ako su, dakle, čestice manje od približno 40 nm, one neće biti vidljive u optičkom dijelu spektra. Primjenom nanočestica moguće je povećati otpornost lakova na ogrebotine i abraziju (Frigge, 2000). Na tržištu već postoje na taj način razvijeni materijali za lakiranje parketa i namještaja koji imaju posebnu otpornost na ogrebotine izazvane čeličnom vunom.

Mnogi znanstveni radovi bave se mogućnostima zaštite drva od svjetlosnog zračenja uklapanjem anorganskih nanometarskih čestica pigmenta (npr. ZnO ili TiO_2) ili nanočestica željezova oksida u pogodna vezi-va premaza za drvo.

Antimikrobno djelovanje iona srebra, koje je već dugo poznato, može se iskoristiti za proizvodnju tzv. higijenskih lakova dodavanjem nanočestica srebra u odgovarajuće recepture laka. Sadržaj nanočestica srebra pri tome iznosi vrlo malo, manje od 1 % (Parzl, 2004). Na tom se načelu izrađuju komercijalni proizvodi u rasponu od higijenskih lakova za hladnjake i drvene igračke do boja za zidove u sanitarnim bolničkim i kuhinjskim prostorima.

Nanoslojevi su nanometarski tanki slojevi koji se kontrolirano nanose ili se sami organiziraju na površini supstrata (Rössler, 2005). Takvi slojevi mogu znatno promijeniti svojstva supstrata. Sol-gel tehnologijom moguće je proizvesti homogene anorganske metalne okside poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske otpornosti, željene poroznosti i toplinske otpornosti (Filetin, 2005). Koloidna otopina (sol) jest otopina koja sadržava vrlo sitne čestice, promjera od 1 nm do 1 μm , koje su jednolično suspendirane u tekućini. Gel je koloidna suspenzija tekućine u krutini, pri čemu nastaje želatinasti materijal krući od sola. Iz koloidne otopine (sol) kontroliranom hidrolizom i kondenzacijom, odnosno naknadnim isparivanjem/ishlapljanjem otapala ostvaruje se amorfno vezanje čestica (gel) odnosno stvara se sloj (Rössler, 2005). Kao prekursor, tj. polazni materijal za sintezu koloida, najčešće se rabe alkoksisilani, a osim metalnih alkoksida kao

prekursori se upotrebljavaju i anorganske soli ili soli organskih kiselina (Filetin, 2005).

Za površinsku obradu drva, odnosno zaštitu površine drva od tekuće vode posebno su zanimljivi hidrofobni slojevi debljine 0,03-0,1 μm , koji smanjuju primanje tekuće vode, a ujedno štite drvo od promjene boje (Maggiore, 2004). Hidrofobne supstancije nove generacije ne temelje se na uljima i voskovima kao prijašnje, nego na spojevima silicija.

Kemizam i djelovanje hidrofobnih slojeva na drvu istražuje se u EU - projektu HYDROPHOB: Improvement of wood product properties by increased hydrophobicity obtained by the use of silicon compounds (Richter, 2004). Pregled postupaka za poboljšanje kvalitete drva upotrebom silicijevih spojeva dali su Mai i Militz, 2003. Većina tih materijala zahtijeva primjenu tehničkih impregnacijskih postupaka koji se ne ubrajaju u sredstva za klasičnu površinsku obradu drva. Iznimka su samo mikroemulzije sa silikonima.

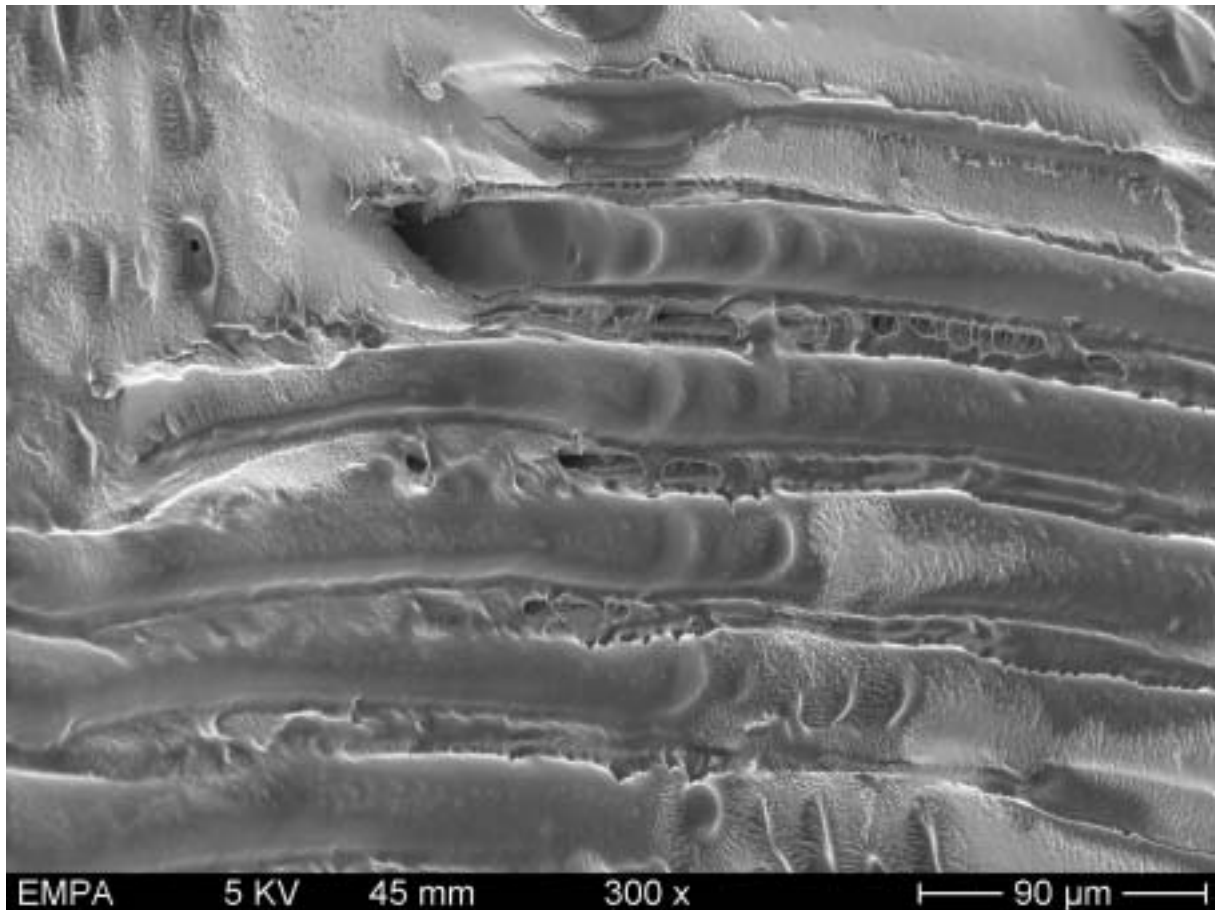
Hidrofobni, tj. vodoodbojni premazi za drvo reklamiraju se zapanjujućim prikazima kako voda uopće ne kvasi tako obrađeno drvo, pa se kuglaste kapljice, s kutem kvašenja i većim od 150° , samo otkotrljaju s površine drva (tzv. pearling ili beading efekt, poznat i kao efekt lotusova lista, sl. 5). Treba, međutim, napomenuti da površina tako obrađenog drva ostaje paropropusna, pa drvo, iako je vodoodbojnost površine velika, u duljem razdoblju izlaganja higroskopski ipak

primi mnogo vlage (sl. 6), osobito na vodoravnim i koso izloženim ploham (Turkulin i dr., 2006). Na vertikalnim ploham i onim drvnim građevnim elementima koji su fizički zaštićeni od velike količine tekuće vode, npr. na pročeljima, primjena hidrofobnih impregnacijskih slojeva vrlo je zanimljiva jer na drvu obrađenom na taj način ostaju otvorene pore pa ono djeluje kao da nije površinski obrađeno (Richter, 2004). Hidrofobni, vodoodbijajući učinak takve obrade djeluje nekoliko godina, a nakon toga se drvo na jednostavan način ponovno obradi istim sredstvom. Promjena boje zbog vremenskih utjecaja ne može se spriječiti vodoodbijajućim impregnacijskim sredstvom, ali se može usporiti. Obrada samo hidrofobnim impregnirajućim sredstvima nije dostatna za drvene građevne elemente od kojih se očekuje dimenzionalna stabilnost jer ne postoji zaštita od difuzije vodene pare. Kombinacija hidrofobnih materijala sa svjetlozaštitnim dodacima osigurala bi produženje trajnosti drvnih građevnih elemenata i povećala intervale između obnavljanja elemenata bez filmogenog premaza. Stoga se u mnogim istraživačkim centrima na tome intenzivno radi, a na tržištu su već neka sredstva koja služe kao hidrofobni impregnacijski slojevi s UV zaštitom. S druge strane, povećanje hidrofobnosti samih filmova ili njihova naknadna obrada tankim vodoodbojnim slojevima osiguravaju dugotrajnost transparentne prevlake i njezinu učinkovitost u osiguranju postojanosti drva na svjetlost (Richter,



Slika 5. Povećanje hidrofobnosti drva obrađenog hidrofobnim impregnacijskim sredstvom (desno) u usporedbi s neobrađenim drvo (lijevo); foto: Turkulin

Figure 5 Improvement in water-repellent properties of wood treated with hydrophobic primer (right) in comparison with genuine wood (left). Photo: Turkulin



Slika 6. Hidrofobni (vodoodbojni) nanopremazi čine drvo odbojnim za kapljice vode, no struktura ostaje otvorena za higroskopno upijanje vodene pare (Turkulin i dr., 2006)

Figure 6 Hydrophobic nano-based coatings make wood surface repellent for water droplets, but the surface structure remains open for hydrophobic vapour uptake (Turkulin et al. 2006)

2004; Turkulin i dr., 2006). Na tržištu nekih europskih zemalja već se nalaze sredstva koja služe kao temeljni hidrofobni impregnacijski slojevi ili kao UV zaštita.

Sol-gel procesima moguće je pri niskim temperaturama stvoriti sasvim nove anorganske ili anorgansko-organske (nanokompozitne) materijale različitih svojstava i struktura. Organsko-anorganske hibridne prevlake pod nazivom ORMOCER[®] (organically modified ceramics) i NANOMER[®] već se nalaze se na tržištu (50,51). Ti materijali mogu poboljšati površinska svojstva mnogih podloga, uključujući i drvo. Osim povećane mehaničke i kemijske otpornosti podloge, na površini se mogu postići različite kombinacije svojstava, npr. otpornost na abraziju i grebanje, korozivna postojanost i kemijska stabilnost, antirefleksna svojstva, hidrofilne ili hidrofobne funkcije, antibakterijska svojstva, antistatičko djelovanje itd. (Filetin, 2005). Koncept zaštite drvenih prozora Instituta za nove materijale (INM- Leibniz Institute for New Materials) sastoji se od impregnacije drva s Nanomerom, čime se ojačava drvena matrica i dimenzijska stabilnost, zatim od nanošenja fleksibilnoga temeljnog premaza, otpornoga na abraziju koji sadržava Nanomer i kompenzira površinska naprezanja prouzročena utezanjem i bubrenjem drva, nakon čega slijedi nanos završnog sloja s Nanomerom koji ima veliku otpornost na abraziju i ogrebotine. Završni premaz može biti različitog stupnja sjaja i

različite površinske energije te imati antistatička i protuklizna svojstva (Schmidt i Becker-Willinger, 2004).

Nova veziva za boje i lakove na bazi vodenih nanokompozitnih disperzija (disperzija nanostrukturiranih silika-akrilat čestica) koje imaju visoku otpornost na blokiranje, uz visoku elastičnost, dobru otpornost prema prljanju i gorenju te visoku propusnost za vodenu paru, osobito su zanimljiva kao premazi za drvo (Leuninger i dr., 2004).

Razvijeni su i tzv. dendritski polimeri, hiperrazgranati poliuretani koji mogu tvoriti vrlo tvrde, ali istodobno elastične poliuretanske prevlake (Rössler, 2005; Bruchmann, 2002).

Iako je nanotehnologija tek na početku razvoja, ti primjeri pokazuju da su nanolakovi naša realnost i da će nanotehnologija imati važnu ulogu u razvoju tih materijala.

6. KOMPOZITI DRVA I PLASTIKE 6 WOOD-PLASTIC-COMPOSITS, WPC

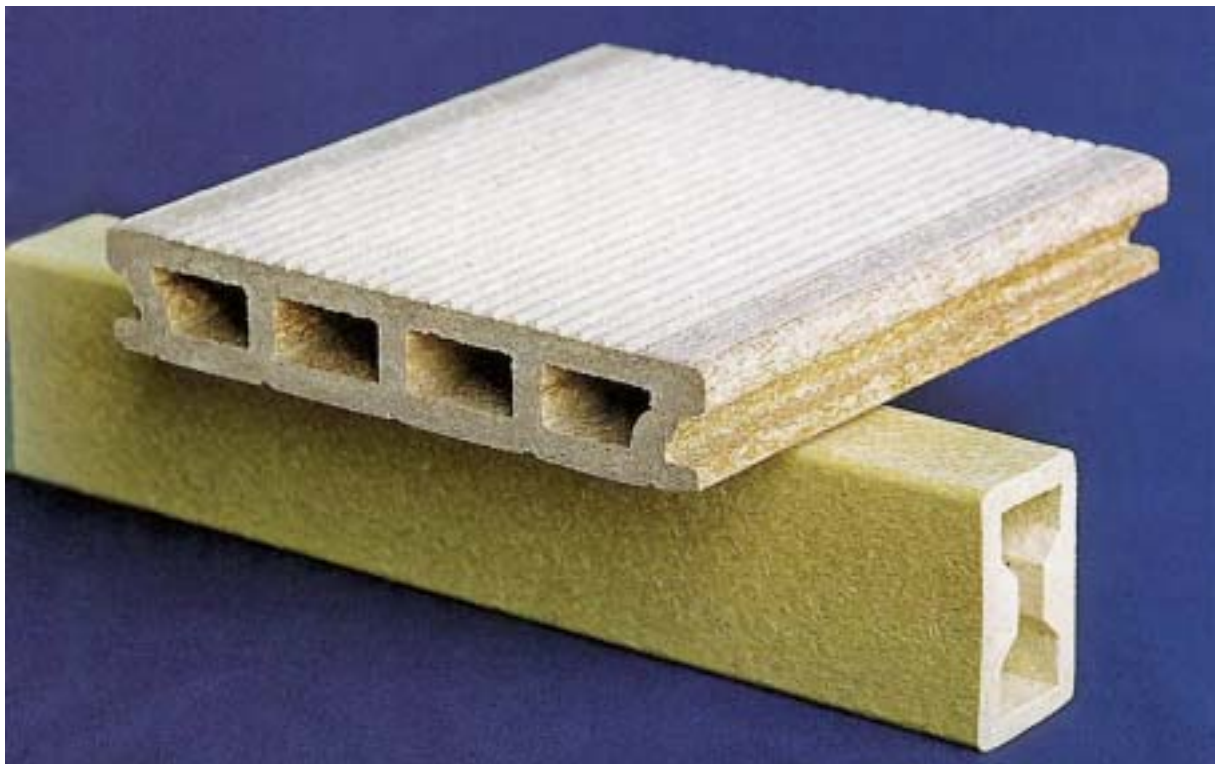
Iako se u SAD-u posljednjih godina bilježi stalan rast upotrebe kompozita drva i plastike (engl. Wood-Plastic-Composits, WPC), u Europi ti proizvodi još uvijek nemaju bitnije značenje, iako udio drva u tim proizvodima, ovisno o recepturi, može iznositi do 70 %. Najčešće se WPC materijal u SAD-u rabi za vanjske

podove (engl. decking), ali mnoge istraživačke organizacije i instituti provode istraživanja tih proizvoda da bi postigli što dulju trajnost tih materijala i cijenom ih učinili konkurentnima i za upotrebu na pročeljima, ogradama te krovštima (Winandy i dr., 2004). Najveći je izazov pravim omjerom polimera, vlakana i aditiva stvoriti drvno-plastični građevni materijal koji će biti otporan prema Sunčevoj svjetlosti, zadržavati boju i oblik te dobro odbijati vlagu. Problem miješanja drva s polimerom, npr. s polipropilenom, jest neusklađenost između polarnog drva i nepolarnoga ugljikovodičnog polimera. Razi i dr. (1997) pokazali su da se kompozit razljepljuje na sljubnici drva i polimera, pri čemu dolazi do kredanja, koje je intenzivnije pri djelovanju vlage i UV svjetlosti u vanjskim uvjetima, a vjerojatno je i pojačano dodatnim zaostalim naprezanjima nakon stiskanja profila u ekstruderu. Dodatkom tvari za povećanje prionljivosti dobivaju se kompoziti veće tvrdoće, krutosti i postojanosti, a kalemljenjem UV stabilizatora na drvno brašno može se bitno produljiti vrijeme do obnavljanja u vanjskoj primjeni (Kiguchi i Kataoka, 2004). U SAD-u se WPC materijali većinom proizvode od otpadnih materijala. Otprilike polovica svih industrijskih materijala u SAD-u je na bazi drva (Falk 1997). Drvno se brašno kao najčešće punilo u WPC materijalima dobiva od drvne blanjevine, iverja i piljevine, koji su ostatak pri preradi drva, ali i recikliranjem drvnih paleta, starih novina te građevnoga drvnog otpada. Mnogi komercijalni WPC proizvodi u SAD-u izrađeni su od recikliranih drvnih vlakana, recikliranih polimera ili obojega. Drvno-plastična industrija u SAD-u potrošila je 2001 g. 204 milijuna kilograma plastike od čega je 95 % bilo reciklirano (Principia, 2002). Young-

quist i dr. (1994) istraživali su utječe li na svojstva drvno-plastičnih materijala činjenica je li sirovina od čistoga ili recikliranog materijala. Nisu ustanovljene nikakve razlike ni u mehaničkim svojstvima ni u fizikalnim svojstvima testiranih ploča pri usporedbi čistoga i recikliranog polietilen tereftalata ili čistih i recikliranih drvnih vlakana. Ustanovili su da vlakna dobivena od starih novina kao ojačivača imaju prednosti pred drvnim brašnom, koje je najčešće punilo u komercijalnim kompozitima. Osim toga, WPC sustavi od recikliranoga novinskog papira mogu se i sami kasnije više puta reciklirati, uz mali ili nikakav gubitak mehaničkih svojstava.

WPC je u Europi još uvijek preskup materijal jer Europa nema tako veliko tržište poput tržišta drvenih obloga u SAD-u (Markarian, 2005). Potrošači još uvijek ne znaju dovoljno o tim proizvodima, a ne postoje ni norme.

Kompoziti drva i plastike dobivaju se u dvostupanjskom proizvodnom procesu. Najprije se drvna vlakanca, iverje ili drvno brašno u masenom udjelu od 45 do 70 % miješa s polimerom (25 do 49 %), koji po pravilu ima temperaturu taljenja nižu od 200 °C, npr. polietilen, polipropilen, polivinilklorid. Aditivi se dodaju u masenom udjelu od 2 do 3 %, i to su prije svega sredstva za prijanjanje (anhidrid maleinske kiseline, organosilani, izocijanati), bojila, stabilizatori, fungicidi i sredstva za podmazivanje. Od te se mješavine proizvode granulati, koji nakon toga u proizvodnom procesu ekstrudiraju u profile (sl. 7). Profili koji se primjenjuju za pročelja mogu biti ravno prešani ili u obliku lamela. Na temelju iskustava iz SAD-a, kompoziti drva i plastike kao materijali za pročelja imaju prednosti kao što je



Slika 7. Različiti profili drvno-plastičnih kompozita (Steurer, 2006)

Figure 7 Examples of extruded wood-plastic composite (WPC) profiles (Steurer, 2006)

moгуćnost korištenja drvnih ostataka, visoka otpornost prema vlazi i promjenama dimenzija, mogućnost bojenja po cijelom presjeku, niski troškovi održavanja. Nedostaci su im moguće smanjenje toplinske otpornosti, moguće smanjenje biološke otpornosti (ovisno o udjelu drva i recepturi) te smanjena otpornost prema ultraljubičastoj svjetlosti. Stalnim usavršavanjem tih materijala može se očekivati i početak njihove primjene za pročelja u Europi, posebno za industrijske građevine i građevine s više katova, te za zvukobrane ograde na autocestama.

6. ZAKLJUČAK 6 CONCLUSION

Postupci poboljšanja trajnosti drva u vanjskim konstrukcijama temelje se na sprečavanju štetnog utjecaja vode i ultraljubičastog zračenja na drvo bilo promjenom komponenata drva (modifikacijom drva) ili uvođenjem novih materijala za površinsku obradu i zaštitu koji sadržavaju čestice nanoveličina, tzv. nanolakova i impregnacija. Acetilacija i toplinska modifikacija drva već se komercijalno primjenjuju, dok su ostali postupci modifikacije drva još u fazi istraživanja. Nanomaterijali za površinsku obradu i zaštitu drva još su uvijek u fazi laboratorijskih istraživanja i tek se trebaju dokazati u praksi. U Japanu i SAD-u posebno se za drvo na pročeljima primjenjuje tehnologija kombiniranja termoplastičnih sintetičkih materijala s drvnim vlaknima ili drvnim iverjem, dok je u Europi primjena kompozita drva i plastike ograničena isključivo na automobilsku industriju.

7. LITERATURA 7 REFERENCES

1. Ayadi, N.; Lejeune, F.; Charrier, B.; Merlin, A., 2003: Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. *Holz als Roh- und Werkstoff* 61:221-226.
2. Bruchmann, B., 2002: Baummoleküle im Nanomaßstab 2002: Dendrimere für neue Drucksysteme und Autolacke. Nanotechnologie in der Chemie-Experience meets Vision. 28-29., Mannheim.
3. Evans, P.D.; Wallis, A.F.A.; Owen, N.L., 2000: Weathering of chemically modified wood surfaces. Natural weathering of Scots pine acetylated to different weight gains. *Wood Sci Tech.* 34: 151-165.
4. Falk, R.H., 1997: Wood recycling: Opportunites for the woodwaste resource. *Forest Products Journal* 47(6):17-21.
5. Filetin, T., 2005: Primjena nanomaterijala u tehnici. Suvremeni materijali i postupci, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2005, str. 226.
6. Frigge, E. 2000: Doppelt geschützt hält besser. *Farbe&Lack* 106(7):78-80.
7. Hasan, M.; Despot, R., 2003: Termički modificirano drvo – materijal današnjice. *Les* 55(10):342-345.
8. Homan, W.; Tjeerdsma, B.; Beckers, E.; Jorissen, A., 2000: Structural and other properties of modified wood. *Proceedings: World Conference on Timber Engineering*, July 31 – August 3. 2000, Whisther Resort, British Columbia, Canada.
9. Homan, W.J.; Jorissen, A.J.M., 2004: Wood modification developments. *HERON* 49(4):361-386.
10. Hon, D.N.S., 1995: Stabilization of wood color: is acetylation blocking effective? *Wood Fiber Sci* 27(4): 360-367.
11. Jämsä, S.; Viitaniemi, P., 2001: Heat treatment of wood – Better durability without chemicals. *Cost E22 – Environmental optimization of wood protection. Meeting proceedings: Review of heat treatments of wood.* Antibes, France.
12. Jämsä, S.; Viitaniemi, P., 2004: Coatings for thermowood. 4th International Woodcoatings Congress. Developments for a Sustainable Future. The Hague, 25-27 October 2002. PRA, Teddington, Middlesex, TW11 8 LD, UK.
13. Jämsä, S., 2006: Influence of wood material and surface treatment on water absorption and cracking. In: *Proceedings, Fifth international woodcoatings congress “Enhancing service life”* Prague, October 17-18 2006. Paint Research Ass. Teddington, UK. Paper 3: 1-7. www.pra-world.com.
14. Kamdem, D.P.; Pizzi, A.; Jermannaud, A., 2002: Durability of heat-treated wood. *Holz Roh- Werkstoff* 60 (1): 1 – 6 .
15. Katović, D.; Trajković, J.; Bischof Vukšić, S.; Šefc, B., 2004: Alternativna sredstva i postupci kemijske modifikacije drva. *Drvna ind.* 55(4):175-180.
16. Kiguchi, M.; Kataoka, Y., 2004: Weathering performance of woodfibre-plastic composites. In: *Proceedings, Fourth international woodcoatings congress “Developments for a sustainable future”* Hague, October 25-27 2004. Paint Research Ass. Teddington, UK. Paper 3: 1-7. www.pra-world.com
17. Kollman, F.P.; Cote, W.A., 1968: Principles of wood science and technology. Vol.1: Solid wood, 135-139. New York: Springer.
18. Kollmann, F.P.; Kuenzi, E.W.; Stamm, A.J., 1975: Principles of Wood Science and Technology-Wood Based Materials. Springer Verlag, New York, Heidelberg, Berlin.
19. Larsson Breliid, P.; Simonson, R.; Risman, P.O., 1999: Acetylation of solid wood using microwave heating. Part 1: *Holz als Roh-und Werkstoff* 57: 259-263.
20. Larsson Breliid, P.; Simonson, R., 1999: Acetylation of solid wood using microwave heating. Part 2. *Holz als Roh und Werkstoff* 57: 383-389.
21. Larsson Breliid, P.; Simonson, R.; Bergman, Ö.; Nilsson, T., 2000: Resistance of acetylated wood to biological degradation. *Holz als Roh-und Werkstoff* 58:331-337.
22. Leuning, J.; Tiarks, F.; Wiese, H.; Schuler, B., 2004: Wässrige Nanokomposite. *Farbe&Lack* 110(10):30-38.
23. Maggiore, G., 2004: Nanotechnik in der Vorbehandlung. *Besse lackieren* 20:8.
24. Mahlberg, R.; Paajanen, L.; Nurmi, A.; Kivistö, A.; Koskela, K.; Rowell, R.M., 2001: Effect of chemical modification of wood on the mechanical and adhesion properties of wood fiber/polypropylene fiber and polypropylene (veneer composites). *Holz Roh Werkstoff* 59. 319-326.
25. Mai, C.; Militz, H., 2003: Einsatz von Siliziumverbindungen zur Holzvergütung. *Proceedings 23. Holzschutz-Tagung, Augsburg, 26/27. 3. 2003.*
26. Markarian, J., 2005: Wood-plastic composites:current trends in materials and processing. *Plastics Additives&Compounding* 7(5): 20-26.
27. Militz, H.; Tjeerdsma, B. 2001: Heat treatment of wood by the PLATO-process. *Cost E22 – Environmental optimization of wood protection. Meeting proceedings: Review of heat treatments of wood.* Antibes, France.

28. Parzl, A., 2004: Mittels Nanotechnologie funktionelle Oberflächen erzeugen. Besser lackieren 11:11.
29. Patzelt, M.; Stingl, R.; Teischinger, A., 2002: Thermische Modifikation von Holz und deren Einfluß auf ausgewählte Holzeigenschaften. In: Modified Wood. IHF & VHÖ. BOKU Wien.
30. Pétrissans, M.; Gérardin, P.; El Bakali, I.; Serraj, M., 2003: Wettability of heat-treated wood. *Holzforschung* 57(3): 301 – 307.
31. Principia Partners, 2002: Natural & Wood Fiber Composites:Principia Newsletter. September 30, 1(9).
32. Rapp, A.; Sailer, M., 2001: Oil-heat-treatment of wood – process and properties. *Drvna ind.* 52(2):63-70.
33. Razi, P.S.; Raman, A.; Portier, R., 1997: Studies on mechanical properties of wood-polymer composites. *J. Compos. Mater.* 31 (23): 2391-2401.
34. Rep, G.; Pohleven, F. 2001: Wood modification- a promising method for wood preservation. International Conference: Wood in construction industry:Tradition and future. Zagreb, Croatia, 25 April 2001: 27-38.
35. Richter, K., 2004: Neue Entwicklungen: Materialien und Beschichtungen. SAH-Kurs 2004.
36. Richter, K., 2005: Neue Materialien und Beschichtungen für den Oberflächenschutz. *Schweizer Holzbau* 7:12-17.
37. Rössler, A., 2005: Nanotechnologische Applicationen in der Farben-und Lackindustrie. Bachofner Consulting/SVC, CH-5502 Hunzenschwil.
38. Sailer, M.; Rapp, A.O., 2000: Upgrading of wood by application of an oil-heat treatment. *Holz als Roh-und Werkstoff* 58 (1-2):15-22.
39. Schmidt, H.; Becker-Willinger, C., 2004: Nanotechnologie in der Oberflächen-Behandlung von Holzfenstern. Fenster und Türen Treff., Alpbach, 18 i 19.3. 2004. www.holzforschung.at/sem_deu/Nanotechnologie.pdf
40. Steurer, A., 2006: Developments in timber engineering. Birkhäuser-Publishers for Architecture, Basel, Switzerland.
41. Sundquist, B., 2004: Colour changes and acid formation in wood during heating. Doctoral thesis. Divisions of Wood Material Science. Lulea University of technology, Skelleftea, Sweeden.
42. Tjeerdsma, B.; Boonstra, M.; Pizzi, A.; Tekely, P.; Militz, H., 1998: Two-steps heat-treated timber: molecular-level reasons for wood performance improvement. *Holz Roh-Werkstoff* 56 (3): 149-153.
43. Tomažič, M., 2006: Premazi za zunanjo uporabo na lesu, modificiranem z derivatom imidazola. Doktorska disertacija. Univerza v Ljubljani. Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo.
44. Turkulin, H.; Jirouš-Rajković, V.; Grbac, I., 1997: Površinska postojanost drvnih građevnih konstrukcija. *Šumarski list* 11-12:617-629.
45. Turkulin, H.; Arnold, M.; Strub, E.; Jirouš Rajković, V.; Mihulja, G., 2006: Hydrophobic treatment for improvement of wood surface durability. Fifth International Woodcoatings Congress, Prague, October 17-18.
46. Xie, Y.; Krause, A.; Mai, C.; Militz, H.; Richter, K., Urban, K., Evans, P.D., 2005: Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea. *Polym. Degrad. Stab.* 89(2): 189-99.
47. Xie, Y.; Mai, C.; Krause, A.; Militz, H.; Turkulin, H.; Richter, K., 2006: Changes in Tensile Strength of Wood during Modification with the N-methylol Compound 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea. *Holzfor-*schung 61: (u tisku).
48. Winandy, J.E.; Stark N.M.; Clemons, C.M., 2004: Considerations in recycling of wood-plastic composites. 5th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium. April 27-28, 2004 in Kassel/Germany. www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2004/fpl_2004_winandy001.pdf
49. Youngquist, J.A.; Myers, G.E.; Muehl, J.M; Krzysik, A.M.; Clemons, C.M., 1994: Composites From Recycled Wood and Plastics. USDA, Forest Laboratory Madison, WI. www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1994/young94a.pdf
50. *** www.inm-technology.de/kompetenzen/unternehmen/applikationen/nanomer_hartschichten/
51. *** www.isc.fhg.de/alteseiten/ormocere/index_o3.html

Corresponding address:

Prof. VLATKA JIROUŠ-RAJKOVIĆ, PhD
Department for furniture and wood products
Faculty of Forestry, Zagreb University
Svetošimunska 25
10000 Zagreb
Croatia
e-mail: jirous@sumfak.hr