



LATVIJAS LAUKSAIMNIECĪBAS UNIVERSITĀTE
MEŽA FAKULTĀTE
LATVIA UNIVERSITY OF AGRICULTURE
FOREST FACULTY

LATVIJAS VALSTS KOKSNES ĶĪMIJAS INSTITŪTS
LATVIAN STATE INSTITUTE OF WOOD CHEMISTRY

Dace Cīrule

**TERMISKI MODIFICĒTAS LAPKOKU KOKSNES
DEKORATĪVĀS ĪPAŠĪBAS UN TO STABILITĀTES
UZLABOŠANA PRET VIDES FAKTORU IEDARBĪBU**

**THERMALLY MODIFIED HARDWOOD DECORATIVE
PROPERTIES AND IMPROVEMENT OF THEIR RESISTANCE
TO WEATHERING**

Promocijas darba **KOPSAVILKUMS**
Dr. sc. ing. zinātniskā grāda iegūšanai

SUMMARY
of the Doctoral thesis for the scientific degree *Dr. sc. ing.*

_____ (D.Cīrule)

Jelgava
2016

Promocijas darba zinātniskie vadītāji:

Supervisors:

Prof. Dr. habil. sc. ing.

Dr. h. silv. **Henn Tuherm**

Dr. chem. **Bruno Andersons**

Pētnieciskais darbs izpildīts Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūtā laika posmā no 2009. līdz 2016. gadam. Doktora studiju laiks Latvijas Lauksaimniecības universitātes Meža fakultātē no 2012. līdz 2016. gadam.

The research work was carried out at the Latvian State Institute of Wood Chemistry in the period from 2009 to 2014. The period of doctoral studies at the Forest Faculty of the Latvian University of Agriculture was 2012-2016.

Oficiālie recenzenti / *Official reviewers*

- Dr. sc. ing. **Edgars Bukšāns** – Latvijas Lauksaimniecības universitātes asociētais profesors, LZP eksperts / *Asoc. Professor of Latvia University of Agriculture, expert of the Latvian Council of Science*
- Dr. sc. ing. **Ramūnas Tupčiauskas** – Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūta pētnieks / *Researcher of the Latvian State Institute of Wood Chemistry*
- Dr. **Ulrich Hundhausen** – Norvēģijas Koksnes tehnoloģijas institūta Treteknisk vadošais pētnieks / *Senior researcher of the Treteknisk, Norwegian Institute of Wood Technology*

Promocijas darba aizstāvēšana notiks LLU Mežzinātņu un Materiālzinātņu nozares promocijas padomes atklātā sēdē **2016. gada 21. jūnijā plkst. 10.00** Jelgavā, Dobeles ielā 41, sēžu zālē. / *The Doctoral thesis will be present for public criticism in an open session of the Promotion Council of Forest Sciences and Material Sciences of Latvia University of Agriculture held on **June 21, 2016 at 10.00 a.m.** in LUA Department of Wood Processing, Jelgava, Dobeles street 41.*

Ar promocijas darbu un kopsavilkumu var iepazīties LLU Fundamentālajā bibliotēkā / *The Thesis are available at the Fundamental Library of LUA: Lielā iela 2, Jelgava vai / or: http://llufb.llu.lv/promoc_darbi.html.*

Atsauksmes sūtīt Promocijas padomes sekretārei S. Bernikovai-Bondarei/ *References are welcome to be sent to S. Bernikova-Bondare, the Secretary of the promotion Council: Dobeles iela 41, Jelgava, LV-3001, Latvija, vai / or: sarmite.bernikova-bondare@llu.lv*

ISBN 978-9984-48-233-0 (online)

SATURS

1. Darba vispārīgs raksturojums	5
1.1. Tēmas aktualitāte	5
1.2. Darba mērķis	6
1.3. Darba uzdevumi	6
1.4. Darba hipotēze	6
1.5. Zinātniskā novitāte	6
1.6. Praktiskā nozīmība	6
1.7. Promocijas darba struktūra un apjoms	7
1.8. Darba aprobācija	7
2. Materiāli un metodes	10
3. Rezultāti un to izvērtējums	13
3.1. Termiski modifcētas koksnes krāsa	13
3.2. Termiski modifcētas koksnes stabilitāte pret vides faktoru iedarbību	19
3.3. Termiski modifcētai koksnei piemērota pārklājuma sastāva izveidošana	28
3.4. Āra novecināšanas testu rezultāti	32
4. Secinājumi un priekšlikumi	37

CONTENTS

1. General description.....	39
1.1. Background.....	39
1.2. Aim of the thesis	40
1.3. Research tasks	40
1.4. Proposed hypothesis.....	40
1.5. Scientific novelty	40
1.6. Practical significance	41
1.7. Structure and volume of thesis	41
2. Material and methods	42
3. Results and discussion.....	45
3.1. Colour of thermally modified wood	45
3.2. Resistance of thermally modified wood to weathering	48
3.3. Development of coating formulations suitable for thermally modified wood	52
3.4. Results of outdoor weathering.....	54
4. Conclusions and suggestions	57

1. DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

1.1. Tēmas aktualitāte

Viena no šodienas aktualitātēm ir ilgtspējīgas attīstības nodrošināšana, kas cieši saistīta ar centieniem arvien plašāk dzīves vidē izmantot materiālus, kuri iegūti no vietējiem, atjaunojamiem resursiem un pēc kalpošanas termiņa beigām būtu viegli utilizējami. Būtisks faktors, kas apgrūtina koksnes konkurētspēju ar citiem materiāliem un kavē vēl plašāku izmantošanu, īpaši būvniecībā, ir tās nenoturība pret apkārtējās vides iedarbību – formas un izmēru nestabilitāte mainīgā vides mitrumā, krāsas maiņa saules starojuma ietekmē, virsmas erozija āra apstākļos, dažādu krāsojošo un trapes sēnu apdraudējums paaugstinātā mitrumā. Pēdējo desmitgadu laikā ir palielinājusies interese par dažādām metodēm, kas, izmainot koksnes ķīmisko struktūru, ļautu izmainīt dažādas koksnes īpašības, tādējādi padarot to piemērotāku noteiktās pielietojuma jomās. Īpaši aktuāla koksnes modifikācija ir kļuvusi apstākļos, kad daudzās Eiropas valstīs, tai skaitā arī Latvijā, arvien stingrāk tiek kontrolēta un ierobežota biocīdu lietošana, kas ilgstoši bijis galvenais paņēmiens koksnes ilgzoturības nodrošināšanai. Koksnes termiskās modifikācijas procesā, atšķirībā no dažādām koksnes ķīmiskās modifikācijas metodēm, netiek izmantotas ķīmikālijas, un koksnes struktūra un īpašības izmainās koksnes ķīmisko komponentu autokatalītisku reakciju rezultātā, tā padarot šo metodi par salīdzinoši videi draudzīgu koksnes modifikāciju. Turklāt termiskās modifikācijas iekārtas ir relatīvi vienkāršas un to kapitālizmaksas ir zemas, tādēļ ir visai ticams, ka koksnes termiskās modifikācijas apjomi varētu pieaugt arī turpmāk.

Laikā ir veikti plaši pētījumi par koksnes termisko modifikāciju un šāda koksne pēc vairākām metodēm tiek ražota arī rūpnieciskā mērogā, pasaulē joprojām notiek intensīvi pētījumi gan par pašiem termiskās modifikācijas procesiem un dažādu faktoru ietekmi uz izmaiņām koksnē, gan par iegūtās modificētās koksnes īpašībām un tās pielietojamību. Termiskās modifikācijas procesā iegūst tumšāk vai gaišāk brūnu koksni ar uzlabotu bionoturību un izmēru stabilitāti mainīgos vides mitruma apstākļos, bet vienlaicīgi ar zemākiem mehāniskās stiprības rādītājiem, kas ierobežo tās pielietojumu kā nesošo konstrukciju materiālu. Līdz ar to termiski modificētas koksnes potenciālās pielietojuma jomas galvenokārt ir kā apdares un galdniecības materiāli – jomas, kurās materiāla dekoratīvā stabilitāte ir ļoti liela nozīme. Pārsvārā visi pētījumi ir veltīti dažādiem ar termiski modificētas koksnes funkcionālajām īpašībām (fizikālās, mehāniskās, bionoturība) saistītiem aspektiem, bet termiski modificētas koksnes dekoratīvās īpašības (piemēram, krāsas homogenitāte) un to stabilitāte dažādos apstākļos ir pētītas tikai fragmentāri.

Latvijā kokrūpniecībā tradicionāli nozīmīgākie ir skujkoki, kaut arī lapkoki aizņem lielākās meža platības valstī. Turklāt pētījums par Latvijas koksnes resursiem ir parādījis, ka Latvijas mīksto lapkoku resursi netiek pietiekoši izmantoti un ir uzkrājušās lielas to rezerves (Krūmiņš u.c., 2013). Tas norāda, ka būtu svarīgi atrast plašākas vietējo lapkoku resursu izmantošanas iespējas, vēlams, radot jaunus produktus ar augstu

pievienoto vērtību. Viens no šādiem produktiem varētu būt termiski modificēta koksne, un tās dekoratīvo īpašību stabilitātes nodrošināšana veicinātu plašāku tās izmantošanu.

1.2. Darba mērķis

Darba mērķis ir ar speciāli veidotiem plēvi neveidojošiem virsmas pārklājumiem uzlabot termiski modificētas lapkoku koksnes dekorativitātes noturību pret vides faktoru izraisītām pārmaiņām.

1.3. Darba uzdevumi

1. Raksturot koksnes krāsas izmaiņu procesu dažādos termiskās modifikācijas režīmos un salīdzināt iegūtā materiāla un nemodificētas koksnes dekoratīvās īpašības.
2. Noskaidrot termiski modificētas koksnes un vides faktoru mijiedarbības īpatnības.
3. Izstrādāt termiski modificētai koksnei piemērotus, tekstūru nenosedzošus pārklājumus ar nepieciešamajām piedevām koksnes dekoratīvo īpašību saglabāšanai.
4. Aprobēt un optimizēt pārklājumu sastāvus, veicot āra novecināšanas testus.

1.4. Darba hipotēze

Promocijas darbā ir izvirzīta **hipotēze**, ka termiskās modifikācijas izraisītu ķīmisko pārvērtību rezultātā būtiski mainās koksnes novecošanās procesi, un to aizkavēšanai piemērotu pārklājumu optimālie sastāvi atšķiras no nemodificētai koksnei paredzētajiem.

1.5. Zinātniskā novitāte

Darbā ir noskaidrots koksnes krāsu veidojošo hromoforo grupu izmaiņu raksturs termiskās modifikācijas procesā un noteikta šo hromoforo grupu saistība ar koksnes ķīmiskajiem komponentiem. Ir veikta termiski modificētas koksnes krāsas homogenitātes un stabilitātes analīze, kā arī izpētītas termiski modificētas koksnes novecošanās procesu īpatnības. Noskaidrota termiski modificētas koksnes gaismas spektrālā jutība, kas ir svarīgs raksturlielums efektīva pārklājuma sastāva izvēlei. Darba ietvaros ir optimizēts termiski modificētai koksnei piemērotu, plēvi neveidojošu pārklājumu saistvielu komplekss un noskaidrotas termiski modificētas koksnes novecošanās aizkavēšanai piemērotas pārklājuma funkcionālās piedevas.

1.6. Praktiskā nozīmība

Zināšanas par koksnes krāsas veidošanos termiskās modifikācijas procesā palīdz pareizi plānot dekoratīvam lietojumam paredzētu koksnes materiālu modifikācijas procesus. Darbā iegūtā informācija par termiski modificētas koksnes novecošanās īpatnībām ļauj mērķtiecīgi veidot efektīvus, ekonomiski un ekoloģiski pamatotus pārklājumu sastāvus tās optimālai aizsardzībai pret vides faktoru iedarbību. Izstrādāta termiski modificētas koksnes aizsardzībai un dekorativitātes saglabāšanai piemērota, plēvi neveidojoša pārklājuma kompozīcija ar paaugstinātu atjaunojama augu valsts

izcelsmes komponenta - linsēklu eļļas īpatsvaru saistvielas sastāvā un optimizētu funkcionālo piedevu kvalitatīvo un kvantitatīvo sastāvu.

1.7. Promocijas darba struktūra un apjoms

Promocijas darba struktūra ir pakārtota izvirzītajiem darba uzdevumiem.

Pirmajā nodaļā “**Situācijas analīze**” apkopota un analizēta zinātniskajā literatūrā pieejamā informācija saistībā ar promocijas darba tematiku par koksnes termiskās modifikācijas procesiem, to izraisītām koksnes morfoloģiskās un ķīmiskās struktūras, fizikālo un mehānisko īpašību izmaiņām. Nodaļā izvērtētas pašreizējās zināšanas par koksnes novecošanās norisēm, tās ietekmējošiem faktoriem un pētīšanas metodēm. Apskatīti pētījumi un tajos gūtās atziņas par dažāda sastāva pārklājumu lietošanas pieredzi koksnes aizsardzībā.

Otrajā nodaļā “**Materiāli un metodes**” aprakstīti pētījumā izmantotie materiāli un metodes.

Trešajā nodaļā “**Rezultāti un to izvērtējums**” atspoguļoti pētījuma rezultāti, veikta to analīze un interpretācija. Nodaļa sadalīta apakšnodaļās, kuras atbilst izvirzītajiem pētnieciskajiem uzdevumiem. 3.1. apakšnodaļā ir analizēti dažādi termiskās modifikācijas izraisītu koksnes krāsas izmaiņu aspekti. 3.2. apakšnodaļā ir apkopoti un izklāstīti eksperimentu rezultāti, kuros tika pētītas termiski modificētas koksnes un dažādu vides faktoru mijiedarbības īpatnības. 3.3. apakšnodaļā ir aprakstīta termiski modificētai koksnei piemērotu pārklājumu sastāva optimizēšana. 3.4. apakšnodaļā ir izvērtēti āra testu rezultāti, kuros tika pārbaudīta dažādu sastāvu pārklājumu spēja nodrošināt termiski modificētas koksnes dekoratīvo īpašību saglabāšanu.

Promocijas darba noslēgumā formulēti *četri* galvenie secinājumi un sniegti priekšlikumi.

Kopējais promocijas darba apjoms ir 144 lappuses, informācija apkopota 16 tabulās un 78 attēlos, izmantoti 363 literatūras avoti.

1.8. Darba aprobācija

Publikācijas par darba tēmu

1. D.Cirule, A.Meija-Feldmane, E.Kuka, B.Andersons, N.Kurnosova. A.Antons, H.Tuherm (2016) Spectral sensitivity of thermally modified and unmodified wood. Bioresources, 11(1), 324-335.
2. D.Cirule, E.Kuka (2015) Effect of thermal modification on wood colour. In: Proceedings of the Annual 21st International Scientific Conference Research for Rural Development 2015, Vol.2, 87-92.
3. D.Cirule, E.Kuka, A.Antons (2015) Disparity in discolouration of thermally modified wood exposed to solar and artificial ultraviolet irradiation. Rural Sustainability Research, 34(329), 12-20.

4. Meija-Feldmane A., Cirule D., Kuka, E., Andersons, B. (2014) Colour changes of thermally modified hardwood under different conditions. **In:** Proceedings of the 10th meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE) 2014, Edinburg, Scotland, 110-115.
5. Cirule D., Andersons B., Andersone I., Meija-Feldmane A., Grinins J. (2014) Weathering and protection of thermally modified aspen wood. **In:** Proceedings of the 3rd International Conference on Processing Technologies for the Forest and Biobased Products Industries (PTF BPI 2014), Kuchl/Salzburg, Austria, 241-248.
6. Cirule D., Sansonetti E., Meija-Feldmane A., Andersone I., Andersons B. (2014) Coatings improving resistance of thermally modified wood to discoloration. **In:** Proceedings of the 10th Coatings Science International (COSI) 2014, Noordwijk, The Netherlands, 97-100.
7. Cirule D., Meija-Feldmane A., Kuka E. (2014) Colour stability of thermally modified hardwood **In:** Proceedings of the 20th Annual International Scientific Conference Research for Rural Development 2014, Jelgava, Latvia, Vol. 2, 103-108.
8. Andersone I., Andersons B., Irbe I., Čirkova J., Cirule D., Kurnosova Ņ, Janberga A., Biziks V., Grīniņš J., Antons A. (2013) Termiski modificētas lapkoku koksnes ekspluatācijas īpašības. Vietējo resursu (zemes dziļu, meža, pārtikas un transporta) ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (NatRes), Valsts pētījumu programma (2010-2013) rakstu krājums, Rīga, 2013, 162-165.
9. Sansonetti E., Cirule D., Grinins J., Andersone I., Andersons B. (2013) Colour changes in coated hydrothermally modified wood after artificial and outdoor exposure. **In:** Proceedings of the COST actions COST FP 0904 and COST FP 1006 conference Characterization of modified wood in relation to wood bonding and coating performance 2013, Rogla, Slovenia, 261-267.
10. Sansonetti E., Cirule D., Andersons B., Andersone I., Grinins J. (2013). Effect of outdoor exposure on coated thermally modified wood samples. **In:** Proceedings of the 9th meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering, 2013, Hannover, Germany, 197-201.
11. Andersons B. Andersone I., Irbe I., Cirule D., Biziks V., Grinins J., Sansonetti H. (2013). New products from deciduous wood by one-stage hydrothermal modification. **In:** Proceedings of the 4th International Scientific Conference on Hardwood Processing (ISCHP 2013), Florence, Italy, 220-226.
12. Sansonetti E., Kapaca E., Cirule D. (2012). Comparison and evaluation of several industrial and experimental coatings: effects of artificial weathering. **In:** Proceedings of the 8th meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE) 2012, Kaunas, Lithuania, 35-41.
13. Kapaca E., Cirule D., Grinins J., Bikovens O., Andersons B. (2011). Chemical changes of untreated and hydrothermally modified hardwood after artificial weathering. **In:** Proceedings of the 7th meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE) 2011, Oslo, Norway, 37-42.

14. **D. Cīrule**, A.Alksne, I.Lavnikoviča, J.Hrols (2009). Latvijas mīksto lapu koku (parastā apse, baltalksnis, melnalksnis) un to starpsugu hibrīdu (hibrīdapse, hibrīdalksnis) koksnes struktūras un fizikālo īpašību izvērtējums. Lapu koku audzēšanas un racionālas izmantošanas pamatojums, jauni produkti un tehnoloģijas. Valsts pētījumu programma, 2005-2009, Rakstu krājums, LVMI "Silava", LLU Meža fakultāte, LV Koksnes ķīmijas institūts,70-73.

Ziņojumi starptautiskajās zinātniskajās konferencēs

1. The 20th Annual International Scientific Conference "Research for Rural Development" 2014, 20-22 May, Jalgava, Latvia. Mutiskais ziņojums: Cirule D., Meija-Feldmane A., Kuka E. Colour stability of thermally modified hardwood.
2. The 10th International Scientific Conference "Coatings Science International" (COSI), 2014, 23-27 June, Noordwijk, The Netherlands. Mutiskais ziņojums: Cirule D., Sansonetti E., Meija-Feldmane A., Andersone I., Andersons B. Coatings improving resistance of thermally modified wood to discoloration.
3. The 3rd International Conference on Processing Technologies for the Forest and Bio-based Products Industries (PTF BPI 2014), 2014, 24-26 September, Kuchl/Salzburg, Austria. Mutiskais ziņojums: Cirule D., Andersons B., Andersone I., Meija-Feldmane A., Grinins J. Weathering and protection of thermally modified aspen wood.
4. The 21th Annual International Scientific Conference "Research for Rural Development", 2015, 13-15 May, Jelgava, Latvia. Mutiskais ziņojums: Cirule D., Kuka E. Effect of thermal modification on wood colour.

Dalība projektos, kas saistīti ar promocijas darba tēmu

1. Lapu koku audzēšanas un racionālas izmantošanas pamatojums, jauni produkti un tehnoloģijas. Valsts pētījumu programma, 2005-2009.
2. Vietējo resursu (zemes dzīļu, meža, pārtikas un transporta) ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (NatRes). Valsts pētījumu programma, 2010-2013.
3. Inovatīvi koksnes un tās pārstrādes materiāli ar uzlabotām ekspluatācijas īpašībām. Eiropas Reģionālās attīstības fonda projekts Nr.2010/0324/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/057, 2010-2013.
4. Meža un zemes dzīļu resursu izpēte, ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (ResProd) Projekts Nr.3 „Biomateriāli un bioprodukti no meža resursiem ar daudzpusīgu pielietojumu”. Valsts pētījumu programma, 2014 – 2017.

2. MATERIĀLI UN METODEDES

Darbā izmantotais materiāls

Darbā izmantota divu Latvijā izplatītu lapkoku sugu - apses (*Populus tremula* L.) un baltalkšņa (*Alnus incana* (L.) Moench) – koksne. Abu sugu dēļu termiskā modifikācija veikta dāņu firmas WTT ražotā laboratorijas daudzfunkcionālā koksnes modifikācijas pilotiekārtā, kurā slēgtas vides modifikācijas process notiek ūdens tvaika vidē pie paaugstināta spiediena, kas ļauj iegūt koksnī ar būtiski mainītām īpašībām pie salīdzinoši zemām modifikācijas temperatūrām. Darbā tika izmantotas trīs termiskās modifikācijas temperatūras: divas temperatūras (160°C un 170°C), kas, ņemot vērā iepriekšējo pētījumu rezultātus, pētāmajām lapkoku sugām ir atzītas par optimālām, kā arī viena temperatūra (140°C), kas būtiski nemaina koksnes īpašības, bet ļauj iegūt koksnī ar izmainītu krāsu. Lai varētu konstatēt, kā koksne mainījusies izvēlētajā modifikācijas procesā, un salīdzināt jauno materiālu ar nemodificētu koksnī, pētījumā tika izmantoti gan nemodificētas, gan termiski modificētas koksnes paraugi.

Koksnes raksturošanas metodes

Darbā koksnes krāsas raksturošanai izmantoti ar spektrofotometru CM-2500d (Japāna) noteikti atstarošanas spektri un CIELAB krāsu modeļa parametri (L^* , a^* , b^*) un to izmaiņas (ΔL^* , Δa^* , Δb^*). Krāsu izmaiņas un atšķirības aprēķinātas saskaņā ar vienādojumu:

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

Koksnes krāsas homogenitāte noteikta trīs līmeņos: dēļa vienā plaknē, starp dēļiem un modificēta dēļa dažādos dziļumos no dēļa virsmas ar soli 2 mm.

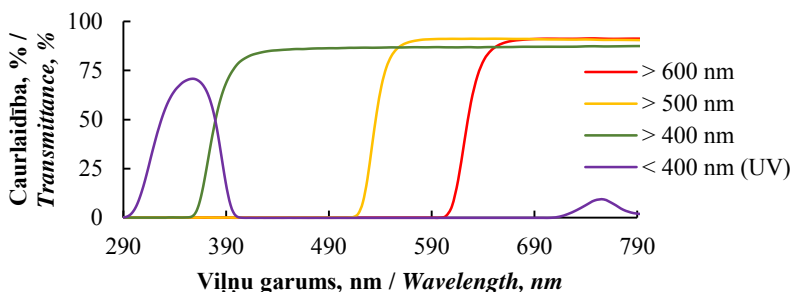
Koksnes virsmas ķīmiskā sastāva izmaiņas mākslīgās un dabīgās novecošanas procesos kontrolētas spektroskopiski, izmantojot Furjē transformācijas infrasarkanās spektroskopijas (FTIR) metodi, nosakot koksnī raksturīgo funkcionālo grupu absorbcijas izmaiņas. Absorbcijas spektri uzņemti ar Perkin-Elmer Spectrum One spektrometru (ASV), kas aprīkots ar pilnīgas iekšējās atstarošanas (ATR) papildierīci. Koksnes elementanalīze veikta saskaņā ar standartu LVS EN ISO 16948:2015, izmantojot elementanalizatoru Vario MACRO CHNS (Vācija). Lai noteiktu termiski modificētas koksnes krāsu veidojošo hromoforu grupu saistību ar koksnes ķīmiskajiem elementiem, tika veikta modificētas koksnes ekstrakcija ar ūdeni un acetonu saskaņā ar vispārpieņemtām koksnes ekstrahēšanas metodēm.

Koksnes virsmas strukturālās izmaiņas novērtēšanas laikā tika pēfītas, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopijas metodi (SEM) ar mikroskopu SEM TESCAN TS 5136 MM. Attēli tika uzņemti ar palielinājumu no 200 līdz 1000 reizēm. Iegūto datu un attēlu apstrāde tika veikta ar VEGA TC programmatūru Windows XP™ vidē.

Koksnes novecināšanas testi

Koksnes novecošanās procesi tika pētīti, analizējot koksnes virsmas izmaiņas dabīgās un mākslīgās novecināšanas laikā. **Dabīgā novecināšana** tika realizēta dažādos apstākļos:

- paraugi tika turēti tumsā istabas apstākļos;
- istabas apstākļos, pasargājot no tiešiem saules stariem;
- pilna saules starojuma ietekmē, kad paraugi saulainā laikā tika eksponēti tiešiem saules stariem, bet pārējā laikā atradās tumsā;
- saules starojuma caur loga stiklu ietekmē, kad paraugi saulainā laikā tika eksponēti saules starojumam zem dubultas 3 mm biezu loga stiklu paketes, bet pārējā laikā atradās tumsā;
- paraugus pakļaujot saules starojuma spektra atsevišķiem rajoniem zem stikla filtriem ar dažādu spektrālo gaismas caurlaidību (1. att.);
- āra apstākļos saskaņā ar standartu LVS EN 927-3.



1. att. **Dabīgās novecināšanas testā izmantoto filtru gaismas caurlaidības spektri.**

Fig.1. Transmittance spectra of filters used in the natural weathering test

Mākslīgā novecināšana tika veikta firmas Q-Lab (ASV) mākslīgās novecināšanas kamerā QUV. UV starojuma avots kamerā ir fluorescentās UVA-340 tipa lampas, kuras emitē starojumu ar maksimālo intensitāti pie 340 nm. Pamatā pētījumos tika izmantota starojuma intensitāte 0.89 W m^{-2} pie 340 nm, izņemot pētījumu ar paaugstinātu UV intensitāti, kad starojuma intensitāte pie 340 nm bija 1.36 W m^{-2} . Pētījumā tika izmantoti divi mākslīgās novecināšanas režīmi: (1) UV režīms - UV apstāšanās 60°C temperatūrā; (2) pilnā cikla režīms (PC) - standartā LVS EN 927-6 paredzētais režīms, kas paredz paraugu 24 h kondicionēšanu pie 100 % RH un $45 \pm 3^\circ \text{C}$ temperatūrā, kam seko 48 cikli, kas sastāv no 2,5 h apstāšanās pie $60 \pm 3^\circ \text{C}$ temperatūras un 0.5 h apsmidzināšanas ar destilētu ūdeni. Testu ilgums, atkarībā no pētāmajiem paraugiem un izmantotā režīma, bija atšķirīgs. Testi ik pēc zināmiem laika periodiem tika apturēti, lai paraugiem veiktu spektrofotometriskos mērījumus, tādējādi iegūstot datus par novecošanās procesu dinamiku.

Pārklājumu pagatavošana

Visiem laboratorijā gatavotajiem pārklājumiem vispirms tika pagatavots bāzes sastāvs, kurā, atkarībā no receptūras, tika izmantoti: šķīdinātājs - vaišpirts NESSOL LI 200; saistvielas – rūpnieciski pagatavoti alkīda sveķi, kā arī linsēklu eļļa un linsēklu eļļas pernica; 2žūšanas veicinātājs (sikatīvs) – kobalta naftenāts; biocīds – Wocosen 45 TK; pretplēves reaģents Exkin 2. Konkrētais pārklājums tika iegūts, bāzes sastāvam pievienojot specifiskās attiecīgā pārklājuma piedevas. Pārklājumu kompozīcijas, izvēloties saistvielas un to daudzumu gatavojamajā pārklājumā, tika veidotas tādas, kas nenosedz koksnes struktūru un neveido redzamu virsmas plēvi, tādā veidā ļaujot maksimāli saglabāt termiski modificētas koksnes dabīgo izskatu. Pārklājumi uz koksnes tika uzklāti ar otu trīs slāņos. Uzklātais pārklājuma daudzums tika fiksēts.

Pārklājumu raksturošana

Pārklājumu viskozitāte tika kontrolēta un salīdzināta, izmantojot Ford kausa tipa viskozimetru ar darba tilpumu 100 mL. Pārklājumu šķīdumu blīvums (g cm^{-3}) tika noteikts, nosverot 10 ± 0.1 mL šķīduma. Pārklājuma sausais atlikums (%) tika noteikts, iepriekš nosvērtu paraugu žāvējot termoskapī $140 \pm 2^\circ\text{C}$ temperatūrā līdz nemainīgam svaram. Pārklājumu stiklošanās temperatūra T_g tika noteikta, izmantojot diferenciālo skenējošo kalorimetriju ar kalorimetru Mettler Toledo 82E (Malaizija).

Pārklājumu testēšana

Virsmas hidrofobitāte tika mērīta, nosakot kontaktleņķi sistēmai <koksne ar pārklājumu-ūdens piliens>. Lai pārklājumiem izvēlētos optimālas biocīda koncentrācijas, tika veikts laboratorijas tests saskaņā ar standartu EN 152, kurā noteica paraugu noturību pret pelējuma un krāsojošām sēnēm. Testa kopējais ilgums – 8 nedēļas. Sēņu apaugums uz paraugu pārklātajām virsmām tika izvērtēts vizuāli pēc standarta kritērijiem. Sistēmas <koksne-pārklājums> stabilitāte tika noteikta ūdens caurlaidības testā, kurš tika veikts saskaņā ar standarta LVS EN 927-5 prasībām. Pārklājumu ietekme uz žūšanas ātrumu tika noteikta, paraugus pēc ūdens caurlaidības testa turot telpā ar kondicionētu klimatu ($20 \pm 2^\circ\text{C}$, 65 ± 5 % RH), regulāri nosakot masas izmaiņas un aprēķinot nenozūvušo testa laikā uzņemtā ūdens daudzumu.

Pārklātu paraugu novecināšanas testi

Termiski modificētai koksnei ar pārklājumiem vispirms tika veikti mākslīgās novecināšanas kameras testi atbilstoši standartam LVS EN 927-6 (24 h kondicionēšana pie 100 % RH $45 \pm 3^\circ\text{C}$ temperatūrā, 48×2.5 h UV apstarošana $60 \pm 3^\circ\text{C}$ temperatūrā un 0.5 h apsmidzināšana ar destilētu ūdeni) un UV režīmā (UV apstarošana 60°C temperatūrā). Paraugu novecošanās tika kontrolēta, ik pēc zināmiem laika periodiem apturot kameru un paraugiem spektrofotometriski nosakot atstarošanas spektrus un krāsu izmaiņas. Āra testiem paraugi tika sagatavoti atbilstoši standarta LVS EN 927-3

prasībām. Testi tika veikti Rīgā (ģeogrāfiskās koordinātas - 56°56 (Z), 24°6 (A)), paraugi izvietoti pret dienvidiem vērstā stendā 45° leņķī attiecībā pret zemi. Novecošanās kontrole paraugiem tika veikta, ik pēc zināmiem laika periodiem laboratorijā spektrofotometriski nosakot krāsas izmaiņas, kontrolējot plaisu veidošanos un novērtējot paraugu apaugumu ar koksnes krāsojošajām sēnēm. Plaisu veidošanās uz paraugu virsmas tika novērtēta vizuāli divos līmeņos: apskatot paraugus ar neapbruņotu aci, tika konstatētas makroplaisas, apskatot paraugus ar optisko mikroskopu pie palielinājumiem (12.5 ×) un (25 ×), tika novērtētas mikroplaisas.

Empīrisko datu matemātiskā apstrāde

Empīrisko datu matemātiskai apstrādei pamatā tika izmantota aprakstošā statistika – vidējās aritmētiskās vērtības, to standartnovirzes un robežklūdas, kurās iekļauta Stjūdenta sadalījuma normētā novirze pie būtiskuma līmeņa $\alpha = 0.05$. Standartnovirze tika aprēķināta gadījumos, kad izlases kopas apjoms bija mazāks par desmit vienībām. Lielākām izlasēm tika aprēķinātas robežklūdas. Izklīdes intensitāšu salīdzināšanai tika aprēķināti variācijas koeficienti. Lai salīdzinātu krāsu un krāsu izmaiņu atšķirības starp paraugkopām, tika izmantota vienfaktora dispersiju analīze (ANOVA: single factor). Par būtiskām tika pieņemtas atšķirības, kad p-vērtība ir mazāka par 0.05. Termiski modificētas koksnes krāsas homogenitātes attēlošanai un izvērtēšanai tika izmantoti *boxplot* tipa grafiki jeb “kastīšu” diagrammas.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Termiski modificētas koksnes krāsa

Koksnes krāsas izmaiņas termiskās modifikācijas procesā

Ievērojamas krāsu izmaiņas notiek, koksni modificējot jau pie relatīvi zemas temperatūras - 140°C. Krāsas izmaiņu absolūtās vērtības, kas tika izteiktas CIELAB krāsu modeļa ΔE_{ab} vienībās, apsei un baltalksnim būtiski atšķiras, un pie visām modifikācijas temperatūrām apses koksnes krāsa mainās ievērojami vairāk nekā pie atbilstošām temperatūrām apstrādātas baltalkšņa koksnes krāsa, lai arī masas zudumi abu sugu koksņiem būtiski neatšķiras ($p > 0.05$) (1. tabula).

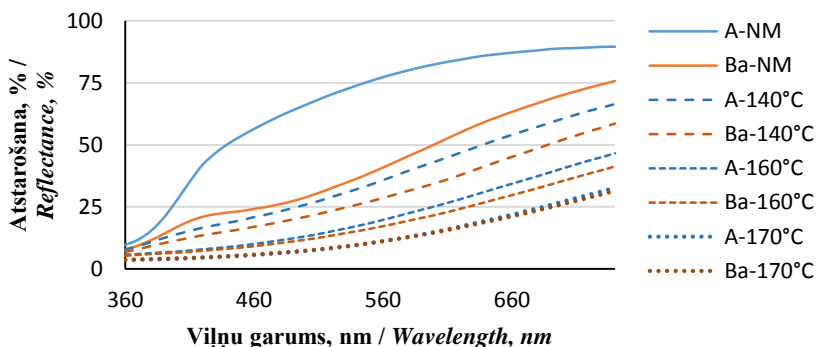
Apses un baltalkšņa koksnes masas zudumi un krāsas izmaiņas ΔE_{ab} termiskās modifikācijas procesā pie dažādām temperatūrām
Mass loss and colour change of aspen and grey alder wood during thermal modification at different temperatures

Modifikācijas temperatūra, °C / <i>Modification temperature, °C</i>	Masas zudumi, %, / <i>Mass loss, %</i>		Krāsas izmaiņas ΔE_{ab} / <i>Colour change ΔE_{ab}</i>	
	Apse / <i>Aspen</i>	Baltalksnis / <i>Grey alder</i>	Apse / <i>Aspen</i>	Baltalksnis / <i>Grey alder</i>
140	1.2 (0.3)	1.1 (0.3)	31.5 (1.1)	13.6 (0.6)
160	5.8 (0.6)	6.2 (0.5)	44.9 (1.1)	25.9 (1.0)
170	12.0 (1.5)	11.5 (1.0)	50.7 (0.7)	29.9 (0.2)

Iekavās uzrādītas robežklūdas ($\alpha = 0.05$) / *Confidence intervals ($\alpha = 0.05$) in the parentheses*

Atšķirības krāsu izmaiņu apjomā, modificējot apses un baltalkšņa koksnes, ir skaidrojamas ar to būtiski atšķirīgo dabīgo krāsu, ko pamatā nosaka fenolisko ekstraktvielu (flavonoīdi, lignāni, tannīdi, fenoli) daudzuma un sastāva atšķirības (Hon and Feist, 1992).

Uzskatāmi gan krāsas, gan krāsas izmaiņu raksturu parāda atstarošanas spektri. Abu šajā darbā izmantoto koku sugu atstarošanas spektri kā pirms, tā pēc termiskās modifikācijas dažādās temperatūrās parādīti 2. attēlā. Redzams, ka nemodificētas apses un baltalkšņa koksnes atstarošanas spektri ievērojami atšķiras. Toties termiskās modifikācijas rezultātā atšķirības starp abu sugu koksnēm raksturīgajiem atstarošanas spektriem samazinās, spektri kļūst līdzīgāki, un pēc modifikācijas pie 170°C atstarošanas atšķirības starp sugām ir gandrīz izzudušas. Aprēķinot vidējās krāsu atšķirības starp apses un baltalkšņa koksnēm pēc modifikācijas pie 170°C temperatūras, tās ir tikai $1.7 \pm 0.3 \Delta E_{ab}$ vienības, kas tiek klasificētas, kā atšķirības zem uztveramības robežas (Buchelt and Wagenführ, 2012).



2. att. **Nemodificētas (NM) un dažādās temperatūrās modificētas apses un baltalkšņa koksnes atstarošanas spektri.**

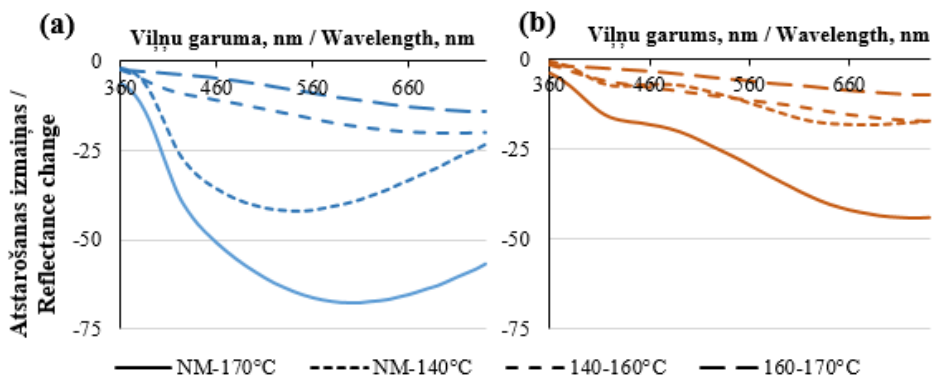
Apzīmējumi: A – apse; Ba – baltalksnis

Fig. 2. **Reflectance spectra of unmodified (NM) and at different temperatures modified aspen and grey alder wood.**

Designations: A – aspen; Ba – grey alder

Lai noteiktu, vai termiski modificētas koksnes raksturīgo krāsu nosakošās hromoforās grupas ir saistītas ar mazmolekulāriem koksnes termiskās degradācijas produktiem vai ar koksnes pamatkomponentiem, termiski modificēta koksne tika ekstrahēta ar karstu ūdeni un acetonu. Salīdzinot ekstrahētas un neekstrahētas koksnes krāsu, tika noteiktas koksnes krāsu izmaiņas ekstrakcijas rezultātā. Eksperimentā tika izmantota pie 170°C grādiem modificēta apses koksne, kurai termiskās modifikācijas izraisītās krāsu izmaiņas bija vislielākās. Ar ūdeni ekstrahējās 6.7 ± 0.3 % ekstraktvielu, kā rezultātā koksnes krāsas izmaiņas bija 1.0 ± 0.2 ΔE_{ab} vienības. Acetona gadījumā attiecīgie rādītāji bija 11.3 ± 0.3 % ekstraktvielu un 2.1 ± 0.2 ΔE_{ab} vienības. Tas norāda, ka termiski modificētai koksnei tās raksturīgo krāsu nosakošās hromoforās grupas nav saistītas ar mazmolekulāriem, viegli ekstrahējamiem savienojumiem, bet pamatā ir lielmolekulāru savienojumu sastāvā. Pēc neekstrahētas un ekstrahētas termiski modificētas (170°C) apses koksnes 100 stundu ekspozīcijas saulē tika novērots, ka, lai arī atšķirības nebija statistiski būtiskas ($p > 0.05$), tomēr mazākas krāsas izmaiņas bija neekstrahētai koksnei. Tas varētu liecināt, ka, līdzīgi kā tas ir novērots pētījumos par nemodificētu koksni (Nzokou and Kamdem, 2006), arī termiski modificētas koksnes ekstraktvielas, intensīvi absorbējot UV starojumu, kā to parādīja ekstraktu spektroskopiskie mērījumi UV-VIS apgabalā, daļēji pasargā koksnī no saules starojuma ierosinātiem procesiem. Krāsas veidošanās procesam termiskās modifikācijas laikā ļauj izsekot atstarošanas izmaiņu spektri, kuri parāda, kā atstarošana izmainās pie konkrētiem viļņu garumiem (3.att.). Abu pētījumā izmantoto sugu koksnēm atstarošana termiskās

modifikācijas rezultātā samazinās visā redzamās gaismas spektra apgabalā. Tas norāda, ka modifikācijas procesā veidojas dažādas hromoforās grupas ar raksturīgu absorbciju visā redzamās gaismas viļņu apgabalā. Jau pie relatīvi zemas modifikācijas temperatūras (140°C) koksnei vērojamas ievērojamas atstarošanas izmaiņas, kas atspoguļojas arī krāsu izmaiņu lielumā (1. tab.). Paaugstinot modifikācijas temperatūru virs 140°C, abām sugām atstarošanas izmaiņu tendences ir līdzīgas - lielāks atstarošanas samazinājums ir tieši garāko viļņu apgabalā.



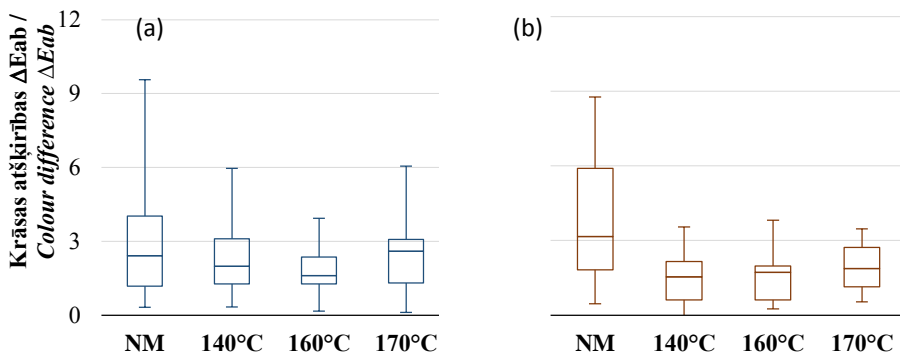
3. att. Apes (a) un baltalkšņa (b) koksnes atstarošanas izmaiņas termiskās modifikācijas rezultātā.

Fig. 3. Changes in reflectance of aspen (a) and grey alder (b) wood due to thermal modification.

Salīdzinot atstarošanas izmaiņu raksturu temperatūru intervālos (140 - 160°C) un (160 - 170°C), skaidri redzama tendence, ka augstākajā intervālā atstarošanas izmaiņas ir mazākas, bet ne vienādi proporcionāli visā spektra apgabalā - garāko viļņu apgabalā relatīvās izmaiņas ir pat divas reizes lielākas nekā īsāko viļņu apgabalā. Šie rezultāti parāda, ka modificētas koksnes krāsu nosakošie savienojumi, atkarībā no modifikācijas intensitātes, mainās ne tikai kvantitatīvi, akumulējoties un pieaugot to kopējam daudzumam, bet izmainās arī kvalitatīvais sastāvs - palielinoties modifikācijas temperatūrai, koksnē palielinās garākos viļņus absorbējošu hromoforo grupu īpatsvars. Tam varētu būt nozīme koksnes un saules starojuma mijiedarbībā, jo palielinās koksnes spēja absorbēt saules starojuma daļu, kam, lai arī raksturīga relatīvi zema fotonu enerģija, toties augsta kopējā starojuma intensitāte, kas potenciāli, bet ne obligāti var izraisīt fotodegradācijas procesus. Novērojumu, ka dažādās modifikācijas temperatūrās koksnes krāsas izmaiņu raksturs atšķiras, varētu skaidrot ar izteikto hipotēzi par dominējošo krāsas izmaiņu saistību ar atšķirīgu koksnes ķīmisko komponentu pārvērtībām dažādās modifikācijas temperatūrās (González-Peña and Hale, 2009).

Termiski modificētas koksnes krāsas homogenitāte

Koksnes kā dekoratīva materiāla svarīga īpašība ir tās krāsas homogenitāte. Šī darba ietvaros tika noteiktas un analizētas koksnes krāsas atšķirības starp termiski modificētiem dēļiem, dēļa vienā plaknē, kā arī dažādos dēļa dziļumos. Koksnes krāsas homogenitāte starp dēļiem tika salīdzināta, katra atsevišķa dēļa krāsas raksturošanai izmantojot vidējos dēļa krāsu parametrus un aprēķinot starpības starp tiem. Koksnes krāsas atšķirību analīze parādīja, ka termiskās modifikācijas rezultātā gan apses, gan baltalkšņa krāsa, salīdzinot starp dēļiem, kļūst viendabīgāka (4. att.).

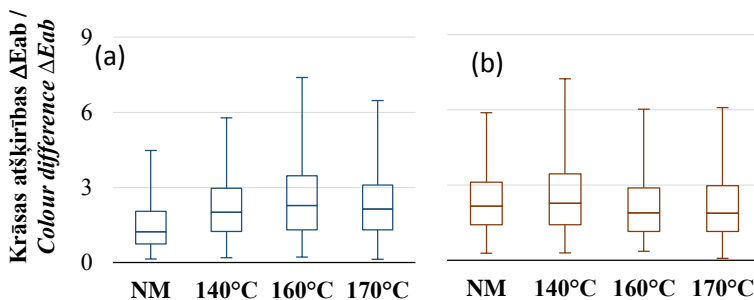


4. att. Nemodificētas (NM) un pie dažādām temperatūrām modificētas apses (a) un baltalkšņa (b) koksnes krāsu atšķirības ΔE_{ab} starp dēļiem.

Fig. 4. Colour difference ΔE_{ab} among boards of unmodified (NM) and thermally modified aspen and grey alder wood.

Visi analizētie temperatūras režīmi nodrošina līdzīgu koksnes krāsas homogenitāti starp dēļiem. Termiski modificētas koksnes krāsas homogenitāte nav plaši pētīta un analizēta, bet publicētie rezultāti liecina, ka arī citos pētījumos ir novērota krāsu atšķirību samazināšanās starp dēļiem pēc to termiskās modifikācijas (Schnabel *et al.*, 2007; Arnold, 2012).

Otrs līmenis, kādā tika novērtēta krāsas homogenitāte, bija starp atsevišķiem punktiem dēļa vienā plaknē (5. att.).



5. att. Nemodificētas (NM) un termiski modificētas apses (a) un baltalkšņa (b) koksnes krāsas atšķirības ΔE_{ab} vienā dēļa plaknē.

Fig 5. Colour difference ΔE_{ab} on a board surface of unmodified (NM) and thermally modified aspen and grey alder wood.

Abām sugām pēc termiskās modifikācijas, lai arī aptuveni 25% aprēķināto atšķirību atrodas virs trīs ΔE_{ab} vienībām, vidējās krāsas atšķirību vērtības pie visām analizētajām temperatūrām ir mazākas par trīs vienībām. Tomēr termiski modificētai apsei krāsas atšķirības starp dēļa plaknes punktiem ir ievērojami lielākas nekā nemodificētai koksnei. Baltalksnim modifikācijas rezultātā dēļa plaknes krāsas homogenitāte daudz nemainās.

Termiski modificētas koksnes krāsas analīze dažādos attālumos (dziļumos) no dēļa virsmas parādīja, ka abām sugām pie visām modifikācijas temperatūrām dēļa virsmas krāsa ievērojami atšķiras no koksnes krāsas dziļākos slāņos un šīs atšķirības galvenokārt veido gaišuma parametra L^* vērtības, kuru īpatsvars kopējās krāsu atšķirībās ΔE_{ab} visos gadījumos ir lielāks par 80%. Pie visām modifikācijas temperatūrām dēļa virsslānis ir būtiski tumšāks par dziļākajiem slāņiem. Mazākās atšķirības abām sugām ir pie 170°C modificētai koksnei, kad krāsas atšķirība starp virsslāni un centrālo daļu apsei un baltalksnim attiecīgi ir 4.5 ± 0.7 un 4.0 ± 0.5 ΔE_{ab} vienības. Savukārt, salīdzinot koksnes krāsu starp dēļu dziļākajiem slāņiem (2 mm, 4 mm un 6 mm no virsmas), abām sugām pie visām modifikācijas temperatūrām krāsu atšķirības ir nelielas un nepārsniedz trīs ΔE_{ab} vienības.

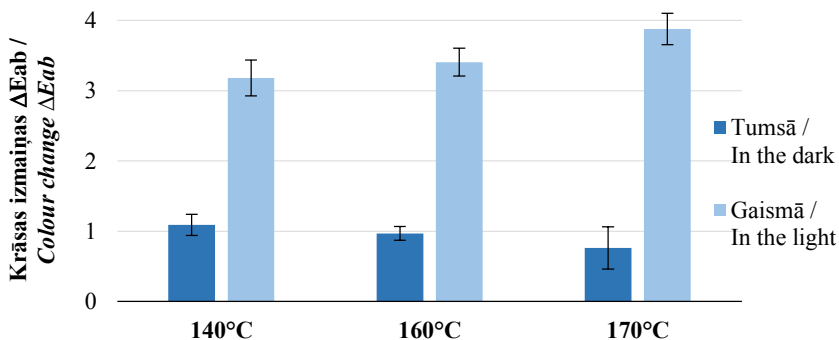
Koksnes krāsu homogenitātes analīze parāda, ka šajā darbā koksnes termiskajai modifikācijai izmantotajā hidrotermiskās modifikācijas procesā iegūst koksni ar tai raksturīgu krāsu, kura dēļi zem ievērojami tumšākā virsslāņa ir gaišāka un visumā homogēna gan viena dēļa ietvaros, gan starp dēļiem.

3.2. Termiski modificētas koksnes stabilitāte pret vides faktoru iedarbību

Krāsas stabilitāte

Lietojot koksni kā dekoratīvu materiālu, svarīgs tās kvalitātes rādītājs ir krāsas stabilitāte. Pārsvārā visos pētījumos par koksnes, tai skaitā termiski modificētas koksnes, krāsas stabilitāti tiek analizēta saules vai UV starojuma iedarbība uz koksni. Šajā darba sadaļā tika pārbaudīta koksnes krāsas stabilitāte, koksnei atrodoties tumsā un istabas apstākļos gaismā, kad koksni neskar tieši saules stari. Eksperiments ilga 30 mēnešus. Rezultāti parādīja, ka termiski modificētas koksnes krāsu, ja koksni vispār neskar gaismas starojums, var uzskatīt par stabilu, jo, lai arī nelielas, spektrofotometriski fiksējamas krāsas izmaiņas notiek (apsei $-\Delta E_{ab} = 0.8 \pm 0.3$; baltalksnim $\Delta E_{ab} = 1.8 \pm 0.6$), tomēr tās ir par mazu, lai būtu saskatāmas. Savukārt, paraugiem, kuri tika turēti istabas apstākļos, neļaujot tos sasniegt tiešam saules starojuma, krāsas izmaiņas bija lielākas un abām sugām līdzīgas, attiecīgi apsei 3.9 ± 0.4 un baltalksnim 3.5 ± 0.4 ΔE_{ab} vienības.

Salīdzinot krāsas stabilitāti dažādās temperatūrās modificētai apses koksnei, redzams, ka, pieaugot modifikācijas temperatūrai, palielinās krāsas izmaiņas, koksnei atrodoties gaismā, bet samazinās izmaiņas tumsā (6. att.). Līdzīgi rezultāti tika novēroti arī baltalkšņa koksnei. Tomēr, ņemot vērā, ka izmaiņu atšķirības ir nelielas un nav statistiski būtiskas ($p > 0.05$), var secināt, ka šajā darbā analizētajām termiski modificētajām koksņēm krāsas stabilitāte gan tumsā, gan gaismā bez tiešu saules staru iedarbības ir līdzīga, neatkarīgi no modifikācijas temperatūras.



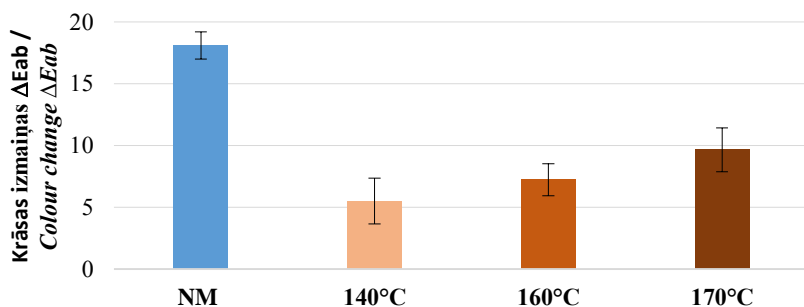
6. att. Dažādās temperatūrās modificētas apses koksnes krāsu izmaiņas ΔE_{ab} (\pm standartnovirzes) pēc 30 mēnešiem gaismā un tumsā.

Fig. 6. Colour change ΔE_{ab} (\pm standard deviation) of aspen wood stored for 30 month in the light and in the dark.

Koksne biežāk tiek izmantota vietās, kur tā ir pakļauta saules starojuma iedarbībai – pilnam saules starojuma spektram āra apstākļos vai tā saucamajai “saulei caur logu

stiklu” (*sun through window glass*) iekštelpās. Gan saules starojuma kopējā, gan tās starojuma UV spektra daļas intensitāte ievērojami mainās kā diennakts, tā arī gada sezonu laikā, kā arī atkarībā no konkrētajiem metroloģiskajiem apstākļiem. Šādas saules starojuma svārstības var būtiski ietekmēt testa rezultātus, jo dažādos laikos veiktos eksperimentos paraugi vienādā laika intervālā saņem dažādas saules starojuma devas un pat vienādas starojuma devas var būtiski atšķirties pēc UV daļas īpatsvara kopējā starojumā. Šajā darbā visi testi, kuros paraugi tika pakļauti saules starojuma iedarbībai, tika veikti solārās vasaras laikā (7.05. – 6.08.), kad Ziemeļu puslodē ir augstākā saules enerģijas intensitāte. Tomēr summārā gan pilna saules starojuma, gan UV starojuma deva, ko paraugi vienāda ilguma laika periodā saņēma, būtiski atšķirās pa gadiem. Tādēļ dažādos laikos veiktu testu rezultātu absolūtās vērtības nav salīdzināmas, tomēr var novērtēt vispārējās tendences.

Testā, kurā nemodificēta un pie dažādām temperatūrām modificēta apses koksne 100 stundas tika eksponēta saulē, modificētā koksne ievērojami mainīja krāsu, lai arī mazākā apjomā nekā nemodificēta koksne (7. att.).



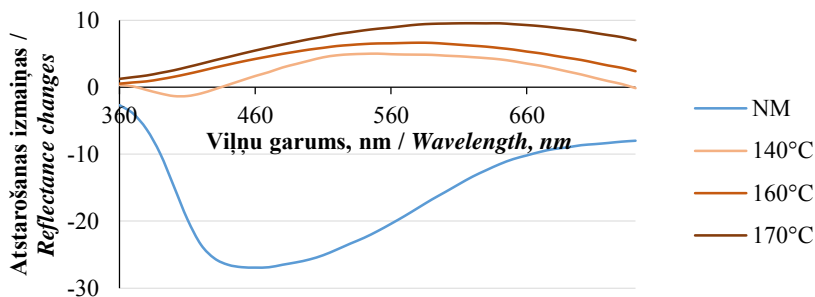
7. att. Nemodificētas (NM) un pie dažādām temperatūrām modificētas apses koksnes krāsas izmaiņas ΔE_{ab} (\pm standartnovirzes) pēc 100 stundu eksponēšanas pilnam saules starojumam.

Fig. 7. Colour change ΔE_{ab} (\pm standard deviation) of unmodified (NM) and at different temperatures modified aspen wood after 100 hours exposure to full solar radiation.

Redzams, ka saules starojuma izraisītas krāsas izmaiņas termiski modificētai koksnei pieaug, palielinoties modifikācijas temperatūrai. Tāpat redzams, ka ir relatīvi liela rezultātu izkliede, kas variācijas koeficientu izteiksmē ir: nemodificētai koksnei (NM) - 6% un termiski modificētai koksnei attiecīgi (140°C) - 34%, (160°C) - 18%, (170°C) - 18%. Ņemot vērā lielo rezultātu izkliedi, statistiski būtiskas krāsas izmaiņu atšķirības ($p < 0.05$) ir tikai starp pie 140°C un 170°C modificētām koksniem. Salīdzinot saules starojuma izraisītas atstarošanas spektru izmaiņas modificētai apses un baltalkšņa

koksnei, tika novērots, ka, lai arī atšķirīgas pēc apjoma, tās tomēr ir līdzīgas pēc rakstura abām sugām.

Būtiski atšķirīgs ir ne tikai saules izraisītu koksnes krāsas izmaiņu ΔE_{ab} lielums starp nemodificētu un modificētu koksni, bet arī to raksturs. Principiāla atšķirība ir pretēja virziena gaišuma izmaiņas. Nemodificēta koksne kļūst tumšāka, bet pie visām temperatūrām termiski modificēta koksne izbalē. Tas ir ļoti redzams koksnes atstarošanas spektru izmaiņās, kur pēc saules iedarbības nemodificētai koksnei raksturīga atstarošanas samazināšanās, bet termiski modificētas koksnes atstarošana palielinās (8. att.).



8. att. Nemodificētas (NM) un pie dažādām temperatūrām modificētas apses koksnes atstarošanas spektru izmaiņas pēc koksnes 100 stundu eksponēšanas pilnam saules starojumam.

Fig. 8. Changes in reflectance spectra of unmodified (NM) and at different temperatures modified aspen wood after 100 hours exposure to full solar radiation.

No spektru izmaiņām redzams, ka pie 160 un 170°C modificētām koksniem atstarošanas spektru izmaiņas ir līdzīgas, kas liecina par līdzīgi uz saules starojumu reaģējošām hromoforajām sistēmām šajās koksniēs. Savukārt pie 140°C modificētas koksnes atstarošanas spektru izmaiņas īsāko viļņu apgabalā vairāk līdzinās nemodificētas koksnes izmaiņām šajā apgabalā. Acīm redzot, modifikācijas laikā pie zemākām temperatūrām koksniē saglabājas ķīmiskās struktūras, kurās gaismas iedarbības rezultātā veidojas hromoforās grupas ar raksturīgu absorbciju šai apgabalā.

Eksperimenti, kuros tika novērotas un salīdzinātas koksnes izmaiņas, paraugus eksponējot pilnam saules un saules caur loga stiklu starojumam, kā arī UV starojumam novecināšanas kamerā, pārliecinoši parādīja, ka nemodificēta un termiski modificēta koksne uz dažādiem starojumiem reaģē atšķirīgi (2. tab.).

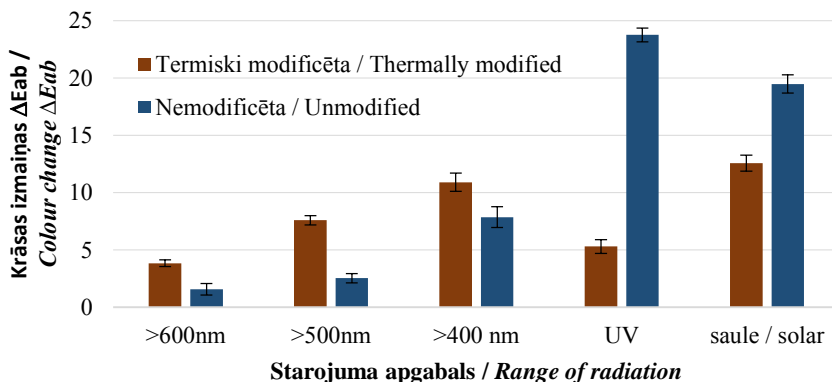
**Nemodificētas un termiski modificētas (170°C) koksnes krāsas izmaiņas
 ΔE_{ab} pēc 40 stundu ekspozīcijas dažāda veida starojumiem
*Colour change ΔE_{ab} of unmodified and thermally modified (170°C) wood
 after exposure for 40 hours to different kinds of irradiation.***

Koksnes veids <i>Type of wood</i>		Starojuma veids: UV radiācijas deva, KJ m ⁻² <i>Type of radiation: Dose of UV radiation, KJ m⁻²</i>		
		Saules: 3081 <i>Solar: 3081</i>	Saule caur loga stiklu: 6665 <i>Sun through window glass: 6665</i>	UV: 3096
Nemodificēta <i>Unmodified</i>	Āpse <i>Aspen</i>	15.1 (0.9)	7.0 (0.5)	21.9 (2.0)
	Baltalksnis <i>Grey alder</i>	4.5 (0.6)	2.3 (0.2)	8.0 (0.2)
Termiski modificēta <i>Thermally modified</i>	Āpse <i>Aspen</i>	7.5 (0.5)	6.3 (0.8)	3.2 (0.7)
	Baltalksnis <i>Grey alder</i>	6.0 (0.4)	4.3 (0.5)	1.9 (0.8)

Iekavās dotas standartnovirzes / *Standard deviations in the parentheses*

Abu sugu koksnēm ir vērojamas vienādas krāsas izmaiņu tendences atkarībā no izmantotā starojuma. Nemodificētai koksnei ievērojami mazākas krāsas izmaiņas ir paraugiem, kuri tika eksponēti saules starojumam caur logu stiklu un saņēma mazāko UV starojuma devu, toties ievērojami lielākas krāsas izmaiņas ir radījis UV starojums. Termiski modificētai koksnei UV starojums radīja būtiski ($p < 0.05$) mazākas krāsas izmaiņas, salīdzinot gan ar pilna, gan saules starojuma caur loga stiklu izraisītajām izmaiņām. Tas norāda uz termiski modificētas koksnes augsto jutību pret redzamās gaismas starojumu.

Lai izvērtētu dažādu saules starojuma spektrālo apgabalu ietekmi uz koksni, nemodificēta un termiski modificēta koksne tika eksponēta saules starojumam zem filtriem, kuri atšķīrās ar caurlaistās gaismas spektrālo sastāvu (1.att.). Pētījums parādīja, ka krāsas izmaiņu tendence atkarībā no uz paraugiem nonākošā starojuma spektrālā sastāva atšķiras nemodificētai un termiski modificētai koksnei. Termiski modificētas (170°C) apses koksnes krāsas izmaiņas pēc paraugu 100 stundu ekspozīcijas visiem pētītajiem saules starojuma viļņu apgabaliem virs 400 nm ir būtiski lielākas ($p < 0.05$), salīdzinot tās ar nemodificētas koksnes krāsas izmaiņām vienādos apstākļos (9. att.). Turklāt termiski modificētai koksnei arī starojums ar viļņu garumu virs 600 nm izraisa labi saskatāmas krāsas izmaiņas ($\Delta E_{ab} = 3.8$). Toties salīdzinoši nelielas izmaiņas termiski modificētai koksnei rada UV starojums, un tās ir pat būtiski mazākas ($p < 0.05$) par starojuma ar viļņu garumu virs 500 nm izraisītajām.

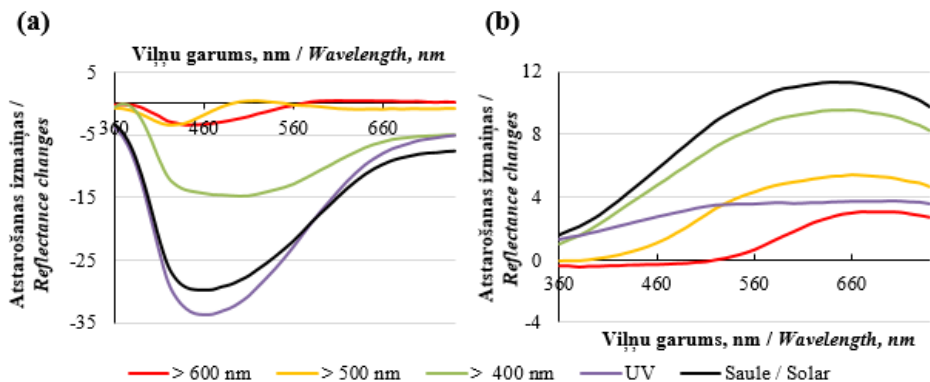


9. att. **Termiski modificētas (170°C) un nemodificētas apse koksnes krāsas izmaiņas ΔE_{ab} (\pm standartnovirzes) pēc koksnes 100 stundu ekspozīcijas dažādiem saules spektra starojuma apgabaliem zem filtriem.**

Fig. 9. Colour change ΔE_{ab} (\pm standard deviation) of unmodified and thermally modified (170°C) aspen wood after exposure for 100 hours to different wavelength ranges of solar radiation under filters.

Termiski modificētas baltalkšņa koksnes krāsas izmaiņu tendences ir līdzīgas termiski modificētai apsei novērotajām. Abu sugu termiski modificētām koksnēm starojums ar viļņu garumu virs 500 nm izraisa krāsas izmaiņas, kas pēc apjoma ir ap 75% no pilna saules starojuma izraisītām izmaiņām, bet saules starojuma UV daļas izraisītās krāsu izmaiņas ir tikai ap 40% no pilna saules starojuma izraisītajām.

Dažādo saules spektra viļņu apgabalu starojuma ietekmes īpatnības uz nemodificētas un termiski modificētas apses koksnes krāsas izmaiņām labi raksturo atstarošanas spektru izmaiņas (10. att.) Nemodificētas koksnes atstarošana visu pēfīto starojumu ietekmes rezultātā samazinās, un izmaiņām zem visiem filtriem ir raksturīgs atstarošanās samazinājums viļņu apgabalā no 400 līdz 500 nm, kas tiek saistīts ar hinona struktūru veidošanos, kam ir raksturīga absorbcija šajā viļņu apgabalā (Pandey and Vuorinen, 2008). Termiski modificētas koksnes atstarošana palielinās gandrīz visā redzamās gaismas spektra apgabalā, bet dažādu starojuma apgabalu izraisītais atstarošanas izmaiņu raksturs nav vienāds. Līdzīgas atstarošanas izmaiņas ar nelielu pieaugumu īsāko viļņu apgabalā un ievērojamu pieaugumu garo viļņu apgabalā ar maksimumu ap 650 nm ir raksturīgas paraugiem pēc eksponēšanas pilnam saules starojumam un starojumam ar viļņu garumu virs 400 nm. UV starojums izraisa gandrīz vienādas atstarošanas izmaiņas visā redzamās gaismas viļņu apgabalā. Savukārt starojums, kurš aptver tikai garākos viļņus – virs 500 un 600 nm, tikpat kā neizmaina termiski modificētas koksnes atstarošanu redzamās gaismas īsāko viļņu apgabalā, bet palielina atstarošanu viļņu apgabalā virs 450 nm un 550 nm.



10. att. **Nemodificētas (a) un termiski modificētas (170°C) (b) apses koksnes atstarošanas spektru izmaiņas pēc koksnes 100 stundu ekspozīcijas dažādiem saules starojuma spektra apgabaliem.**

Fig. 10. Changes in reflectance spectra of unmodified (a) and thermally modified (170°C)(b) aspen wood after exposure for 100 hours to different wavelength ranges of solar radiation.

Atšķirīgās izmaiņas termiski modificētas koksnes atstarošanas spektros liek domāt, ka tās sastāvā esošie hromoforie grupējumi ir ar atšķirīgu spektrālo jutību un koksne satur pietiekoši daudz ķīmisko grupējumu, kuru izmaiņas var ierosināt arī saules starojuma garāko viļņu apgabalī. Šie rezultāti norāda, ka termiski modificētas koksnes dekoratīvo īpašību saglabāšanai svarīgi ir maksimāli pasargāt to ne tikai no UV starojuma, bet arī starojuma vismaz līdz 600 nm iedarbības.

Virsmas ķīmiskās izmaiņas

Materiāla ķīmiskās izmaiņas ir būtisks rādītājs novecošanās procesu izvērtēšanā. Koksnes krāsas izmaiņas ir saistītas ar izmaiņām tās ķīmiskajā struktūrā, taču ne visi ķīmiskie procesi ir saistīti ar koksnes krāsas izmaiņām. Koksnes virsmas ķīmisko izmaiņu raksturošanai darbā tika izmantoti FTIR-ATR spektri un koksnes elementsastāva analīze. Vairāk nekā 90% no koksnes elementsastāva sastāda ogleklis (C) un skābeklis (O), un par koksnes izmaiņu ķīmisko raksturu zināmā mērā var spriest pēc šo elementu procentuālā satura attiecību (O/C) izmaiņām koksnē. 3. tabulā ir parādītas (O/C) attiecības koksnē pirms un pēc mākslīgās novecināšanas, kas veikta saskaņā ar LVS EN 927-6 standarta procedūru. Līdzīgas koksnes elementsastāva izmaiņas pēc novecināšanas ir gan nemodificētai, gan termiski modificētai apses un baltalkšņa koksnei. Visos analizētajos gadījumos pēc novecināšanas O/C attiecība ir ievērojami palielinājusies, kas parāda, ka koksnes virsmā ir palielinājies skābekļa īpatsvars. Tas tiek saistīts ar lignīna, kuram raksturīga relatīvi zema O/C attiecība, degradāciju un izskalošanos no koksnes

virsmas un koksnes virsmas bagātināšanos ar celulozi (Hon and Chang, 1984; Feist 1990a).

3. tabula / Table 3

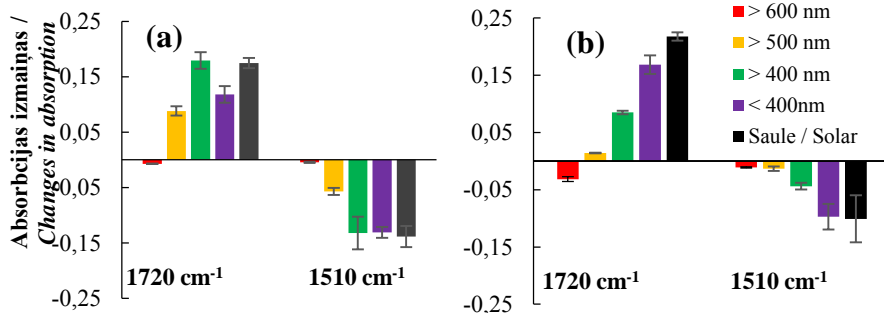
Nemodificētas un termiski modificētas apses un baltalkšņa koksnes O/C attiecība pirms un pēc mākslīgās PC novecināšanas
O/C ratio of unmodified and thermally modified aspen and grey alder wood before and after PC artificial weathering

Koksne / Wood	Pirms novecināšanas / Before weathering	Pēc novecināšanas / After weathering	
Apse / Aspen	Nemodificēta / Unmodified	0.94 (0.02)	1.20 (0.01)
	160°C	0.93 (0.01)	1.13 (0.02)
	170°C	0.85 (0.02)	1.10 (0.02)
Baltalksnis / Grey alder	Nemodificēta / Unmodified	0.91 (0.02)	1.16 (0.02)
	160°C	0.85 (0.02)	1.07 (0.02)
	170°C	0.83 (0.02)	1.06 (0.02)

iekavās uzrādītas standartnovirzes / Standard deviations in the parentheses

FTIR spektros, pamatojoties uz literatūras analīzi, kā galvenie novecošanās procesu raksturojošie absorbcijas apgabali tika izvēlēti karbonilgrupām raksturīgais absorbcijas maksimums ap viļņu skaitli 1720 cm⁻¹ un lignīna aromātiskajam gredzenam raksturīgais ap viļņu skaitli 1510 cm⁻¹ (Miklečić *et al.*, 2011; Srinivas and Pandey, 2012). Starojuma izraisītas termiski modificētas koksnes ķīmiskās pārvērtības norit diezgan strauji. Testā, kurā termiski modificēta apses koksne mākslīgās novecināšanas kamerā tika pakļauta UV starojumam, jau pēc 10 apstarpšanas stundām abu raksturīgo absorbcijas spektru apgabalu izmaiņas sasniedz 75% un pēc 200 stundām 100% no kopējām absorbcijas izmaiņām, kādas ir testa beigās pēc 500 stundām. Koksni pakļaujot starojuma iedarbībai zem dažādiem filtriem, gan nemodificētai, gan termiski modificētai koksnei raksturīgo absorbcijas spektru apgabalu izmaiņām ir līdzīgs raksturs (11.att.). Līdzīgas starojuma izraisītas absorbcijas izmaiņas termiski modificētai un nemodificētai koksnei ir novērotas arī citos pētījumos (Deka and Petrič, 2008; Miklečić *et al.*, 2011). Absorbēja rajonā ap 1720 cm⁻¹ palielinās, kas norāda uz koksnes ķīmisko pamatkomponentu oksidācijas procesiem, kuros veidojas karbonilgrupas. Savukārt starojums izraisa koksnes absorbcijas samazināšanos apgabalā ap 1510 cm⁻¹, kas ir saistīts ar lignīna degradāciju. Termiski modificētas koksnei vienāda apjoma absorbcijas samazinājumu ap viļņu skaitli 1510 cm⁻¹, kas atbilst vairāk nekā 90% no sākotnējā absorbcijas lieluma, izraisa gan saules starojuma redzamās gaismas daļa (> 400 nm), gan UV daļa (<400nm) (11. att.). Toties apgabalā ap 1720 cm⁻¹ lielākas ķīmiskās izmaiņas termiski modificētai koksnei izraisa saules starojuma apgabals ar viļņu garumu > 400 nm.

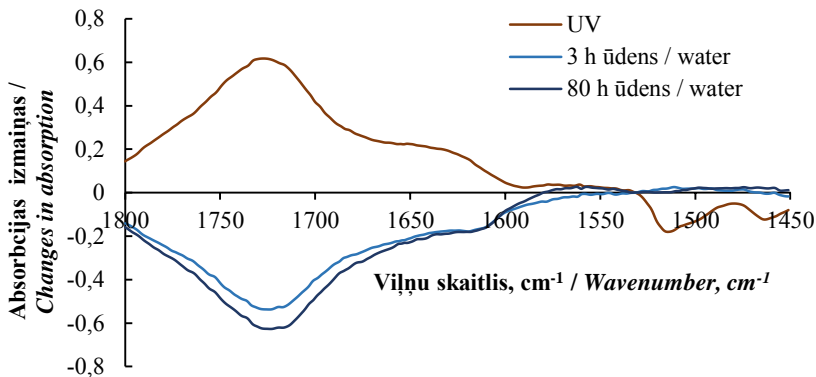
Arī starojums ar viļņu garumu > 500 nm izraisa ievērojamas termiski modificētas koksnes virsmas ķīmiskās izmaiņas. Nemodificētai koksnei nelielas ķīmiskās izmaiņas izraisa starojums ar viļņu garumu > 400 nm, bet starojums ar viļņu garumu > 500 nm vairs vērā ņemamas ķīmiskās izmaiņas neizraisa.



11. att. Termiski modificētas (170°C) (a) un nemodificētas (b) apses koksnes absorbcijas izmaiņas (\pm standartnovirze) viļņu skaitļu 1510 un 1720 cm^{-1} apgabalos dažādu saules starojuma spektru apgabalu iedarbības rezultātā.

Fig. 11. Changes in absorption (\pm standard deviation) at wavenumber ranges 1510 and 1720 cm^{-1} of thermally modified (170°C) (a) and unmodified (b) aspen wood.

Termiski modificētas koksnes FTIR absorbcijas spektra izmaiņas, koksni 1000 stundas apstarojot ar UV starojumu mākslīgās novecināšanas kamerā un tālākajā eksperimenta gaitā paraugus pakļaujot intensīvai apsmidzināšanai ar ūdeni, kuras laikā šķīstošie fotodegradācijas produkti tiek no koksnes virsmas noskaloti, parāda, ka jau pirmajās trijās noskalošanas stundās lielākā daļa apstarošanas laikā radušos savienojumu, kas absorbcijas spektra izmaiņās parādās kā absorbcijas pieaugums (brūnā līnija), izskalojās, attiecīgi absorbcijas izmaiņu spektrā parādoties kā absorbcijas samazinājumam (zilās līnijas) (12. att.).

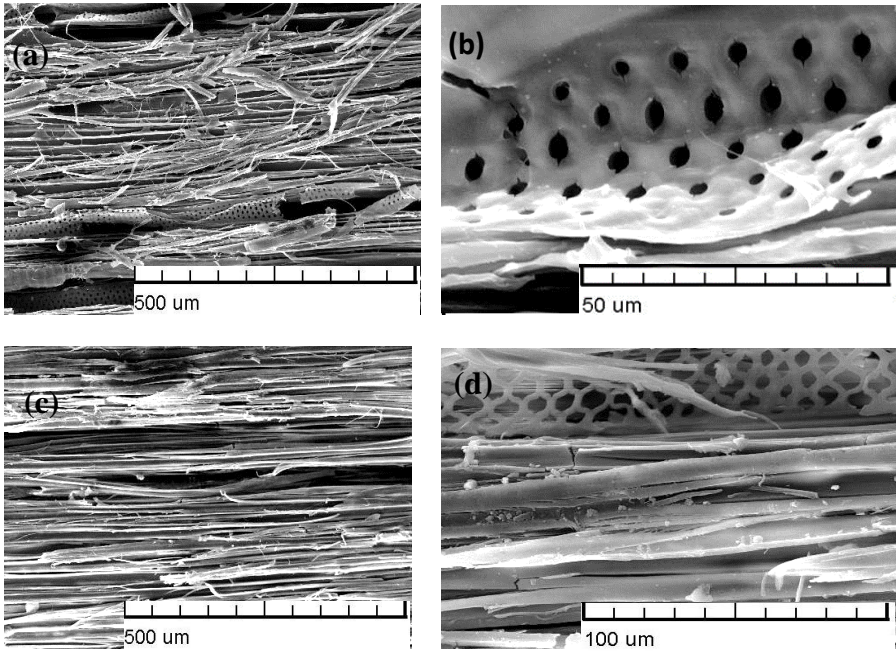


12. att. Termiski modificētas (170°C) apses koksnes virsmas absorbcijas izmaiņas pēc 1000 stundu apstarošanas ar UV starojumu un tai sekojošas virsmas apsmidzināšanas ar ūdeni.

Fig. 12. Changes in absorption of thermally modified (170°C) aspen wood surface after 1000 hours irradiation with UV radiation and succeeding spraying with water.

Virsmas mikrostruktūras izmaiņas

Novecošanās laikā mainās arī koksnes virsmas struktūra. Sākotnējās izmaiņas ir mikrostruktūras līmenī. Tādēļ, lai izsektu koksnes mikrostruktūras izmaiņām, tika izmantota elektronu skenējošā mikroskopija (SEM) (13. att.). Pēc koksnes eksponēšanas UV starojumam, koksnes virsmā var redzēt daudz daļēji atdalījušos šķiedru, kam iemesls ir lignīna degradācija, jo šī procesa rezultātā vājinās starpšūnu saistība un virsējās šķiedras atdalās no koksnes matricas. Līdzīga koksnes virsmas šķiedru atdalīšanās UV starojuma iedarbības rezultātā ir novērota arī pētījumā par nemitificētas koksnes novecošanos (Derbyshire and Miller, 1981). SEM attēlos pie lielāka palielinājuma ir arī redzams, ka UV iedarbības rezultātā koksnes trauku sienīnās pie porām sāk veidoties plaisas. Savukārt paraugu virsmā, kuri tika pakļauti pārmaiņus UV apstarošanai un apsmidzināšanai ar ūdeni, ir mazāk daļēji atdalījušos šķiedru, jo ūdens acīmredzot veicina to pilnīgu atdalīšanos un noskalošanos. Toties UV un ūdens kompleksas iedarbības rezultātā veidojas šķērsplaisas koksnes šķiedru sienīnās un stipri degradējas koksnes trauku sienīnās, kuras, plaisām ap porām izplešoties, pārvēršas sietveida struktūrā. Tas viennozīmīgi parāda, ka ūdens iedarbība ir būtisks faktors un ievērojami veicina termiski modificētas koksnes struktūras degradāciju novecošanās procesā. Līdzīgas strukturālās izmaiņas ir novērotas arī nemitificētas koksnes novecošanās procesā (Temiz *et al.*, 2005).



13. att. Termiski modificētas (170°C) apses koksnes SEM attēli pie dažādiem palielinājumiem pēc ekspozīcijas: a, b - UV starojumam; c, d - pilnam novecināšanas ciklam (PC).

Fig. 13. SEM images of thermally modified (170°C) aspen wood at different magnification after exposure to: a, b – UV radiation; c, d – full weathering (PC).

3.3. Termiski modificētai koksnei piemērota pārklājuma sastāva izveidošana

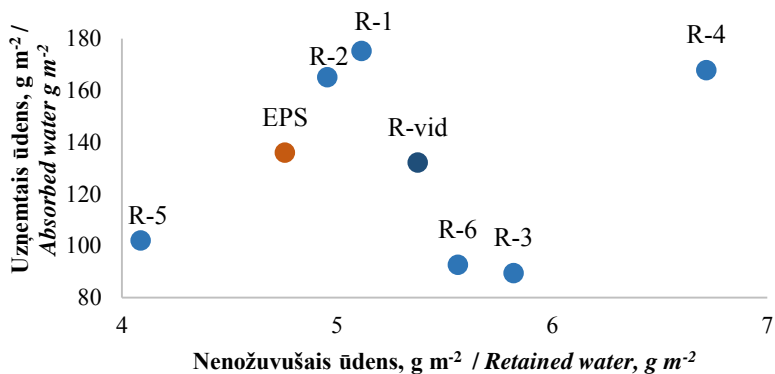
Koksnes pārklājumiem ir divas galvenās funkcijas – ierobežot mitruma iekļūšanu koksņē un pasargāt koksni no saules starojuma degradējošās iedarbības, tā nodrošinot koksnes dekoratīvātes saglabāšanu ekspluatācijas laikā. Šajā darbā, lai pēc iespējas mazāk mainītu koksnes izskatu, tās aizsardzība tika realizēta ar plēvi neveidojošiem pārklājumiem, par kādiem tiek uzskatīti pārklājumi, kuri virs koksnes virsmas neveido par pieciem mikroniem biežāku plēvi.

Saistvielas

Pārklājuma spēju regulēt mitruma plūsmu galvenokārt nosaka izmantotās saistvielas (Bulian and Graystor, 2009). Pamatojoties uz literatūras analīzi, kā

piemērotākā pārklājuma grupa tika izvēlēta alkīda sveķu pārklājumi uz šķīdinātāja bāzes. Pētījumā eksperimentālo pārklājuma sastāvu pagatavošanai tika izmantoti rūpnieciski alkīda sveķi ar dažādu eļļas saturu tajos un linsēklu eļļa. Linsēklu eļļas kā saistvielas izmantošanai pārklājumos ir virkne priekšrocību. Tā ir dabīgs, atjaunojams resurss, un daļas alkīda sveķu aizstāšana ar eļļu padara pārklājumu videi draudzīgāku. Linsēklu eļļas iekļaušana pārklājuma sastāvā ir arī ekonomiski izdevīga, jo tā ir ievērojami lētāka par alkīda sveķiem. Turklāt linsēklu eļļa arī uzlabo pārklājuma elastību, kas koksnei paredzētos pārklājumos ir ļoti svarīgi. Taču linsēklu eļļa palielina pārklājuma ūdens caurlaidību, kas ir viens no sistēmas koksne-pārklājums stabilitātes noteikšanas kritērijiem. Lai noskaidrotu, vai ir iespējams pārklājumā, kas tiek lietots termiski modificētai koksnei, daļu alkīda sveķu aizstāt ar linsēklu eļļu, nodrošinot pietiekoši zemu ūdens caurlaidību, eksperimentālā pārklājuma sastāvā kā saistviela tika izmantoti alkīda sveķi un linsēklu eļļa svara attiecībās 2:1. Salīdzināšanai tika izmantoti atbilstošas klases dažādu ražotāju (Tikkurila, Akzo Nobel, Caparol, Rīgas Laku un Krāsu Rūpnīca) rūpnieciski produkti.

Lai noteiktu pārklājuma spēju pasargāt koksni no tiešas ūdens iedarbības, tika veikta pārbaude saskaņā ar standartu LVS EN 927-5. Rezultāti parādīja, ka eksperimentālais pārklājums ar termiski modificētu koksni nodrošina pret tiešu ūdens iedarbību stabilu sistēmu, kam saskaņā ar standarta LVS EN 927-2 kritērijiem atbilst ūdens caurlaidība, kas, veicot standartā paredzēto procedūru, nav lielāka par 175 g m^{-2} . Ūdens caurlaidības rādītājs eksperimentālajam pārklājumam uz termiski modificētas koksnes ($136 \pm 14 \text{ g m}^{-2}$) ir līdzīgs rūpniecisko pārklājumu vidējam rādītājam ($132 \pm 22 \text{ g m}^{-2}$). Šie rezultāti liecina, ka pārklājums, kurā daļa alkīda sveķu ir aizstāti ar linsēklu eļļu, pietiekošā līmenī aizkavē tiešu ūdens iekļūšanu termiski modificētā koksnē. Turklāt linsēklu eļļu saturošs eksperimentālais sastāvs termiski modificētai koksnei nodrošina labu žūšanas efektivitāti rekondicionēšanas fāzē, kas šajā darbā tiek raksturota ar nenozīvušā ūdens daudzumu paraugos, kad tie pēc ūdens uzsūkšanas testa 42 dienas atradušies standarta apstākļos (20°C ; 65% RH) (14. att.). No attēla ir redzams, ka paraugiem ar eksperimentālo sastāvu nenozīvušā ūdens daudzums ($4.8 \pm 0.2 \text{ g m}^{-2}$) ir mazāks par vidējo rūpnieciskajiem sastāviem noteikto ($5.4 \pm 0.4 \text{ g m}^{-2}$).



14. att. Termiski modificētas koksnes ar dažādiem pārklājumiem ūdens caurlaidības testā absorbētais un 42 dienu laikā nenožuvušais ūdens daudzums. Apzīmējumi: R – rūpnieciskie pārklājumi; EPS – eksperimentālais pārklājums.

Fig. 14. Amount of absorbed water during the permeability test and retained water after 42 days of reconditioning by thermally modified wood with different coatings Designations: R- commercial coating, EPS - experimental coating.

Eksperimentā, kurā tika izvērtēta daļēji polimerizētas linsēklu eļļas (pernicas) izmantošanas lietderību termiski modificētai koksnei paredzētos pārklājumos, tika noskaidrots, ka, lai arī pārklājumiem ar pernicu ir nedaudz vājāka rezistence pret plaisu veidošanos, tomēr tās iekļaušana pārklājuma sastāvā nodrošina labāku termiski modificētas koksne krāsas saglabāšanos āra apstākļos. Tika veikti arī testi ar eksperimentāliem pārklājumiem, kuri atšķiras ar to sastāvā iekļautajiem alkīda sveķiem. Nemodificēta un termiski modificēta koksne ar eksperimentālajiem sastāviem tika novecināta gan āra apstākļos, gan kamerā, kā arī tika pārbaudīta ūdens caurlaidība. Rezultāti parādīja, ka liela nozīme novecošanās procesa aizkavēšanā ir optimālas sistēmas koksne-pārklājums izveidošanai, un optimālais pārklājumu saistvielu sastāvs nemodificētai un termiski modificētai koksnei atšķiras. Ņemot vērā šo eksperimentu rezultātus, tika izvēlēti gruntsslāņa un virsslāņa pārklājumu bāzes sastāvi (4. tabula), kas turpmākajos eksperimentos tika papildināti ar dažādām funkcionālām piedevām.

**Termiski modificētai koksnei paredzēto gruntsslāņa un virsslāņa pārklājumu
bāzes sastāvu saistvielas**

*The binders of the base-formulations of the primer and the top-coat intended
for thermally modified wood*

Komponents <i>Component</i>	Komponenta raksturojums / <i>Component characterization</i>	Īpatsvars / Propotion	
		Gruntsslānis/ <i>Primer</i>	Virsslānis / <i>Top-coat</i>
Alkīds A / <i>Alkyd A</i>	Lielmolekulārs / <i>High-molecular</i> (molekulmasa / <i>molecular weight</i> - 4000 g mol ⁻¹) Eļļas saturs – 60% (vidēji treksn)/ <i>Oil content – 60% (medium oil)</i>	0.33	0.50
Alkīds B / <i>Alkyd B</i>	Mazmolekulārs / <i>Low-molecular</i> (molekulmasa / <i>molecular weight</i> 2000 g mol ⁻¹) Eļļas saturs – 80% (treksn) <i>Oil content – 80% (long oil)</i>	0.33	0.25
Linsēklu eļļa / <i>Linseed oil</i>		0.33	-
Linsēklu eļļas pernica / <i>Heat-bodied linseed oil</i>		-	0.25

Funkcionālās piedevas

Lai pasargātu koksni no saules starojuma degradējošās iedarbības, tā nodrošinot koksnes dekoratīvātes saglabāšanu tās ekspluatācijas laikā, koksnes pārklājumos galvenokārt tiek lietotas divu veida funkcionālās piedevas – UV absorberi un brīvo radikāļu deaktivētāji. Koksnes aizsardzībai ir izstrādāts speciāls deaktivētājs “Lignostab”, kura funkcija ir deaktivēt UV starojuma iniciētus lignīna radikāļus. Šajā darbā tika pārbaudīts, cik efektīvi tas spēj pasargāt termiski modificētu koksni no krāsas izmaiņām mākslīgās novecināšanas laikā kamerā, pakļaujot koksni UV starojuma iedarbībai. Nemodificētas koksnes paraugiem Lignostab par 20 % samazināja UV izraisītas krāsas izmaiņas. Termiski modificētai koksnei apstrāde ar Lignostab izrādījās krāsas izmaiņas veicinošs faktors, un pēc 100 ekspozīcijas stundām ar Lignostab apstrādātas termiski modificētas koksnes krāsas izmaiņas bija divas reizes lielākas ($\Delta E_{ab} = 12.9 \pm 1.7$) nekā koksnei bez apstrādes ($\Delta E_{ab} = 5.4 \pm 0.9$). Iemesls atšķirīgajam lignīna radikāļu deaktivējošā preparāta lietošanas rezultātam uz nemodificētu un termiski modificētu koksni acīmredzot ir termiskās modifikācijas izraisītās koksnes ķīmiskās struktūras izmaiņas. Tādēļ saules starojuma ietekmes mazināšanai tika izmantoti UV

absorberi. Kā organiskais UV absorberis pārklājuma sastāvam tika pievienots hidroksifenil-s-triazīna (HPT) klases UV absorberis. No plašāk lietotajiem neorganiskajiem absorberiem tika izvēlēti sarkanā un dzeltenā dzelzs oksīda preparāti, kuros aktīvās vielas ir nanodaļiņu formā, kas nodrošina pārklājuma caurspīdīgumu. Dzelzs oksīdi absorbē ne tikai UV, bet arī redzamās gaismas viļņu apgabālā. Turklāt UV absorberus saturošu pārklājumu plēvju stiklošanās temperatūru T_g analīze, izmantojot diferenciālo skenējošo kalorimetriju (DSC), parādīja, ka šajā pētījumā izmantoto alkīda sveķu pārklājumiem ar cinka oksīda un titāna dioksīda piedevu, kas arī tiek plaši lietoti kā neorganiskie UV absorberi, ievērojami paaugstinās pārklājuma T_g , kas norāda, ka pārklājumi ar šīm piedevām varētu būt mazāk elastīgi ekspluatācijas laikā. Dzelzs oksīdu un organiskā UV absorbera piedevas pārklājuma T_g būtiski nemainīja.

Visos eksperimentālajos pārklājumos kā nemainīgas funkcionālās piedevas tika lietotas arī komplekss biociēds, kas satur divus plaši lietotus biociēdu preparātus koksnes aizsardzībai pret krāsojošām sēnēm – propikonazolu un IPBC, žūšanas veicinātājs – kobalta naftafenons un plēves veidošanās inhibitors EXKIN 2 (metiletilketoksīms). Biociēda nepieciešamā deva tika noteikta laboratorijas testā saskaņā ar standartu EN 152.

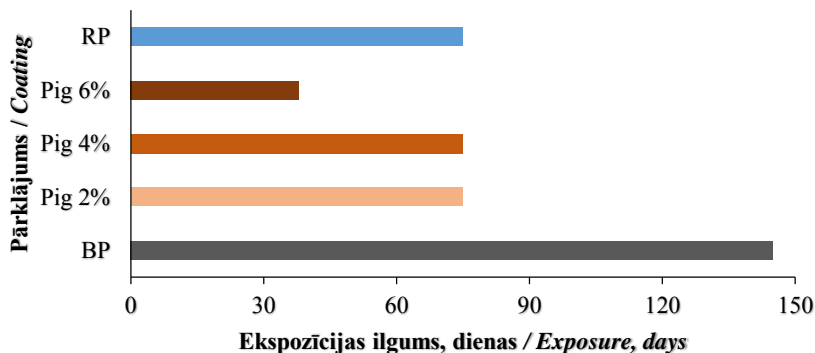
3.4. Āra novērtēšanas testu rezultāti

Sākotnēji tika veikti āra testi, lai novērtētu, vai novecošanās būtiski atšķiras pie dažādām temperatūrām modificētai koksnei. Šajā pētījuma daļā tika izmantoti tikai pie 160°C un 170°C modificēti paraugi, jo iepriekšējos pētījumos ir noskaidrots, ka hidrotermiskā modifikācija pie šīm temperatūrām nodrošina būtisku lapkoku koksnes bioizturības paaugstināšanu (Rowell *et al.*, 2013). Ņemot vērā līdzīgo, iepriekšējās nodaļas aprakstīto novecošanās procesu termiski modificētai apsei un baltalksnim, āra testi pamatā tika veikti ar apsi. Šāda paraugu atlase (ierobežošana) ļāva pārbaudīt vairāk pārklājumu variantu, jo āra novērtēšanas testos ļoti atšķirīgo metroloģisko apstākļu dēļ korekti ir salīdzināt tikai vienlaicīgi eksponētus paraugus, kuri ir bijuši pakļauti vienādu vides faktoru iedarbībai. Āra testa laikā novecošanās tika vērtēta pēc krāsas izmaiņām un plaisu veidošanās un rezultāti parādīja, ka nav būtiskas atšķirības ($p > 0.05$) vērtētajos kritērijos starp abiem substrātiem ar vienādiem pārklājumiem. Tādēļ turpmākos pārklājumu efektivitātes izvērtēšanas testos kā termiski modificētas koksnes substrāts tika izmantota pie 170°C modificēta apses koksne.

Dažādas koncentrācijas dzelzs oksīdu pigmenti

Optimālās dzelzs oksīdu koncentrācijas tika noteiktas testā, kurā eksperimentālajam virsslāņa bāzes pārklājumam (3. tab.) tika pievienoti sarkanā un dzeltenā (1:1) dzelzs oksīdu preparāti ar pigmentu masas attiecību 2%, 4%, 6% pārklājuma šķīdumā, jeb 10%, 20% un 30%, pārrēķinot pret pārklājuma saistvielas sausnes daļu. Salīdzinājumam tika sagatavoti arī termiski modificētas koksnes paraugi ar rūpniecisku atbilstošas klases (caurspīdīgs, plēvi neveidojošs, pigmentēts) koksnes pārklājumu. Kā pamatkritēriji, lai salīdzinātu pārklājuma spēju aizkavēt termiski

modificētas koksnes novecošanos āra apstākļos, tika izvēlētas krāsas izmaiņas un plaisu veidošanās. Mikroplaisas ātrāk parādījās paraugiem ar pigmentētiem pārklājumiem (15. att.). Jau pirmajā kontroles reizē pēc 38 ekspozīcijas dienām pirmās ar mikroskopu pie 25 × palielinājuma saskatāmās mikroplaisas tika konstatētas paraugiem, kuri bija pārklāti ar augstāko pigmentu koncentrāciju saturošo eksperimentālo pārklājumu. Pārējiem paraugiem ar pigmentētajiem pārklājumiem pirmās mikroplaisas tika konstatētas pēc 75 ekspozīcijas dienām. Savukārt paraugiem, kuru pārklājumā pigmentu piedevas nebija (Bāze), plaisas sāka veidoties ievērojami vēlāk.



15.att. **Pirmo mikroplaisu fiksēšanas laiks āra testā termiski modificētai koksnei ar dažādiem pārklājumiem.**

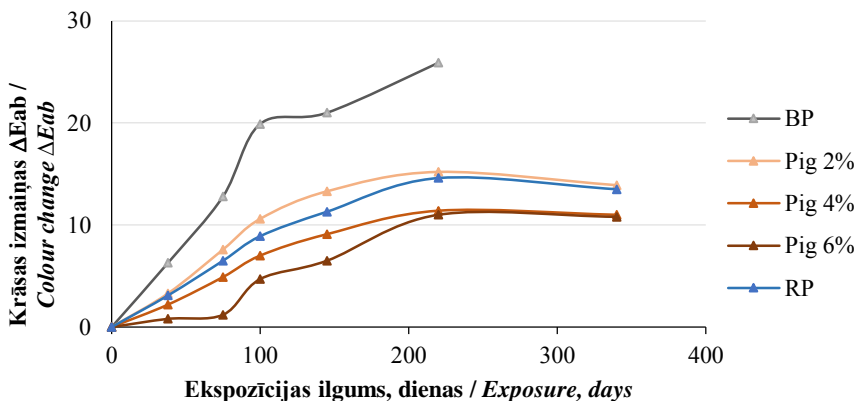
Apzīmējumi: RP – rūpniecisks pārklājums; Pig – pigmentu piedeva; BP – bāzes sastāvs

Fig. 15. The recorded time of the appearance of the first micro-cracks for thermally modified wood with different coatings during outdoor test

Designations: RP – industrial coating; Pig – additives of pigments; BP – base formulation.

Tas norāda, ka pigmentu piedeva pārklājumam veicina ātrāku mikroplaisu veidošanos āra apstākļos. Turklāt augstāka pigmentu koncentrācija paātrina plaisu veidošanos.

Toties pigmentētie pārklājumi būtiski palēnināja paraugu krāsas izmaiņas (16. att.). Augstāka pigmentu koncentrācija (6%) nodrošina labāku termiski modificētas koksnes krāsas saglabāšanos āra ekspozīcijas sākumposmā, bet ilgstošā periodā līdzīgs rezultāts ir, lietojot 4% un 6% pigmentu piedevu.



16. att. **Termiski modificētas koksnes ar dažādiem pārklājumiem krāsas izmaiņas ΔE_{ab} āra testā.**

Apzīmējumi: BP – bāzes sastāvs; Pig – pigmentu piedeva; RP – rūpniecisks pārklājums.

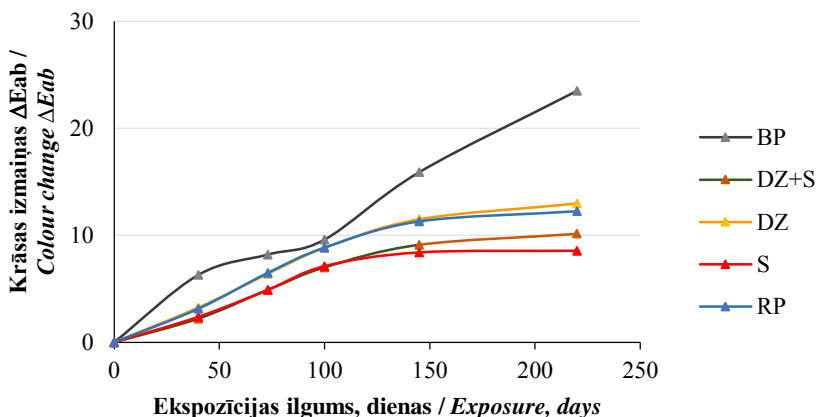
Fig. 16. Colour change ΔE_{ab} of thermally modified wood with different coatings during outdoor exposure.

Designations: BP – base formulation; Pig – additives of pigments; RP – industrial coating.

Paraugiem ar eksperimentā izmantoto rūpniecisko pigmentēto pārklājumu gan krāsas izmaiņu, gan mikroplaisu veidošanās rezultāti bija līdzīgi paraugiem ar zemākās pigmentu koncentrācijas eksperimentālo sastāvu. Šī testa rezultāti parādīja, ka optimāla pigmentu koncentrācija pārklājuma šķīdumā varētu būt ap 4%, jeb 20%, pārrēķinot pret saistvielas sausni.

Dažādas dzelzs oksīdu pigmentu kompozīcijas

Krāsainie dzelzs oksīdi, absorbējot daļu redzamas gaismas, protams, izmaina pārklātā substrāta krāsu. Termiski modificētas koksnes ar pārklājumu krāsas atšķirības, lietojot sarkano vai dzelteno dzelzs oksīdu piedevu, ir nelielas, un viena vai otra dzelzs oksīda pigmenta lietošana neveido produktus ar būtiski atšķirīgām dekoratīvajām īpašībām. Tādēļ, izvēloties piemērotāko pigmentu piedevu, galvenais kritērijs var būt tā funkcionālā spēja nodrošināt labāko aizsardzību pret novecošanos. Testā tika salīdzināti pārklājumi, kuri satur vienādas koncentrācijas (4%) dzeltenā un sarkanā dzelzs oksīda maisījumu (1:1), kā arī atsevišķi tikai dzelteno vai sarkano dzelzs oksīdu. Salīdzināšanai tika izmantots arī rūpniecisks, pigmentēts pārklājums.



17. att. Krāsas izmaiņas termiski modificētai koksnei ar dažāda sastāva pigmentētiem pārklājumiem āra testā.

Apzīmējumi: BF - bāzes sastāvs; DZ - dzeltenais dzelzs oksīda pigments; S – sarkanais dzelzs oksīda pigments; RP – rūpnieciskais pārklājums.

Fig. 17. Colour change of thermally modified wood with coatings of different pigmented formulations during outdoor exposure.

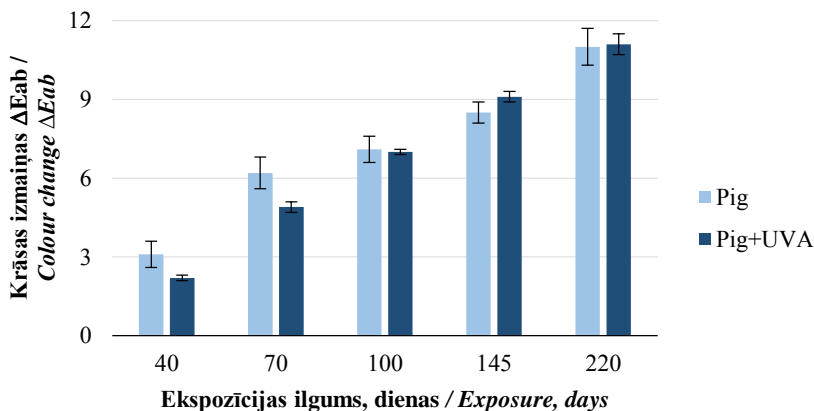
Designations: BP – base formulation; DZ - the yellow iron oxide pigment; S - the red iron oxide pigment; RP – industrial coating.

Testa sākuma posmā nav būtisku krāsas izmaiņu atšķirību paraugiem ar dažādu pigmentus saturošiem pārklājumiem, bet pēc pus gada, izmantojot pārklājums ar dzelzteni dzelzs oksīdu, parauga krāsas izmaiņas ir par 50% lielākas, salīdzinot ar sarkano dzelzs oksīdu saturošu pārklājumu (17. att.). Šādam rezultātam skaidrojums varētu būt eksperimentā par koksnes novecošanos dažādu saules starojuma apgabalu ietekmē noskaidrotā termiski modificētas koksnes spektrālā jutība pret starojumu ar viļņu garumu virs 600 nm. Testā ar no pārklājumu šķīdumiem pagatavotām plēvēm tika noskaidrots, ka sarkano dzelzs oksīdu saturoša pārklājuma plēves caurlaišanas spektrs ir būtiski nobīdīts uz garāko viļņu apgabalu, līdz ar to tas spēj labāk aizsargāt termiski modificētu koksni pret saules iedarbību.

Pigmentēti pārklājumi ar UV absorbera piedevu

Krāsainie dzelzs oksīdi absorbē starojumu ne tikai redzamajā, bet arī spektra UV daļā, tādējādi tie vienlaicīgi darbojas arī kā UV absorberi. Tomēr UV absorberu loma koksnes pārklājumos nav tikai koksnes, bet arī paša pārklājuma aizsardzība pret fotodegradāciju. Neorganiskie UV absorberi, tai skaitā arī dzelzs oksīdi, pārklājumā atrodas sīku, dispersu daļiņu veidā. Organiskie UV absorberi pārklājumā tiek iestrādāti

šķīdumu veidu un ir molekulu formā, kas nodrošina to daudz vienmērīgāku sadalījumu pārklājuma virsējā slānī. Tas varētu nodrošināt labāku paša pārklājuma aizsardzību, aizkavējot tā virsmas erozijas procesus un pigmentu izskalošanos. Tādēļ āra testā tika pārbaudīts, vai, pigmentētā pārklājumā papildus pievienojot organisko absorberi, var nodrošināt labāku termiski modificētas koksnes aizsardzību pret novecošanos āra apstākļos (18. att.).



18. att. **Termiski modificētas koksnes krāsas izmaiņas ΔE_{ab} (\pm standartnovirzes) āra testā.**

Apzīmējumi: Pig – pigmentu piedeva; UVA – organiskā UV absorbera piedeva.

Fig. 18. Colour change ΔE_{ab} (\pm standard deviation) of thermally modified wood during outdoor exposure.

Designations: Pig – additives of pigments; UVA – additives of organic UV absorber.

Pirmajās kontroles reizēs paraugiem ar pigmentēto pārklājumu, kurā papildus bija pievienots organiskais UV absorberis, krāsu izmaiņas bija būtiski mazākas ($p < 0.05$). Tomēr organiskā UV absorbera piedeva nenodrošina ilgstoši labāku termiski modificētas koksnes aizsardzību pret krāsas izmaiņām, un kontrolē pēc 100 dienu ekspozīcijas vairs nebija būtisku atšķirību starp abu grupu paraugiem ($p > 0.05$). Turklāt abu grupu paraugiem pirmās mikroplaisas tika novērotas vienā laikā - kontroles reizē pēc 70 dienu ekspozīcijas. Šie rezultāti rāda, ka organiskā UV absorbera pievienošana pigmentētiem pārklājumiem nodrošina tikai īslaicīgu pārklājuma aizsardzības efektivitātes uzlabojumu, tādējādi to lietošana šādos pārklājumos nav ne ekonomiski, ne ekoloģiski pamatota. Arī pētījumā par nemodificētas koksnes aizsardzību ar pigmentētu pārklājumu ir novērots, ka pie pietiekoši augstas pigmentu koncentrācijas papildus UV absorbera lietošana nav nepieciešama. (Schauwecker *et al.*, 2014).

4. SECINĀJUMI UN PRIEKŠLIKUMI

Secinājumi

Saskaņā ar darba uzdevumiem veikto pētījumu rezultāti ir apstiprinājuši izvirzīto pētniecisko hipotēzi un ļauj formulēt galvenos secinājumus.

1. Apsei un balttalksnim termiskās modifikācijas procesā veidojas līdzīga, zem būtiski tumšāka virsslāņa gaišāka, homogēna un, ja koksne nav pakļauta saules starojuma iedarbībai, stabila krāsa. Termiski modificētas koksnes raksturīgo krāsu nosaka ar koksnes pamatkomponentiem saistītas hromoforās grupas. Paaugstinot modifikācijas temperatūru, pieaug hromoforo grupu, kam raksturīga absorbcija redzamās gaismas garāko viļņu apgabalā, īpatsvars.
2. Atšķirībā no nemodificētas koksnes, UV viļņu diapazons nav dominējošais saules iedarbībai pakļautas termiski modificētas lapkoku koksnes krāsas izmaiņas izraisošais solārā starojuma apgabals. Būtiskas gan krāsas, gan ķīmiskās izmaiņas uz termiski modificētas koksnes virsmas izraisa saules starojuma redzamā gaisma, tai skaitā, ar viļņu garumu virs 500 nm, ko ir svarīgi ņemt vērā, veidojot pārklājumus modificētas koksnes aizsardzībai.
3. Termiski modificētai un nemodificētai lapkoku koksnei paredzētu plēvi neveidojošu alkīda sveķu pārklājumu uz šķīdinātāja bāzes optimālie sastāvi atšķiras. Trešdaļu no sveķiem aizstājot ar linsēklu eļļu vai pernicu, iegūst pārklājumu, kas, lietots uz termiski modificētas lapkoku koksnes, veido pret ūdens caurlaidību stabilu <koksne-pārklājums> sistēmu.
4. Pārklājumus, kas paredzēti termiski modificētas lapkoku koksnes aizsardzībai, vienlaicīgi saglabājot tās dabīgo izskatu, saules starojuma iedarbības ierobežošanai piemērota ir caurspīdīgā, sarkanā dzelzs oksīda piedeva. Labākais rezultāts, izmantojot eksperimentālo pārklājuma sastāvu, tika sasniegts, tam pievienojot 4% sarkanā dzelzs oksīda piedevu bez papildus UV absorbera lietošanas.

Priekšlikumi

- Kā vienu no iespējām paplašināt apses un baltalkšņa izmantošanas jomas, būtu kompleksi jāizvērtē šo sugu koksnes termiskā modifikācija, kas ļauj iegūt materiālu ar labām dekoratīvām īpašībām un augstāku pievienoto vērtību.
- Risinot termiski modificētas koksnes aizsardzības un dekorativitātes saglabāšanas jautājumus, rekomendējams ņemt vērā šai koksnei raksturīgo spektrālo jutību un izmantot pigmentētus pārklājumus, kas spēj absorbēt saules starojuma spektra īsākos viļņus vismaz līdz 600 nm.
- Vēlams apsvērt speciāli termiski modificētai koksnei paredzētu pārklājumu ražošanu, kuros kā saistviela apvienoti alkīda sveķi un linsēklu eļļa, kas, vienlaicīgi nodrošinot labu aizsardzību, padarītu pārklājumus ekonomiskākus un videi draudzīgākus.
- Pētniecības jomā nepieciešams: turpināt pētījumus par termiski modificētas skujkoku koksnes dekoratīvajām īpašībām un to saglabāšanas iespējām; izstrādāt optimālus, plēvi veidojošus, caurspīdīgus pārklājumus termiski modificētas koksnes dekorativitātes saglabāšanai; noskaidrot ekoloģiskos un ekonomiskos aspektus pārklājumu uz ūdens bāzes izmantošanai termiski modificētas koksnes aizsardzībai.

1. GENERAL DESCRIPTIN

1.1. Background

An important issue of today is sustainable development, which is related to extensive everyday application of materials obtained from local renewable sources that can be easily recycled after their working life. A significant factor that makes it difficult for wood to compete with other materials and hinders its wider application, especially in construction, is its insufficient stability during exploitation: unstable form and size in varying humidity, discolouration under the effect of solar radiation, surface erosion in outdoor conditions, risk of contamination by wood-decay and colouring fungi in conditions of high humidity. Over recent decades, there has been an increasing interest in various methods that by modifying the chemical structure of wood could change its certain properties, thus making it more suitable for specific fields of application. Wood modification has become especially important now when in many European countries, including Latvia, the use of biocides, which has traditionally been the main approach for wood biodurability upgrading, is more strictly limited and controlled. Distinct from various chemical modification methods, during wood thermal modification wood structure and properties are altered due to autocatalytic reactions of wood chemical components without applying chemicals which makes this modification method relatively friendly to the environment. Moreover, devices used for wood thermal modification are comparatively unsophisticated and required capital investments are relatively low, which makes it more likely that the production of thermally modified wood will continue growing further.

Although comprehensive studies have been performed investigating thermal modification of wood and thermally modified wood is produced employing several methods at an industrial scale, both the processes of thermal modification and the effect of different treatment parameters on changes in wood as well as the properties and application of the modified wood are still intensively investigated. During the thermal modification, darker or lighter brown wood is produced with improved bioresistance and dimensional stability in variable humidity. However, the wood mechanical strength is reduced which limits its use as a construction material. Therefore the main potential application of thermally modified wood is as finishing and joinery materials – the areas where the decorative stability of materials is of essential importance.

The majority of research has been related to different aspects of functional properties of thermally modified wood (physical, mechanical, bioresistance), whereas decorative features of wood (e.g., homogeneity of colour) and their stability in different circumstances are studied only fragmentarily.

Although hardwoods occupy bigger part of woodland in Latvia, softwoods have traditionally been the most important species in Latvian wood-working industry. Moreover, a study of Latvian woods has revealed that soft hardwood resources are underused and large reserves of them have accumulated in forests (Krūmiņš *et al*, 2013). It implies that wider application of local soft hardwood resources creating new products

with high added value is important. One of such product could be thermally modified wood, and ensuring the stability of its decorative properties would promote its wider application.

1.2. Aim of the thesis

The aim of the study is to improve decorative stability of thermally modified hardwood to weathering using specially developed non-film forming surface coatings.

1.3. Research tasks

Research tasks were:

1. to characterize the process of wood discolouration during different modes of thermal modification and compare decorative qualities of thermally modified and unmodified wood.
2. to establish peculiarities of thermally modified wood weathering
3. to develop non-film forming coating formulations suitable for thermally modified wood protection containing additives necessary for maintenance of the wood decorative properties.
4. to approbate and optimize coating formulations by performing outdoor weathering tests.

1.4. Proposed hypothesis

It is **hypothesized** in the present doctoral thesis that due to chemical transformation caused by thermal modification the wood weathering processes change significantly and that the most favourable coating formulations protecting wood from weathering are different for thermally modified and unmodified wood.

1.5. Scientific novelty

The trends of changes in wood colour forming chromophoric groups during the process of thermal modification are established and the bonds of these chromophoric groups with wood chemical components are assessed. Analysis of colour homogeneity and stability of thermally modified wood is performed and the peculiarities of thermally modified wood weathering processes are determined. The spectral sensitivity of thermally modified wood to light is established, which is an important characteristic for the development of effective coating formulations. In the framework of the study, a set of non-film-forming binders and functional additives suitable for preventing thermally modified wood weathering has been optimized.

1.6. Practical significance

Knowledge of the alteration of wood colour during thermal modification enables correct planning of modification processes of wood materials intended for decorative end-use. The information about the weathering features of thermally modified wood helps purposively to develop economically and ecologically based coating formulations for effective protection of thermally modified wood. A non-film forming coating composition for protection and preservation of thermally modified wood decorative properties has been developed. It contains relatively high proportion of renewable, plant origin component - linseed oil as a binder and an optimized content of functional additives.

1.7. Structure and volume of thesis

The structure of the doctoral thesis corresponds to the above mentioned research tasks.

In the **first** chapter “**Situation analysis**”, the information is summarized and analysed available in scientific literature related to the topic of the doctoral study on thermal modification processes of wood and changes in its morphological and chemical structure, and physical and mechanical properties caused by these processes.

Current knowledge about the wood weathering process and influencing factors, and study methods are assessed. Studies and conclusions on the experience of using different coating formulations for wood protection are reviewed.

In the **second** chapter “**Materials and methods**”, the materials and methods used in the research are described.

In the **third** chapter “**Results and discussion**”, the research results are presented, analysed and interpreted. The chapter is divided into subchapters according to the research tasks. In subchapter 3.1, various aspects of wood discolouration caused by thermal modification are analysed. In subchapter 3.2, results of the experiments researching the properties of interaction of thermally modified wood with various environmental factors are summarized and presented. In subchapter 3.3, optimization of coating formulations intended for thermally modified wood protection is described. In subchapter 3.4, the outdoor testing results of the capability of different coating formulations to ensure maintenance of decorative properties of thermally modified wood are assessed.

In the conclusion of the doctoral thesis, *four* main conclusions were formulated and suggestions provided.

The total volume of the doctoral thesis is 144 pages; information is summarized in 16 tables and 78 figures; 363 literature sources are used.

2. MATERIAL AND METHODS

Material used for the study

Wood of two common hardwood species of Latvia are used in the study, namely, aspen (*Populus tremula* L.) and grey alder (*Alnus incana* (L.) Moench). Boards of both species were thermally modified in a laboratory multifunctional wood modification device produced by Danish company WTT. The modification was performed in a closed system in water vapour medium under pressure which allows to produce wood with substantially changed properties at relatively low treatment temperatures. Modification was performed at three treatment temperatures. Two temperatures (160°C and 170°C) were chosen on the bases of the results of the previous investigations during which these temperatures were identified as the most suitable for these hardwood species. Modification at 140°C does not result in substantial change of wood properties but it can be used for obtaining wood with essentially changed colour. Specimens of both unmodified and thermally modified wood were used for establishing wood changes in particular modification process and comparing the new material with unmodified wood.

Wood characterization methods

For characterization of wood colour, reflectance spectra recorded with a spectrophotometer CM-2500d (Japan) and colour parameters (L^* , a^* , b^*) and their changes (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) in accordance with the CIELAB colour model were used. Colour difference and changes were calculated according to equation (1). The effect of thermal treatment on colour homogeneity of wood was assessed in three levels: colour homogeneity on a board surface, inter-board homogeneity and homogeneity of colour throughout the board thickness with a step of 2 mm.

Changes in the chemical composition of wood surface during natural and artificial weathering were monitored by applying Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and establishing changes in the absorption bands of characteristic functional groups associated with wood weathering. FTIR spectra were acquired by applying a Perkin-Elmer Spectrum One spectrometer (USA) equipped with Attenuated Total Reflection (ATR) sampling accessory. Wood elementary component analyses was performed according to the Standard LVS EN ISO 16948:2015, employing the elemental analyser Vario MACRO CHNS (Germany). For establishing the connection of the chromophores responsible for the characteristic colour of thermally modified wood with wood chemical components, an extraction of wood with hot water and acetone according to conventional wood extraction methods were performed.

Changes in wood surface structure during weathering were monitored by a scanning electron microscopy (SEM) using a microscope SEM TESCAN TS 5136 MM. Images were captured at magnification from 200 to 1000 times. The data and images were processed using VEGA TC software.

Wood weathering

Processes of wood weathering were investigated by analysing changes in wood surface during natural and artificial weathering trials. **Natural weathering** was carried out under different conditions:

- specimens were stored in the dark at ambient room temperature and relative humidity and withdrawn only to make colour measurements;
- specimens were stored in a room environment avoiding direct sunlight irradiation;
- specimens were exposed to natural sunlight irradiation via outdoor exposure which was performed only during sunny hours while stored indoors in the dark when not exposed;
- specimens were exposed to “sun through window glass” via outdoors exposure under double window glass (3mm) package during sunny hours while stored indoors in the dark when not exposed;
- specimens were exposed to specific wavelength ranges of solar radiation by shielding them with glass filters transmitting different wavebands (Fig. 1) during outdoor exposure and storing indoors in the dark when not exposed;
- specimens were exposed outdoors according to the standard LVS EN 927-3.

Artificial weathering was performed in the accelerated weathering tester QUV produced by company Q-Lab (USA). As the radiation source, the fluorescent lamps of UVA-340 type were used which emitted radiation with the maxima intensity at 340 nm. Basically all experiments were performed at the irradiation intensity of 0.89 W m^{-2} at 340 nm, and only in the experiments with elevated UV intensity the radiation of 1.36 W m^{-2} at 340 nm was applied. Two modes of artificial weathering were applied in the study: (1) UV weathering when the specimens were subjected to UV irradiation at temperature $60 \pm 3^\circ\text{C}$; (2) Full weathering (PC) which was carried out according to the standard LVS EN 927-6 and consisted of condensation period for 24 h at 100 % RH and $45 \pm 3^\circ\text{C}$ followed by 48 cycles of irradiation for 2.5 h at $60 \pm 3^\circ\text{C}$ and water spray for 0.5 h. Duration of the tests differed depending on the specimens and weathering mode. After definite periods weathering experiments were suspended to perform spectrophotometric measurements which provided data on the process dynamics.

Preparation of coatings

For all coating formulations developed in the laboratory, initially the base-formulation was prepared in which, depending on the recipe, were used: whit spirit NESSOL LI 200 as a solvent, industrial alkyd resins, linseed oil and heat-bodied linseed oil as a binder, cobalt naphtenate as a drying agent (siccativ), Wocosen 45 as a biocide, Exkin 2 as an anti-skinning agent. The particular coating formulation was obtained by adding specific additives to the base-formulation. By choosing qualitative and quantitative composition of binders, coating formulations were prepared with the aim to avoid film formation on the wood surface. This ensures maximum maintenance of natural appearance of thermally modified wood after coating application. Coatings were applied

by brush in three layers. The quantity of coating material applied on each specimen was recorded.

Characterization of coatings

Viscosity of coatings in liquid state was controlled and compared by employing a Ford viscosity cup with the capacity of 100 mL. The density of the coating (g cm^{-3}) was determined by weighing 10 ± 0.1 mL of it. The dry matter content (%) of a coating was determined by drying it at $140 \pm 2^\circ\text{C}$ till stable mass was achieved. Coating glass transition temperature T_g measurements were carried out via differential scanning calorimetry (DSC) on a Mettler Toledo 82E equipment (Malaysia).

Testing of coatings

Surface hydrophobicity was evaluated by measuring the contact angle for the system <coated wood-water drop>. For assessment of optimum biocide ratio in coating formulation, a laboratory test according to the standard EN 152 was performed during which resistance of specimens to colouring and mould fungi was evaluated. The total duration of the test was 8 weeks. Contamination of coated specimens was evaluated visually according to standard criteria. Stability of the system <wood-coating> was examined in a water permeability test according the standard LVS EN 927-5. Coating impact on drying speed assessment was carried out by regular specimens weighing during their reconditioning at standard conditions ($20 \pm 2^\circ\text{C}$, 65 ± 5 % RH) after the water permeability test and calculating the amount of absorbed water which was retained by the specimens after 6 week reconditioning.

Weathering tests of coated specimens

Examination of coated thermally modified wood resistance to weathering was started by artificial weathering tests according to the standard LVS EN 927-6 and under UV mode as described for wood artificial weathering. The process of weathering was monitored by regular suspension of the test during which measurements of the reflectance spectra and colour parameters were performed. Specimens for outdoor weathering were prepared according to the standard LVS EN 927-3. The tests were carried out in Riga ($56^\circ 56$ (N), $24^\circ 6$ (E)), the specimens were installed on weathering racks facing south with an inclination of 45° . The weathering of specimens was monitored by regular taking them to the laboratory for spectrophotometrical assessment of discolouration, detection of checks formation and evaluating the contamination of the specimens with moulds. Formation of checks on the surface of coated specimens was evaluated visually in two modes: the formation of macro-checks was established with a naked eye and the micro-checks were detected using microscope at magnifications ($12 \times$) and ($25 \times$).

Mathematical processing of the empirical data

Descriptive statistics methods (arithmetical means, standard deviations, confidence intervals for mean using Student's distribution at $\alpha = 0.05$) was mainly used for mathematical processing of the empirical data. The standard deviations were

calculated for data sets which contain less than ten units. For more numerous data groups confidence intervals were calculated. For comparing intensities of data variation, coefficients of variation were calculated. Single-factor dispersion analysis (ANOVA: single factor) was used for comparing differences in colour and discolouration among sampled populations. Difference characterized by p-value less than 0.05 units was regarded as significant difference. For graphical depicting and evaluation of thermally modified wood colour uniformity, box-and-whisker diagrams were used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Colour of thermally modified wood

Alteration of wood colour due to thermal modification

Noticeable change in colour can already been observed when wood is modified at relatively low temperature (140°C). Discolouration caused by thermal treatment, which is defined as a difference ΔE_{ab} between colours in the CIELAB colour space, significantly differ for aspen and grey alder wood. At all modification temperatures aspen wood discolour substantially more than grey alder wood processed at the same temperatures, although the difference in the mass loss for both wood species is not significant ($p > 0.05$) (Table 1).

Difference in magnitude of colour change during modification of aspen and grey alder wood can be explained by significantly different native colour of these species which is mainly determined by the amount and composition of phenolic extractives (flavonoids, lignan, tannin, phenols) (Hon and Feist, 1992).

The characteristic features of wood colour and discolouration can be well demonstrated by the reflectance spectra. The reflectance spectra of both wood species used in the present study before and after thermal modification at different temperatures are shown in Fig. 2. It can be seen that the reflectance spectra of unmodified aspen and grey alder wood considerably differ. However, as a result of thermal modification, the difference between the typical reflectance spectra of both wood species decreases, the spectra become more similar and hardly any difference in reflectance between two species can be observed after woods modification at 170°C. The calculated mean colour difference between aspen and grey alder wood after modification at 170°C is only $1.7 \pm 0.3 \Delta E_{ab}$ units which is less than the limiting value of perceptible colour difference (Buchelt and Wagenführ, 2012).

To establish whether chromophoric groups responsible for the characteristic colour of thermally modified wood are part of low-molecular thermal degradation products of wood or they are linked to its main polymer components, thermally modified wood was extracted with hot water and acetone. The wood discolouration due to extraction was evaluated by comparing the colour of extracted and non-extracted wood. In this experiment, aspen wood modified at 170°C was used as for it the largest discolouration due to thermal modification was observed. The content of compounds by

weight extracted with water was 6.7 ± 0.3 % and the extraction caused wood discolouration of 1.0 ± 0.2 ΔE_{ab} units. The corresponding results for acetone extraction were 11.3 ± 0.3 % of extractives and colour change of 2.1 ± 0.2 ΔE_{ab} units. This suggests that the chromophoric groups that determine the characteristic colour of thermally modified wood are not part of low-molecular easily extractable compounds but rather they mainly are linked to a high-molecular wood components. After a 100-hour exposure of non-extracted and extracted thermally modified (170°C) aspen wood to solar irradiation, less discolouration was observed for non-extracted wood, although the difference was not statistically significant ($p > 0.05$). This implies that similar to the observations in the study on unmodified wood (Nzokou and Kamdem, 2006), extractives of thermally modified wood also contribute to lessening the effect of solar radiation on wood by intensive absorption of UV radiation. The capacity of thermally modified wood extractives to absorb UV radiation was established by spectroscopic measurements of water and acetone extracts in UV-VIS range.

The process of colour formation during thermal modification can be analysed by using reflectance difference spectra that show the changes in reflectance at definite wavelengths (Fig. 3). Due to thermal modification reflectance decreases over the whole visible light range for both wood species used in the study. This indicates that during the modification process, variety of chromophoric groups are formed with characteristic absorption in the whole visible light range. Already at relatively low modification temperature (140°C) noticeable reflectance changes are observed in wood. Raising of modification temperature above 140°C results in similar trend of changes in the reflectance for both species which is characterized by most pronounced decrease in reflectance in the longer wavelength range. When comparing the pattern of reflectance changes in the temperature ranges (140 – 160°C) and (160 – 170°C), a tendency can be noticed that in the higher temperature range the changes in the reflectance are smaller but the decrease is not equally proportional in the whole range of the spectrum. In the longer wavelength region the relative changes in reflectance are even two times larger than those in the shorter wavelength region. These results demonstrate that during modification the chemical compounds responsible for the characteristic colour of modified wood change not only by accumulating and rising their total quantity, but their qualitative composition also is altered. Rising of the modification temperature causes increase in the ratio of chromophoric groups absorbing light of longer wavelength. The increased ability of the wood to absorb the part of the radiation which, although characterized by relatively low photon energy, has high total intensity in the solar radiation, can significantly influence interaction of wood and solar radiation during wood end-use as the absorbed radiation can potentially but not necessarily provoke photodegradation. The observed differences in wood discolouration pattern at different modification temperatures can be explained by the proposed hypothesis about the link between wood discolouration and transformation of different wood chemical components at different modification temperatures (González-Peña and Hale, 2009).

Colour homogeneity of thermally modified wood

An important property of wood as a decorative material is homogeneity of its colour. In the present study, the wood colour uniformity among boards, on surface of one board and throughout the board thickness, were determined and analysed.

Homogeneity of wood colour among boards was assessed using mean colour parameters of each board and calculating the difference between them. The analysis of wood colour shows that due to modification the colour of both aspen and grey alder wood among boards becomes more homogeneous (Fig. 4). Moreover, all applied modification temperatures ensure similar wood colour homogeneity among boards. Colour homogeneity of thermally modified wood has not been widely studied and analysed, however published results show that also in other studies a decrease in colour difference among boards is observed after thermal modification (Schnabel *et al.*, 2007; Arnold, 2012).

The second level of colour homogeneity assessment was among separate points on surface of a board (Fig. 5). Although approximately 25% of the calculated differences are above three ΔE_{ab} units, the average colour difference for all analysed temperatures are less than three units for both species. However, the colour differences among points on the board surface of thermally modified aspen are noticeably larger than that of unmodified wood. The colour uniformity of grey alder board surface does not change much due to thermal modification.

The colour analysis of thermally modified wood at different distances (depths) from the board surface shows that for both species at all modification temperatures the colour of the board surface essentially differs from the colour of the inner layers. The difference is mainly determined by the lightness parameter L^* , the proportion of which in the total colour differences ΔE_{ab} in all analysed cases is higher than 80 %. At all modification temperatures, the upper layer of the board is significantly darker than the core layers. For both species the least difference was observed for wood modified at 170°C when the colour difference between the upper layer and the central part for aspen and grey alder was 4.5 ± 0.7 and 4.0 ± 0.5 ΔE_{ab} units, respectively. Comparison of colour among the inner layers of the boards (2 mm, 4 mm and 6 mm from the surface) showed that for both species at all modification temperatures the colour differences are small and do not exceed three ΔE_{ab} units.

The analysis of colour homogeneity of wood confirms that during the hydrothermal modification process, which was applied in the present study, wood with essentially altered colour is produced. Modified wood can be characterized by a significantly darker upper layer of the board under which the wood colour is lighter and in general homogeneous in both within one board and inter-boards scale.

3.2. Resistance of thermally modified wood to weathering

Colour stability

When wood is applied as a decorative material, colour stability is an important indicator of its quality. Most studies on wood colour stability, including thermally

modified wood, examine the effect of solar or UV radiation on wood properties. In the present study colour stability during wood storage in the dark and in room conditions where direct sunlight cannot reach the wood was monitored for 30 months. The results show that the colour of thermally modified wood can be considered stable if the wood is out of reach of any light. It was observed for the specimens stored in the dark that discolouration is too small to be discernible, although small spectrophotometrically detectable colour change does occur (aspen $\Delta E_{ab} = 0.8 \pm 0.3$; grey alder $\Delta E_{ab} = 1.8 \pm 0.6$). However, the specimens stored in room conditions away from direct sunlight discoloured more. Moreover, similar discolouration was found for both analysed species, aspen 3.9 ± 0.4 and grey alder $3.5 \pm 0.4 \Delta E_{ab}$ units, respectively.

Comparing colour stability of aspen wood modified at different temperatures, it was observed that discolouration increases with increasing modification temperature for specimens stored in the light and decreases for those stored in the dark (Fig. 6). Similar results were observed also for grey alder wood. However, considering that the differences in discolouration are small and statistically insignificant ($p > 0.05$), it can be concluded that in both the dark and room conditions without reaching of direct sunlight colour stability is similar for woods treated at temperatures examined in this study.

However, wood is most often used in places where it is subjected to solar radiation: complete solar spectrum in outdoor conditions or to the sun through window glass indoors. The total intensity of solar radiation and the UV part of its spectrum change noticeably during the day and during the seasons, as well as depending on specific meteorological conditions. Such fluctuations of solar radiation can significantly influence the results of wood weathering because during the experiments performed at different times, specimens exposed for equal time intervals receive different doses of solar radiation. Moreover, even the same dose of solar radiation can significantly differ in the ratio of the incident UV portion. In the present study, all the tests with subjecting specimens to solar radiation were performed during so-called solar summer (7. May – 6. August), which is characterized by the highest intensity of solar radiation in the Northern Hemisphere. Still, the total solar radiation and UV radiation that the specimens received during equal time periods significantly differed each year. Therefore, the absolute values of the outdoor test results obtained at different times are not comparable, but the general tendencies can still be analysed.

During the test when unmodified and at different temperatures modified aspen wood was exposed to solar radiation for 100 hours, modified wood discoloured significantly, although less than unmodified wood (Fig. 7). It was observed that discolouration of thermally modified wood caused by solar radiation increases with increasing modification temperature. Relatively large scatter of results was also observed which, expressed as coefficients of variation, are as follows: for unmodified wood (NM) – 6% and for thermally modified wood (140°C) – 34%, (160°C) – 18%, (170°C) – 18%, respectively. Considering the large scatter of the results, statistically significant differences in discolouration ($p < 0.05$) were only identified between specimens modified at 140°C and 170°C. Comparing the changes in reflectance spectra of aspen and grey

alder wood caused by solar radiation, it is evident that changes have similar pattern for both species although different volume.

Not only the magnitude of colour change between unmodified and modified wood discolouration caused by sun is significantly different but also the characteristic trends differ. A principal difference is the lightness changes in the opposite direction for two wood types. Unmodified wood darkens while at all temperatures modified wood fades. This is well demonstrated by the reflectance spectra changes. After exposure to sun, the reflectance of unmodified wood tends to decrease while the reflectance of thermally modified wood increases (Fig. 8).

For woods modified at 160°C and 170°C, changes in reflectance spectra are similar, which indicates on chromophore systems with similar reaction to solar radiation in these woods. However, changes in reflectance spectrum of wood modified at 140°C in the shorter wavelength range are more similar to the changes in unmodified wood in this range. Apparently, during modification at lower temperatures certain chemical structures implicated with discolouration during weathering remain unaltered in the wood and as a result of exposure to solar radiation chromophoric groups with characteristic absorption in this range are formed. The results of experiments, during which changes in wood were evaluated and analysed by exposing of the specimens to full solar radiation and to the sun through window glass, as well as to UV radiation in the weathering chamber demonstrate that unmodified and thermally modified wood reacts differently to different types of radiation (Table 2). In its turn, both wood species show the same discolouration tendencies depending on the applied radiation. For unmodified wood, significantly smaller discolouration was observed for specimens which were exposed to solar radiation through window glass and consequently received smaller dose of UV radiation. However, UV radiation caused substantially more discolouration for these specimens. Unlike the effect on unmodified wood, UV radiation caused significantly ($p < 0.05$) less discolouration compared to that caused by full solar radiation and sun through window glass to thermally modified wood. It indicates on the high sensitivity of thermally modified wood to radiation of the visible light range.

The shielding of wood with glass filters transmitting different wavebands of solar radiation (Fig. 1) was applied to evaluate the effect of different spectral ranges of solar radiation on wood. The results show that discolouration tendencies are different for unmodified and thermally modified wood depending on the spectral composition of the incident radiation. Compared to discolouration of unmodified wood in equal conditions, significantly greater ($p < 0.05$) discolouration was detected for thermally modified (170°C) aspen wood after exposure of the specimens for 100 hours to all studied solar radiation wavelength ranges above 400 nm (Fig. 9). Moreover, in thermally modified wood even radiation of wavelength range above 600 nm causes noticeable discolouration ($\Delta E_{ab} = 3.8$). Unlike, UV radiation provokes relatively little discolouration in thermally modified wood, which is even significantly less ($p < 0.05$) than that caused by radiation of wavelength range above 500 nm.

Discolouration tendencies of thermally modified grey alder wood are similar to those observed for thermally modified aspen wood. For thermally modified wood of both species radiation comprising wavelength range above 500 nm causes discolouration of magnitude which is approximately 75% of discolouration caused by full solar radiation, whereas discolouration caused by UV part of solar radiation is only about 40% of that caused by full solar radiation.

The effect of radiation of different wavelength ranges of the solar spectrum on discolouration of unmodified and thermally modified aspen wood is well demonstrated by changes in reflectance spectra (Fig. 10). Reflectance of unmodified wood decreases due to irradiation with all types of the radiation under study, and a pronounced band of difference in reflectance appears in the wavelength region from 400 to 500 nm which is associated with the formation of a quinonoid structures (Pandey and Vuorinen, 2008). Reflectance of thermally modified wood increases in almost the whole range of visible light spectrum. However, the pattern of reflectance changes caused by different radiation ranges is not the same. Similar reflectance changes with less increase in the short-wavelength range and more increase in the long-wavelength range with maximum around 650 nm are observed for both modified wood specimens exposed to full solar radiation and to radiation of wavelength range above 400 nm. UV radiation causes almost equal reflectance changes in the whole wavelength range of visible light. However, radiation containing only longer wavelengths over 500 and 600 nm has hardly any effect on the reflectance of thermally modified wood in the shorter wavelength range of visible light whereas provokes increase in reflectance in the wavelength range beyond 450 nm and 550 nm, respectively.

The different changes in reflectance spectra of thermally modified wood implies that the chromophoric groups in its composition have different spectral sensitivity. Moreover, wood contains enough chemical groups which changes could be also induced by the longer wavelength ranges of solar radiation. These results indicate on utmost importance of modified wood protection not only against the UV radiation but also against radiation at least up to 600 nm in order to maintain its decorative properties during application.

Surface chemical changes

Chemical changes in the material are a significant parameter for evaluating the effect of weathering processes. Wood discolouration is related to changes in its chemical structure however not all chemical processes are related to wood discolouration. Recording of FTIR-ATR spectra and analysis of elemental composition of wood were performed to describe chemical changes in the wood surface due to weathering. As more than 90% of the elemental composition of wood is made up by carbon (C) and oxygen (O), the chemical changes in the wood can be evaluated to a certain extent by the changes in the ratio of these elements (O/C). In Table 3 the (O/C) ratio in wood before and after artificial weathering performed according the standard LVS EN 927-6 is provided. Changes in elemental composition of wood after weathering are similar for unmodified and thermally modified aspen and grey alder wood. For all analysed specimens, the O/C

ratio has increased due to weathering, which indicates that the proportion of oxygen in the surface of wood has risen. It is associated to degradation and leaching of lignin from the wood surface and enrichment of it with cellulose (Hon and Chang, 1984; Feist 1990a).

A variety of FTIR-ATR absorption bands are used for analysing the chemical transformations in wood due to weathering. In this study for monitoring of chemical changes in wood surface absorption bands around 1720 cm^{-1} which is associated with carbonyl groups and around 1510 cm^{-1} associated with degradation of lignin were chosen as the most characteristic bands for wood weathering process (Miklečić *et al.*, 2011; Srinivas and Pandey, 2012). Chemical changes induced by radiation propagates in thermally modified wood relatively fast. During the experiment in which thermally modified aspen wood was subjected to UV radiation in the weathering chamber, after 10 hours of irradiation the changes in both analysed characteristic absorption bands already reached 75% and after 200 hours 100% of total absorption changes found at the end of the test after 500 hours exposure.

After exposure of wood to solar irradiation using different shielding filters the changes in analysed absorption regions of both unmodified and thermally modified wood show similar trends (Figure 11). Similar absorption changes induced by radiation in thermally modified and unmodified wood have been observed also in other studies (Deka and Petrič, 2008; Miklečić *et al.*, 2011). Due to irradiation, absorption around 1720 cm^{-1} increases, which is an indication of oxidation processes of wood compounds in which carbonyl groups are formed. However, irradiation causes decrease in absorption around 1510 cm^{-1} , which is related to degeneration of lignin. For thermally modified wood visible light ($> 400\text{ nm}$) and UV ($< 400\text{ nm}$) part of solar radiation cause decrease in absorption around 1510 cm^{-1} of the same magnitude, which corresponds to more than 90% of the initial absorption before weathering (Figure 11). In the waveband around 1720 cm^{-1} , larger chemical changes in thermally modified wood are caused by the solar radiation wavelength range $> 400\text{ nm}$ than by the UV range. Radiation containing the wavelength $> 500\text{ nm}$ also causes significant chemical changes in the surface of thermally modified wood. For unmodified wood apart from full solar and UV range, small chemical changes are caused by radiation containing light of wavelength $> 400\text{ nm}$, whereas radiation of wavelength $> 500\text{ nm}$ does not cause considerable chemical changes.

Changes in FTIR-ATR absorption spectra of thermally modified wood after exposing the wood to UV radiation for 1000 hours in the weathering chamber and further subjecting it to an intensive water spray which leaches off soluble photodegradation products from the wood surface show that during the first three hours of water spray the majority of compounds formed during wood irradiation, which can be seen in the absorption spectrum changes as an increase in absorption (brown line), are already leached, which is reflected in the changes of the absorption spectrum as a decrease in absorption (blue lines) (Figure 12).

Changes in wood surface micro-structure

The surface structure of wood also is changed in the process of weathering. The initial changes occur on the microstructural level. Therefore in order to examine the changes in wood microstructure a Scanning Electron Microscope (SEM) was used (Fig. 13). After exposure of wood to UV radiation a lot of partially separated fibres can be observed on the wood surface. It is caused by degradation of lignin as it weakens intercellular connections and the surface fibres separate from the wood matrix. Similar separation of wood surface fibres as a result of UV irradiation has been observed in a study on weathering of unmodified wood (Derbyshire and Miller, 1981). Moreover, in the SEM images at higher magnification it is seen that as a result of UV radiation checks start to form near the pores of wood vessels.

The surface of the specimen that was alternately subjected to UV radiation and water spray has fewer partially separated fibres because water causes them to separate completely and wash off (Fig. 13(c)). However, complex effect of UV and water results in formation of cross-checks in the fibre walls and strong degradation of wood vessel walls which turn into a sieve structures due to expanding of checks. This unambiguously shows that water is a significant factor and noticeably promotes degradation of thermally modified wood during weathering. Similar structural changes are also observed in the weathering process of unmodified wood (Temiz *et al.*, 2005).

3.3. Development of coating formulations suitable for thermally modified wood

Wood coatings have two main functions: restriction of moisture penetration and protection the wood from the degrading effect of solar radiation, thus preserving the aesthetic qualities of wood during its application. In this study in order to minimize the alteration of wood appearance after applying the coating, non-film forming coatings were used which are defined as coatings that do not form a film on the wood surface thicker than five microns.

Binders

The ability of coating to regulate the flow of moisture is mainly determined by binders (Bulian and Graystor, 2009). Based on literature analysis, solvent-borne alkyd coatings were chosen as the most suitable coating group.

In the study, industrial alkyd resins with different oil content and linseed oil was used for the preparation of experimental coating formulation. Using linseed oil as a binder in coatings has a range of benefits. It is a natural renewable resource, and partially substituting alkyds with oil makes the coating more friendly to the environment. Incorporating linseed oil into the coating formulation has also economic benefits because it is significantly cheaper than alkyd resins. Furthermore, linseed oil improves the flexibility of the coating, which is very important in coatings intended for wood. However, linseed oil increases water permeability of the coating, which is one of the criteria for determining the stability of the system <wood-coating>. In order to determine whether it is possible to partially substitute alkyd resins with linseed oil in the coating

intended for thermally modified wood while ensuring low enough water permeability, the weight ratio 2:1 of alkyd resins and linseed oil was used in the experimental coating formulation. Corresponding class industrial products of different manufacturers (*Tikkurila, Akzo Nobel, Caparol, Rīgas Laku un Krāsu Rūpnīca*) were used for comparison. In order to determine the capability of coatings to protect the wood from direct influence of water, a test according to the standard LVS EN 927-5 was performed. The results show that the experimental coating formulation applied on thermally modified wood ensures formation of a stable system <wood-coating> against direct influence of water, which according to criteria of the standard LVS EN 927-2 corresponds to water permeability which does not exceed 175 g m^{-2} when the procedure according to the standard is performed. Water permeability for the experimental coating formulation applied on thermally modified wood ($136 \pm 14 \text{ g m}^{-2}$) is similar to the average permeability detected for the industrial coatings ($132 \pm 22 \text{ g m}^{-2}$). These results indicate that a coating formulation in which alkyd resins are partially substituted by linseed oil sufficiently hinders direct penetration of water into thermally modified wood. Furthermore, the experimental formulation containing linseed oil ensures good drying efficiency for thermally modified wood in the reconditioning phase. In this study drying efficiency is defined as the amount of water retained in specimens after reconditioning in standard conditions (20°C ; 65% RH) for 42 days after the permeability test (Fig.14). It can be seen that the amount of water retained in the specimens coated with experimental coating formulation ($4.8 \pm 0.2 \text{ g m}^{-2}$) is smaller than the average of that for industrial coatings ($5.4 \pm 0.4 \text{ g m}^{-2}$). In the experiment where the efficiency of using partially polymerized linseed oil (heat-bodied oil) in coating formulation intended for thermally modified wood was assessed, it was found that even though coatings containing heat-bodied oil have somewhat lower resistance to formation of checks, including of it in the coating formulation ensures better colour preservation of thermally modified wood in outdoor conditions.

Tests were also performed with experimental coatings that differed in the alkyd resins included in their formulation. Unmodified and thermally modified wood with experimental formulations were weathered in outdoor conditions and in the weathering chamber, as well as water permeability was tested. The results show that creation of an optimal <wood-coating> system has great importance in delaying weathering processes and that the optimal binder formulations for unmodified and thermally modified wood differ. Considering the results of these experiments, base-formulations for primers and top-coats were selected (Table 4). In further experiments functional additives were incorporated into these base-formulations.

Functional additives

To protect the wood from degradation caused by solar radiation thus ensuring its decorative properties during application, two types of functional additives are mainly used in wood coatings, namely UV absorbers and free-radical scavengers. A special scavenger called “Lignostab” is developed for wood protection which deactivates lignin radicals initiated by UV radiation. In the present study it was tested how effectively it can protect thermally modified wood from discolouration during artificial weathering when wood is subjected to UV irradiation. For unmodified wood samples, treatment of wood with “Lignostab” by 20 % decreased discolouration caused by UV. But for thermally modified wood the same pretreatment proved to be a discolouration promoting factor and after 100 hours of exposition, thermally modified wood treated with “Lignostab” showed twice as much discolouration ($\Delta E_{ab} = 12.9 \pm 1.7$) as untreated wood ($\Delta E_{ab} = 5.4 \pm 0.9$). Apparently difference in the results after applying lignin radicals deactivating formulation to unmodified and thermally modified wood is due to the change in the chemical structure caused by thermal modification. Therefore, to minimize the effect of solar radiation, UV absorbers were used in the present study. UV absorber of a hydroxyphenyl-s-triazine (HPT) type was used as an organic UV absorber and red and yellow transparent iron oxide pigments were chosen as non-organic absorbers. As iron oxides absorb not only UV radiation but also radiation in the range of the visible light, the pastes of iron pigments containing the active substances in the form of nanoparticles were chosen which ensure transparency of the coating. Moreover, analysis of the glass transition temperature T_g of the films prepared from coating formulations containing different UV absorbers has shown that the addition of zinc oxide and titan dioxide to the alkyd coatings used in the present study, which are also widely applied as non-organic UV absorbers in coatings, results in significant increase of the coating T_g . This result indicates to potentially reduced flexibility of coatings containing these additives. The addition of iron oxides and the organic UV absorber did not significantly change the T_g of the base coating.

In all experimental coating formulations, a complex biocide containing two widely used components for protection of wood against colouring fungi, a drying agent (siccative), and an anti-skinning agent were also used as constant functional additives. The necessary dose of biocide was determined in a laboratory test according to standard EN 152.

3.4. Results of outdoor weathering

Initially outdoor tests were performed in order to evaluate differences in weathering of wood modified at different temperatures. In this part of the study only samples modified at 160°C and 170°C were used because in previous studies it was found that hydrothermal modification at these temperatures ensures a significant increase in bioresistance of hardwood (Rowell *et al.*, 2013). Considering the similar weathering process for thermally modified aspen and grey alder described in the previous chapters, outdoor tests were mainly performed on aspen. Such selection of specimens allowed

testing more variants of coatings because in outdoor tests it is correct to compare only simultaneously exposed specimens subjected to the same environmental factors. During the outdoor test, the evaluation of weathering was based on measurements of discolouration and assessment of check formation. The results show no significant differences ($p > 0.05$) in the criteria assessed between both substrates (160°C and 170°C) with the same coatings. Therefore, in further tests for assessment of coating effectiveness, aspen wood modified at 170°C was used as a thermally modified wood substrate.

Different concentrations of iron oxide pigments

Optimal iron oxide concentrations were determined during the experiment when mix of red and yellow (1:1) iron oxide transparent pigments of a weight percent 2%, 4%, 6% in the wet coating, or 10%, 20% and 30% if recalculated for dry binder, were added to the experimental base top-coat formulation (Table 3). For comparison, thermally modified wood specimens with a corresponding (transparent, non-film-forming, pigmented) industrial wood coating were coated. Discolouration and formation of checks were the main criteria used for comparing the ability of the coating to delay weathering of thermally modified wood in outdoor conditions. Micro-checks first appeared on the specimens with pigmented coatings (Fig. 15). Already at the first control after 38 days of exposure, first micro-checks detectable by a microscope at $25 \times$ magnification were observed on specimens coated with the experimental coating containing the highest pigment concentration. On the other specimens with pigmented coatings, first micro-checks were detected after 75 days of exposure, whereas on the specimens with base-formulation containing no pigments, checks appeared significantly later. These results suggest that the addition of pigments to a coating promotes formation of checks in outdoor conditions. Moreover, higher pigment concentration accelerates the formation of checks.

However, pigmented coatings significantly delayed discolouration of specimens (Fig. 16). Higher concentration of pigments (6 %) ensures better colour preservation of thermally modified wood at the initial stage of outdoor exposure. However, at long-term exposure adding 4 % and 6 % of pigments results in similar discolouration.

For specimens with the industrial coating, the results of discolouration and formation of checks were similar to the specimens coated with the experimental coating formulation containing the lowest pigment concentration. The results of this test indicate that optimal pigment concentration could be around 4 % in wet coating, which corresponds 20 % if recalculated for dry binder.

Different compositions of iron oxide pigments

Iron oxides by absorbing a part of visible light alter the colour of the coated substrate. Colour differences of thermally modified wood coated with the addition of red or yellow iron oxide are small, and the use of one or the other iron oxide does not result in products with significantly different decorative properties, which is also well demonstrated by reflectance spectra. Therefore, when selecting the most suitable pigment, the main criterion can be its functional ability to ensure the best protection

against weathering. To compare effect of iron oxide pigments on thermally modified wood weathering process, a test was carried out in which coatings containing a mixture of yellow and red iron oxide (1:1) as well as separately yellow or red iron oxides of equal concentration (4%) were incorporated into coating formulations. Industrial pigmented coating was used for comparison.

At the initial stage of the test, no significant difference in discolouration of specimens with coatings containing different pigments was observed. However, after half a year of outdoor exposure it was detected that discolouration for specimens with coating containing yellow iron oxide was 50 % higher in comparison to the specimens with coating containing red iron oxide (Fig. 17). This could be explained by the spectral sensitivity of thermally modified wood to radiation with wavelength range above 600 nm which was established in the experiment on wood weathering under the effect of different ranges of solar radiation. In the test with films prepared from coating solutions it was found that the transmission spectrum of the coating film containing red iron oxide is significantly red-shifted. This explains the better protection of thermally modified wood against the influence of the solar radiation by coating with red iron additive.

Pigmented coatings with additive of UV absorber

Iron oxides absorb radiation not only in the visible but also in the UV part of the solar spectrum, thus they simultaneously function also as a UV absorbers. However, the role of UV absorbers in wood coatings is not only wood protection but also protection of the coating film from photodegradation. Non-organic UV absorbers, including iron oxides, are incorporated in the coating formulation in a form of fine disperse particles. Organic UV absorbers are dissolved into the coating which insures their more uniform distribution in the upper layer of the coating which could ensure better protection of the coating, delaying the erosion processes of its surface and pigment elution. Therefore, in the outdoor test it was examined whether better protection of thermally modified wood against weathering in outdoor conditions can be ensured by incorporating of the organic absorber to a pigmented coating formulation (Fig. 18).

During the first inspections, significantly less discolouration ($p < 0.05$) was detected for the specimens with additive of the organic UV absorber in the coating formulation. However, the addition of the organic UV absorber does not ensure better long-term protection of thermally modified wood against discolouration. During examination after 100 days of exposure there were not found significant differences between the specimens with and without UV absorber additive in coating ($p > 0.05$).

Moreover, for specimens of both groups, first micro-checks were detected at the same time, namely during the control after 70 days of exposure. These results suggest that the addition of the organic UV absorber to pigmented coatings ensures only short-term improvement of protective effectiveness of the coating. Therefore application of the organic UV absorber in pigmented coating formulations is both economically and ecologically unjustified. In the study on protection of unmodified wood with pigmented coating it was also observed that at sufficiently high pigment concentration, the use of additional UV absorber is unnecessary (Schauwecker *et al.*, 2014).

4. CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS

Conclusions

The results of the studies performed in accordance with the research tasks have confirmed the proposed hypothesis and allow the formulation of the main conclusions.

1. During aspen and grey alder wood thermal modification, wood with similar colour for both species is produced. It is characterized by significantly darker upper layer and lighter and homogeneous inner part with stable colour if wood is not subjected to solar radiation. The characteristic colour of thermally modified wood is defined by the chromophoric groups which are part of wood polymeric components. Rising modification temperature the ratio of chromophoric groups with typical absorption in the longer wavelength range of visible light increases.
2. Unlike unmodified wood, the UV portion is not the dominating range of solar spectrum that causes discolouration in thermally modified hardwood during subjecting it to solar irradiation. Significant discolouration and chemical changes on the surface of thermally modified wood are caused by the radiation of visible light, including the wavelength range over 500 nm. This finding is significant for development of proper coating formulations for thermally modified wood protection.
3. There is difference between the optimal formulations of solvent-borne non-film forming alkyd resin coatings intended for thermally modified and unmodified hardwood protection. By replacing a third of the alkyds with linseed oil or heat-bodied linseed oil, a coating is produced which ensures against water permeability stable <wood-coating> system when applied on thermally modified hardwood.
4. For restriction of solar radiation effect on thermally modified hardwood, transparent red iron oxide is a suitable additive in coating formulations intended for wood protection while maintaining its natural appearance. The best result by using the experimental coating formulation was achieved when 4% additive of red iron oxide without extra UV absorber was used.

Suggestions

- Thermal modification of aspen and grey alder wood should be considered and evaluated as a possibility of obtaining material with good decorative properties and higher added value and expanding the field of application of these species.

- In order to solve the issues of protection and preserving the decorative properties of thermally modified wood, it is advisable to take into consideration the typical spectral sensitivity of the wood and to use pigmented coatings that can absorb the shorter waves of the solar radiation spectrum at least up to 600 nm.

- Production of coatings specially intended for thermally modified wood in which alkyd resins and linseed oil are combined as a binder should be considered as it would make the coatings more economical and environmentally friendly while ensuring good wood protection.

- In the research field it is necessary: to continue research on decorative properties of thermally modified softwood and possibilities for their preservation; to design optimal film-forming transparent coatings for preserving the decorative properties of thermally modified wood; to determine the ecological and economical aspects of the use of water-based coatings for protection of thermally modified wood.