Modifikace dřeva silikony jako potenciálně perspektivní technologie ochrany dřevěných stavebních konstrukcí proti korozi

Wooden modification by silanols a potentially promising technology to timber protection

Daňková J.¹, Murínová T.¹, Reinprecht L.², Mamoňová M.²

¹VŠB – TU Ostrava, Fakulta stavební

²TU Zvolen, Dřevařská fakulta

E-mail: jana.dankova@vsb.cz

V současné době prochází stavebnictví procesem implementace politiky trvale udržitelného rozvoje. V této souvislosti se mění přístup k použití materiálů a technologií na ochranu dřeva ve stavebních konstrukcích. Není žádoucí, aby dřevo v konstrukcích znehodnocovalo látky typu toxických biocidů apod., například tím, že zvyšují podíl nerecyklovatelných nebo nebezpečných stavebních odpadů. Perspektivní cestou do budoucna se jeví modifikace dřeva. V současnosti zejména termická modifikace dřeva (ThermoWood, PlatoWood), ale i chemická modifikace dřeva, např. acetylací (TitanWood), furfurylací (KebonyWood), a další, např. také modifikace silikony. Silikony se v současnosti ve stavebnictví uplatňují hlavně při hydrofobizaci povrchů minerálních stavebních materiálů. V posledních letech se však začala zkoušet jejich efektivita při modifikaci dřeva, s prvotním cílem zvýšit jeho hydrofóbnost, rozměrovou stabilitu, odolnost proti poškození požárem a odolnost proti biodegradantům. Na základě experimentální studie prezentované v tomto článku, je možno předběžně usuzovat na trvanlivostní charakteristiky dřeva modifikovaného vybraným komerčním prostředkem na silikonové bázi. Vzorky dřeva borovice lesní (*Pinus sylvestris* L.) a smrku ztepilého (*Picea abies* Karst L.) byly modifikovány ochranným prostředkem s obchodním názvem „LukoJob 39“ a byly testovány na odolnost proti biologickým a abiotickým degradantům.

ÚVOD

Stejně jako jiné materiály i dřevo podléhá degradaci. V nechráněné expozici poměrně rychle degraduje zejména povrch dřeva, kdy se nejdříve projevují estetické defekty, jako jsou změny barvy a drsnosti povrchu. Avšak z hlediska bezpečnosti a spolehlivosti stavebních konstrukcí je nejvýznamnějším faktorem nebezpečí napadení dřeva dřevokaznými houbami, dřevokazným hmyzem, poškození požárem, ale i významné tvarové změny spojené s přirozenými procesy bobtnání

Nowadays the resort of the construction industry is in the implementation process of sustainable development policy. In connection with implementation mentioned above the approach to the usage of materials and technologies to protect wood in building structures varies. It is not desirable to degrade wood in structures by toxic biocides etc., e. g. increasing the amount of non-recyclable or hazardous construction waste. A promising way forward seems to be a modification of wood. Thermal modification of wood is mostly used now (ThermoWood, PlatoWood). Other possibilities of chemical modifications include modifications of wood by acetylation (TitanWood), furfuryl alcohol modified wood (KebonyWood) and silicones as medias for wood modification as well. Silicones are currently used in construction industry mainly to hydrophobize mineral building materials. Recently the efficacy of hydrophobization in modifying the wood with the primary aim of increasing its hydrophobicity, dimensional stability, resistance to damage by fire and biological resistivity is tested. On the base of the presented experimental study in this article, it is possible to tentatively conclude the durability characteristics of wood modified by commercial silicone agent. Wood samples of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and Norway spruce (*Picea abies* L. Karst) were modified by a protective product with the commercial name „LukoJob 39“ and were tested for resistance against biological and abiotic degradation factors.

a vysychání. Voda ve formě kapalné a plynné je hlavním faktorem, který obecně významně ovlivňuje degradační procesy ve dřevě. Mechanismus a rychlost degradačních procesů dřeva dokážeme účinně ovlivnit vhodnými metodami a technologiemi na jeho ochranu. Nejstarší známé ochranné prostředky a technologie pro ochranu dřeva byly založeny na využití přírodních surovin získávaných z rostlin, těl živočichů nebo byly připravovány z dostupných nerostných surovin. Receptury ochranných prostředků na dřevo a technologické postupy ošetřování povrchu dřeva byly po staletí vylep-

šovány, v důsledku čehož se jejich účinnost zvyšovala. Nové poznatky založené také na možnostech uplatnění moderních fyzikálních a chemických analytických metod však potvrzují, že většina známých a v minulosti běžně užívaných ochranných prostředků strukturu dřeva poškozuje. Z hlediska vlivů na životní prostředí je mnoho ochranných prostředků typu organických a anorganických biocidů nebo i retardérů hoření prohlášeno za environmentálně nepřijatelné. V současné době je z výše uvedených důvodů věnována značná pozornost environmentálně šetrným technologiím modifikace dřeva.

Modifikované dřevo lze definovat jako dřevo se záměrně změněnou strukturou a s cíleně zlepšenými vlastnostmi, jako je odolnost proti biotickým a abiotickým poškozením, odpudivost vůči vodě, zvýšená rozměrová stabilita, atd. [1]. Pro modifikaci dřeva je možno použít mechanické, chemické, termické a biologické metody a taktéž jejich kombinace. Chemická modifikace dřeva je založena na ošetření dřeva chemickými

látkami bez přímého biocidního nebo jiného ochranného účinku. Vhodné typy chemických látek ve struktuře dřeva chemicky reagují nebo nereagují s celulózą, hemi-celulózami a ligninem, tj. s více nebo méně polárními látkami (s podílem hydroxylových, karbonylových i jiných funkčních skupin), které jsou základními složkami buněčných stěn dřeva [1].

Chemická modifikace dřeva silikony patří mezi technologie, jejichž stabilizační, protipožární a protikoroziční účinnost je prokázána mnoha autory, například Saka a Uento [2], Terziev a Temidz [3], Donath a spol. [4, 5], Mohamed-Ziegler [6], De Vetter a spol. [7], Pfeffer a spol. [8], Reinprecht a spol. [9], Reinprecht a Grznárik [10]. Ošetřením dřeva silikonovými kompozicemi se zvyšuje vodoodpudivost jeho povrchu, avšak jeho sorpční chování a biologická odolnost jsou obvykle ovlivněny méně významně.

Na katedře stavebních hmot a diagnostiky staveb VŠB TUO - FAST ve spolupráci i s jinými institucemi jsou od roku 2010 realizovány experimenty se zaměřením na vlastnosti dřeva ošetřeného vodnou disperzí silikonového ochranného prostředku s obchodním názvem „Lukofob 39“ (20 % kalium - methylsilantriolát a 19 % přísad obsahujících KOH), který je primárně určen pro hydrofobizaci povrchů silikátových stavebních materiálů.

Tab. 1. Hmotnostní úbytky dřeva běle borovice lesní modifikovaného silikonem „Lukofob 39“ při ataku dřevokaznými houbami po dobu 6 týdnů [9] / *The mass losses of Scots pine sapwood specimens modified by the silicone "Lukofob 39" after wood decaying fungi attack for 6 weeks [9]*

Lukofob 39		Hmotnostní úbytky dřeva houbami – Δm (%)		
Roztok	ASS	Coniophora puteana	Serpula lacrymans	Trametes versicolor
(%)	(%)	X (SD)	X (SD)	X (SD)
0 (kontrola)	0	24,1 (4,4)	31,1 (6,7)	13,4 (3,7)
6,5	1,3	18,6 (3,9)	18,9 (3,2)	11,6 (1,9)
10,0	2,0	16,2 (4,4)	12,7 (3,0)	10,5 (1,8)
33,0	6,6	10,1 (2,4)	9,0 (3,0)	9,2 (2,3)
100	20	7,6 (1,2)	5,9 (2,4)	9,7 (1,1)

Poznámka: ASS = aktivní silikonová složka, X = aritmetický průměr z 5 vzorků (při kontrole z 20), SD = směrodatná odchylka

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST S VÝSLEDKY

První laboratorní experimenty s ošetřením povrchu dřeva silikonovým přípravkem „Lukofob 39“, které bylo po ošetření vystaveno laboratornímu prostředí s vysokou vlhkostí, publikovaly Daňková a Plevová [11].

V rámci realizace výzkumu účinnosti „Lukofobu 39“ jako potenciálního hydrofobizátoru na dřevo byla v dalších letech ověřena i jeho biologická účinnost při modifikaci dřeva tímto prostředkem a také jeho schopnost blokovat objemové změny dřeva při působení vody. Testy byly realizovány na vzorcích bělového dřeva borovice lesní (*Pinus sylvestris* L.) a smrku ztepilého

Tab. 2. Intenzita růstu plísní na povrchu dřeva běle borovice lesní modifikovaného silikonem „Lukofob 39“ při ataku plísněmi po dobu 7, 14, 21 a 28 dní [9] / *The intensity of mould growth on the surface of Scots pine sapwood specimens modified by the silicone "Lukofob 39" during the mould attack for 7, 14, 21 and 28 days [9]*

Lukofob 39		Plísněvé ataky povrchu dřeva – P (0-4)							
Roztok	ASS	Aspergillus niger				Penicillium sp.			
C (%)	(%)	7. den	14. den	21. den	28. den	7. den	14. den	21. den	28. den
0 (kontrola)	0	4	4	4	4	4	4	4	4
6,5	1,3	0	1,67	2,33	3	3	4	4	4
10,0	2,0	0	1,5	2,5	2,67	2	2,5	3,17	3,5
33,0	6,6	0	1,17	2,17	2,67	1	1,83	2,67	3,17
100	20	0	0,83	1,17	2,33	0	0,17	0,33	1,17

Poznámka: ASS = aktivní silikonová složka, aritmetický průměr ze 6 vzorků

(*Picea abies* Karst L.). Charakteristické znaky změn ve struktuře dřeva modifikovaného komerčním silikonovým produktem „Lukofob 39“ byly detekovány pomocí mikroskopické analýzy.

Ověření odolnosti dřeva modifikovaného „Lukofobem 39“ vůči hnilobě a plesnivění

Účinnost „Lukofobu 39“ vzhledem k ataku takto modifikovaného dřeva dřevokaznými houbami *Coniophora puteana*, *Serpula lacrymans* a *Trametes versicolor* byla testována na malých vzorcích o rozměrech 25×25×3 mm (Longitudinal × Radial × Tangential), postupem dle ČSN EN 113 [12], který byl pro účely tohoto experimentu částečně modifikován. Modifikace testování spočívala v menších rozměrech vzorků (normativně jsou stanoveny rozměry 50×25×15 mm) a kratší době expozice. Doba expozice byla 6 týdnů, přičemž normativně je stanovena doba 16 týdnů. Tato úprava doby expozice vychází z velikosti vzorků a je v souladu některými publikovanými pracemi [13]. Další rozdíly byly v aplikaci prostředku máčením, nikoli vakuotlakovou impregnací a dále skutečnost, že vzorky byly exponovány v Petriho miskách a nikoli v Kolleho bankách.

Účinnost „Lukofobu 39“ vzhledem k ataku plísněmi *Aspergillus niger* a *Penicillium* sp. byla testována na vzorcích velikosti 50×10×5 mm (L×R×T) částeč-

ně modifikovaným postupem dle ČSN EN 15457 [14]. Modifikace postupu spočívala v použití vzorků menších rozměrů a ve skutečnosti, že vzorky a Petriho misky byly před kultivací sterilizovány UV zářením a nikoli γ -zářením, jak je uvedeno v normě.

„Lukofob 39“ byl aplikován ve vodných roztocích o různých koncentracích, tj. 1,5 %, 6,5 %, 10 %, 33 %, i jako 100% koncentrát. Výsledky jeho biologické účinnosti, také v propočtu na jeho aktivní silikonovou složku (ASS), jsou patrné z Tab. 1 a Tab. 2. Zjevnější protihnilobnou účinnost prokázaly až aplikace 10 % a více koncentrovaných roztoků „Lukofobu 39“, a poměrně větší účinnost byla prokázána proti houbám hnědé hniloby *C. puteana* a *S. lacrymans* [9].

Ověření účinnosti modifikace dřeva „Lukofobem 39“ na blokaci jeho objemových změn při působení kapalně vody

Objemová stabilita modifikovaného dřeva při působení vody byla testována dle normy ASTM D4446-08 [15]. Podle této normy se hodnotí účinnost hydrofobizačního prostředku v úloze blokátoru bobtnání. Srovnává se přírůstek objemu ošetřeného a neošetřeného vzorku dřeva o velikosti 6×38×254 mm (L×R×T) v přístroji, tzv. swelometru (Obr. 1). Vzorky musí mít co nejhladší povrch. Testují se páry vzorků, tak, že vždy dva sousední řezy tvoří pár, přičemž jeden vzorek z páru je ošetřen hydrofobizačním přípravkem a druhý vzorek zůstává neošetřen (referenční – kontrolní vzorek).

Účinnost byla ověřována při různých koncentracích přípravku „Lukofob 39“, tj. 1,5 %, 6,5 %, 10 %, 33 % a 100 %. Výsledky rozměrové stabilizace dřeva modifikovaného „Lukofobem 39“ jsou patrné z Tab. 3.

Obr. 1. Vzorky dřeva ve swelometru

Fig. 1. Specimens in the Swellometer instruments

Tab. 3. Relativní účinnost „Lukofobu 39“ proti bobtnání bělových dřev (borovice a smrk) modifikovaných silikonem „Lukofob 39“ [9] / Relative anti-swelling efficiency (ASE relative) of „Lukofob 39“ for the sapwood specimens (from pine and spruce) modified by the above mentioned product [9]

Lukofob 39		Relativní účinnost proti bobtnání – ASE (%)	
Roztok	ASS	Borovice (<i>Pinus sylvestris</i>)	Smrk (<i>Picea abies</i>)
(%)	(%)	X (SD)	X (SD)
1	0,2	4,4 (2,2)	8,5 (4,9)
5	1	13,6 (5,9)	21,2 (4,0)
6,5	1,3	15,5 (5,2)	23,8 (3,1)
10	2	16,5 (6,7)	27,0 (8,2)
33	6,6	28,8 (5,5)	36,5 (4,3)
100	20	69,4 (3,3)	74,3 (4,0)

Poznámka: ASS = aktivní silikonová složka, ASE – Anti Swelling Efficiency, X = aritmetický průměr z 5 dvojic vzorků, SD = směrodatná odchylka

Mikroskopická analýza dřeva modifikovaného „Lukofobem 39“

Pro experiment byly použity vzorky dřeva ze smrku ztepilého (*Picea abies* Karst. L.) s rozměry 300×125×125 mm (L×R×T), které nebyly před ošetřením uměle sušeny, aby v nich nedošlo ke strukturním změnám dřeva pod vlivem působení vyšších teplot. Vzorky byly ošetřeny 50% vodným roztokem „Lukofobu 39“ technologií máčení za atmosférického tlaku a teploty $20 \pm 1^\circ\text{C}$, po dobu 24 hodin a 28 dnů. Na základě mikroskopických analýz (SEM) dřeva modifikovaného silikonem je možno konstatovat tyto skutečnosti:

Obr. 2. Detail nerovnoměrné penetrace struktur silanolátu do lumenů tracheid
Fig. 2. Detail of unequal penetration of silanol formations into lumens of tracheids

Obr. 3. Různá velikost granuloidních útvarů silanolátu v lumenech tracheid
Fig. 3. Silanol granola formations with various sizes in lumens of tracheids

Po 24 hodinách:

- „Lukofob 39“ proniká do struktury dřeva nerovnoměrně (Obr. 2), některé lumeny tracheid jsou zcela vyplněny silikonem, zejména v blízkosti povrchu vzorku, a některé pouze inkrustovány. Granuloidní struktury ve dřevě přítomného komerčního silikonového prostředku mají různou velikost (Obr. 3). Směrem od povrchu dřeva do jeho středu klesá počet buněk, ve kterých jsou jejich lumeny úplně vyplněny pevnými elementy „Lukofobu 39“.
- Patrný jsou inkrustace dvojteček v tracheidách, s viditelnými elementy „Lukofobu 39“ (Obr. 4). Inkrustace jsou patrné i v parenchymatických buňkách dřevňových paprsků.
- Inkrustace „Lukofobem 39“ jsou patrné také v lumenech letních tracheid (Obr. 5).

Po 28 dnech:

- Nerovnoměrnost penetrace „Lukofobu 39“ do dřeva byla pozorována i v procesu jeho prodlouženého máčení po dobu 28 dní, analogicky jako po dobu 1 dne (24 hodin).
- Inkrustace „Lukofobem 39“ byly patrné i v parenchymatických buňkách dřevňových paprsků (Obr. 6).
- Silikonový systém dokázal penetrovat i mezi jednotlivé vrstvy sekundární stěny buněk dřeva (Obr. 7).
- Hloubka – intenzita penetrace silikonového přípravku je zřejmá na základě pozorovaných inkrustací na torusech dvojteček jarních tracheid a také na výskytu inkrustací v lumenech tracheid. Za hraniční zónu penetrace v rámci vyšetřovaného vzorku je možno

Obr. 4. Radiální štěpná plocha inkrustovaných dvojteček jarních tracheid
Fig. 4. Radial cut with encrusted pits of early wood tracheids

považovat místo, kde byly pozorovány zbytky zborčených bublinek roztoku. V tomto místě již nebylo množství prostředku dostačující k vytvoření krystalických útvarů. Zóna penetrace je ve vzorku máčeném po dobu 28 dní cca v hloubce 6mm axiálně od vnějšího povrchu vzorku. Radiální penetrace je prokázána, avšak hloubka proniku je velmi různorodá a souvisí s morfologií vyšetřovaného vzorku.

Obr. 5. Útvary silanolátu v lumenech letních tracheid, v hloubce 3 mm od povrchu vzorku

Fig. 5. Silanol formations in lumens of late wood tracheids, at a depth of 3 mm from the specimen surface

Obr. 6. Povlak silanolátových útvarů v lumenech jarních tracheid a také v parenchymatických buňkách dřevného paprsku

Fig. 6. The film of silanol formations in lumens of early wood tracheids and also in parenchyma of medullary ray

Obr. 7. Na řezu buňkovou stěnou je patrné, že struktury silanolátu penetrují i mezi vrstvy sekundární stěny (vpravo silně inkrustovaný lumen tracheidy)

Fig. 7. Silanol formations also penetrate between the layers of secondary cell wall, that is clear in the cut of the cell wall (heavily encrusted lumen of tracheid is on the right)

DISKUZE A ZÁVĚR

Dřevo modifikované komerčním silikonovým produktem „Lukofob 39“ vykazovalo vyšší odolnost vůči působení dřevokazných hub *Coniophora puteana*, *Serpula lacrymans* a *Trametes versicolor* než dřevo neošetřené, přičemž jeho odolnost vzrůstala s vyšší koncentrací aplikovaného silikonu. Zjevnější odolnost dřeva vůči ataku plísněmi *Aspergillus niger* a *Penicillium* sp. byla prokázána až při aplikaci koncentrovaného 100% „Lukofobu 39“. Velmi dobrá, tzn. vyšší než 70%, účinnost, vůči objemovým změnám dřeva byla prokázána také při aplikaci 100% „Lukofobu 39“, přičemž při jeho aplikaci v 33% koncentraci ASE-hodnota klesla již jen na cca 35 %. Hloubka penetrace a distribuce „Lukofobu 39“ v buňkách dřeva byla analyzována skenovacím elektronovým mikroskopem Tescan (SEM analýza), přičemž se potvrdilo, že heterogenní struktura dřeva neumožňuje jeho rovnoměrnou a homogenní impregnaci. Silanolát penetruje do sekundární buněčné stěny, což se projevuje odlupováním sekundární buněčné stěny S3 a tvorbou trhlinek v zóně penetrace. Důsledkem je zvýšená křehkost takto modifikovaného dřeva.

Na základě těchto poznatků lze předpokládat, že chemicky modifikované dřevo silikonem, ale teoreticky i jinou substancí, nemění prvotní vlastnosti rovnoměrně v definované hloubce od vnějšího povrchu. Modifikací je změněna struktura buněčné stěny dřeva způsobem, který negativně ovlivňuje jeho mechanické vlastnosti. Z pohledu využití dřeva modifikovaného silikony pro vý-

robu stavebních konstrukcí je nutné se zabývat dlouhodobých chováním modifikovaného materiálu vzhledem k definovanému prostředí.

Poděkování

Tento příspěvek byl podpořen finančními prostředky grantového projektu České republiky SP 2014/134 „Mineralizace rostlého dřeva organokřemičitany a její vliv na vybrané fyzikálně – mechanické vlastnosti ošetřeného materiálu“ a taktéž grantového projektu Slovenské republiky APVV-0200-12.

LITERATURA

1. Reinprecht, L. Ochrana dřeva, 2008th ed.; TU Zvolen: Zvolen, 2008.
2. Saka, S.; Uento, T. Several SiO₂ wood-inorganic composites and their fire-resisting properties. *Wood Sci. Technol.* **1997**, 31 (6), 457–466.
3. Terziev, N.; Temiz, A. Wood Modification: Processes, Properties a Commercialisation. In Chemical modification of wood with silicon compounds, 2nd European Conference on Wood Modification, Gottingen (Germany); 2005; pp 242–245.
4. Donath, S.; Militz, H., Mai, C. Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes. *Holzforschung* **2006**, 60 (1), 40–46.
5. Donath, S.; Militz, H.; Mai, C. Weathering of silane treated wood. *Holz Roh-Werkst* **2007**, 65, 35–42.
6. Mohammed-Ziegler, I. et al. Water-repellent acylated and silylated wood samples and their surface analytical characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 319(1), 204–212.
7. De Vetter, L.; Stevens, M.; Van Acker, J. Fungal decay resistance and durability of organosilicon-treated wood. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2009**, 63, 130–134.
8. Pfeffer, A.; Mai, C.; Militz, H. Weathering characteristics of wood treated with water glass, siloxane or DMDHEU. *European Journal of Wood and Wood Products* **2012**, 70(1–3), 165–176.
9. Reinprecht, L.; Pánek, M.; Daňková, J.; Murínová, T.; Mec, P.; Plevová, L. Performance of methyl-tripotassiumsilanol treated wood against swelling in water, decay fungi and moulds. *Wood Research* **2013**, 58(4), 511–520.
10. Reinprecht, L.; Grznárik, T. (2014) Fungal resistance of Scots pine modified with organo-silanes alone and in combination with fungicides. In: Section „Chemical Modification, The 7th European Conference on Wood Modification, Lisbon (Portugal); 2014; Abstract: pp. 101.
11. Daňková, J.; Plevová, L. Trvanlivost hydrofobizovaných dřevěných konstrukcí, *Koroze a ochrana materiálů* **2010**, 54(4), 204–207.
12. ČSN EN 113. Ochranné prostředky na dřevo – Zkušební metody pro stanovení ochranné účinnosti proti dřevokazným houbám Basidiomycetes – Stanovení hranice účinnosti.. Praha: ČNI, 1998. 27 p.
13. Chittenden, C.; Singh, T. Antifungal activity of essential oils against wood degrading fungi and their applications as wood preservatives. *International Wood Products Journal* **2011**, 2(1), 44–48.
14. ČSN EN 15457. Nátěrové hmoty – Laboratorní metody zkoušení účinnosti ochranných povlaků proti působení hub a plísní.. Praha: ČNI, 2008. 16 p.
15. ASTM D4446-08. Standard test method for anti-swelling effectiveness of water-repellent formulations and differential swelling of untreated wood when exposed to liquid water environments.. West Conshohocken (USA): ASTM Int'l, 2008. 5 p.