

POVRŠINSKA POSTOJANOST DRVNIH GRAĐEVNIH KONSTRUKCIJA

SURFACE DURABILITY OF THE WOOD BUILDING CONSTRUCTIONS

Hrvoje TURKULIN, Vlatka JIROUŠ - RAJKOVIĆ, Ivica GRBAC*

SAŽETAK: Drvo u vanjskim konstrukcijama prolazi kroz niz kemijskih i fizikalnih promjena koje uzrokuju polaganu razgradnju njegove površine, što se uobičajeno naziva propadanjem drva. Razlaganje je prouzročeno složenim djelovanjem ultraljubičastog svjetla Sunca, vlage i kisika iz zraka, te dodatnim djelovanjima vjetra, kiše i ostalih oborina. Drvo s vremenom mijenja boju, hrapavi i erodira. Ako se izuzme moguć biološki napad, površinsko propadanje predstavlja najveću štetu pri uporabi drva za gradnju.

Podsticanje uporabe drva kao glavnog materijala za vanjsku stolariju i druge građevne konstrukcije, najvećim dijelom ovisi o korištenju rezultata istraživanja poboljšanja otpornosti drva, njegove modifikacije i pravilne i učinkovite površinske obrade, kako bi se umanjili troškovi obnavljanja i produžio uporabni vijek zaštitnih i dekorativnih premaza za drvo. Rad donosi analizu procesa propadanja drva, te predstavlja pregled literature i najnovijih rezultata istraživanja na području postojanosti drvnih proizvoda za građenje.

Ključne riječi: Drvni građevni elementi, postojanost drva, propadanje drva, površinska obrada drva, zaštita drva

UVOD - Introduction

Drvo izloženo atmosferi - a pogotovo izloženo vani - prolazi kroz niz kemijskih i fizikalnih promjena koje uzrokuju polaganu razgradnju njegove površine, što se uobičajeno naziva propadanjem drva. Izuzevši vatru i biološki napad, propadanje drva je najveća šteta pri uporabi u vanjskim uvjetima. Razlaganje je prouzročeno složenim djelovanjem ultraljubičastog svjetla Sunca, vlage i kisika iz zraka, te dodatnim djelovanjima vjetra, kiše i ostalih oborina. Posljedice su toga da drvo s vremenom mijenja boju, hrapavi i erodira. Ukoliko je drvo pravilno fizički zaštićeno, ono može desetljećima - pa čak i stoljećima - odolijevati intenzivnoj razgradnji, pa se propadanje ograničuje na samo vrlo tanak površinski sloj.

Slika 1 pokazuje karakterističan oblik tradicijske hrvatske gradnje, hrastovu korablju, kod koje je drvo strehama, pakošekima i ganjkom potpuno zaštićeno od intenzivnog djelovanja oborina, a cijela je kuća odignuta od tla. Tu je vidljivo da je uporabom desetljećima došlo do promjene vanjske boje, ali je statika kuće i njezina uporabna vrijednost ista kao i u prošlom stoljeću. Kod moderne primjene drva za građevne konstrukcije, površinska postojanost je od velike važnosti, jer se promjene boje i površinske strukture ne uklapaju u prvobitne arhitektonske odrednice, a troškovi obnavljanja prema za uvelike obeshrabruju ljude za upotrebu drva u vanjskim uvjetima. Naglašen trend primjene poluprozirnih i prozirnih premaza za drvo, koji ističu ekološke i estetske prednosti primjene drva za gradnju, dodatno pojačava potrebu stabilizacije boje i strukture površine ugrađenog drva.

*Dr. sc. Hrvoje Turkulin, mr. sc. Vlatka Jirouš Rajković, izv. prof. dr. sc. Ivica Grbac, svi Šumarski fakultet Zagreb



Slika 1. Hrastova kuća - korablja, tradicijski oblik gradnje u Hrvatskoj, pokazuje izuzetnu trajnost drvene gradnje unatoč površinskim promjenama. Letovanić, Hrvatsko Pokuplje.

Figure 1. Oak house - "korablja" is a traditional Croatian architectural feature. It shows an exceptional durability of the wooden building despite the changes on its surface. Letovanić, the area of Croatian Pokuplje.

OPĆE OSNOVE PROPADANJA DRVA

Opće osnove propadanja drva obrađivali su mnogi autori; dobre preglede objavili su Kalnins (1966), Desai (1968), Sell (1975), Feist & Hon (1984) te Feist (1990). Glatka površina neobrađenog i nezaštićenog drva propada kada je vani izložena složenoj promjeni koju uzrokuje niz čimbenika. Energija fotona sunčevog zračenja (napose u ultra-ljubičastom, ali i u vidljivom svjetlu) najrazornija je sastavnica vanjskih uvjeta. Kemijske reakcije začete djelovanjem svjetla pojačane su djelovanjem vode (kišom, snijegom, rosom i relativnom vlanošću zraka), povišenom temperaturom i kisikom. Nedavna istraživanja naznačuju da atmosferska onečišćenja također pojačavaju postupak svjetlosne razgradnje.

Promjena boje prva je očita naznaka odvijanja ovih reakcija. Drvo također gubi sjaj i svjetlinu (Hon i Feist, 1986). Promjene u ultrastrukтури uzrokuju razorne posljedice na anatomskej razini; podižu se vlakanca, pojavljuju se mikropukotine koje postupno prerastaju u velike pukotine. Razvoj pukotina može biti pojačan smravanjem i taljenjem apsorbirane vode. Vlakanca pri tome olabavljaju, površinske stanice se odvajaju; drvo gubi koherentnost i površina polako erodira. Naseljavanje plijesni i gljiva doprinosi neuglednom sivom izgledu izvorne površine drva. Povećana poroznost nagrižene površine intenzivira primanje i gubitak vode, a shodno tome i iznose bubrenja i utezanja kao i greške na premazu (Brown 1957). To pak dovodi do koritavljenja, vitoperenja i ostalih promjena dimenzija i oblika drvnih građevnih elemenata

(Turkulín, 1992). Stalni proces dalje erozije može biti ubrzan mehaničkim djelovanjem kiše i abrazivnim djelovanjem pijeska i prašine koje donosi vjetar.

Berzelius (1827) je bio prvi, kako to navode Feist & Hon (1984), koji je komentirao promjene na drvu do kojih dolazi propadanjem. Wiesner (1864) je načinio opsežnu studiju nagrižene površine drva. Definirao je osnovne kemijske i strukturne promjene, izvješćujući o gubitku međustanične tvari te o kemijskim promjenama drvene tvari. Zaključio je da se gornji sivi površinski sloj sastoji od čiste ili skoro čiste celuloze. Mikroskopska ispitivanja pružila su mu dokaz o gubitku međustanične tvari staničja trakova i kod traheja prije nego otpočinu promjene na drugom staničju. Također je pokazao osnovne strukturne promjene kao što su spiralne pukotine preko jažica i na staničnim stijenkama. Pronašao je da je kod nagriženog drva povećana njegova poroznost, te da rano drvo propada mnogo brže nego kasno drvo. Evans (1984) navodi ostale rane autore koji su se bavili propadanjem drva (Schramm 1906. godine, Wislicenus 1910. i Brown 1925); ali sustavno proučavanje reakcija površinske razgradnje drva nije počelo do ranih pedesetih.

Možemo reći da su opće osnove propadanja drva danas već prilično istražene, te da su odrednice mehanizma površinske ragradnje već dobro razumljive. Površinske promjene su detaljno evidentirane, no još uvijek nedostaju usporedni podaci o intenzitetu i brzini promjene kod većeg broja komercijalno korištenih vrsta drva.

SPEKTAR I PRODİRANJE SVJETLA - Light spectrum and penetration

Najvaniji čimbenik površinske razgradnje je fotodegradacija, tj. razgradnja površine drva djelovanjem sunčevog svjetla. Opće je potvrđeno da je ultraljubičasto svjetlo (UV, prema ultravioleto), koje je samo relativno uska traka elektromagnetskog spektra, najodgovornije za primarnu fotooksidativnu razgradnju drva.

Ako neka komponenta polimera može apsorbirati svjetlo, tada svaka od njegovih molekula može apsorbirati kvant radijacije. Ovo uzrokuje primarne disocijacije molekula polimera, te niz sekundarnih reakcija slobodnih radikala. Kvantum energije pridružen ultraljubičastom svjetlu može razoriti mnoge kemijske veze prisutne u drvnim sastojcima (ugljik-ugljik, ugljik-kisik, ugljik-vodik veze). Drvo i apsorbira više u ultraljubičastom nego u drugim područjima spektra. Feist i Hon (1984) naveli su da celuloza apsorbira intenzivno ispod 200 nm, nešto manje između 200 i 300 nm (290 nm je donja granica sunčevog zračenja koje pada na površinu zemlje), a rep krivulje apsorpcije celuloze proteže se do 400 nm (tj. u UV područje). Lignin i polifenoli, s druge strane, mnogo lakše apsorbiraju svjetlo s izraženim vrhom na 280 nm i s apsorpcijom sve do u vidljivo područje spektra. Žućenje lignina počinje kod zračenja valnim duljinama između 385 i 335 nm, a doseže najveće vrijednosti između 335 i 305 nm (Sandermann i Schlumbohm, 1962). Ljuljka (1971) je primijetio da je zračenje živinom svjetiljkom s visokim udjelom UV svjetla prouzročilo jače promjene boje nego zračenje ksenonskom svjetiljkom, čiji je spektar sličan onom prirodnog svjetla. Očito je da je područje između 290 i 400 nm upadnog sunčevog zračenja najvažniji dio spektra za prirodnu svjetlosnu razgradnju drva.

Vjeruje se da je vidljivo svjetlo između 400 i 700 nm nedovoljno da razori kemijske veze u drvu, jer je njegova energija manja od 293 kJ/mol, za što se vjeruje da je najniža energija veze nekog od drvnih sastojaka (Hon, 1991). Kakogod, Derbyshire i Miller (1981) su našli da je vrijednost od 540 nm gornja granica valnih duljina koje su djelotvorne u razgradnji drva. Fluorescentno svjetlo, koje može predstavljati opasnost za drvo u unutarnjem prostoru, stvara samo malu koli-

činu slobodnih radikala koji su relativno postojani kod sobne temperature (Hon i dr. 1980).

Dubina prodiranja sunčevog UV i vidljivog zračenja u drvo nije velika pa su promjene ograničene na plitki površinski sloj. Brown i Simonsen (1957) su koristili dvije fotografske i spektrofotometrijske metode kako bi odredili da dubina smećkastog sloja koji nastaje razgradnjom zbog djelovanja svjetla iznosi samo 0.5 do 2.5 mm u dubinu površine drva žutog bora (*Pinus ponderosa*) i bijelog bora (*pinus silvestris*). Hon i Ifju (1978) mjerili su mjesto, prirodu i koncentraciju svjetlom uzrokovanih slobodnih radikala koristeći tehnike UV transmisije i elektron-spin rezonancije (ESR). Odredili su da UV svjetlo ne prodire dublje od 75 mm, dok vidljivo svjetlo prodire do 200 µm. Hon i Chang (1984) su poduprijeli postavku da slobodni radikali ne nastaju ispod 80 µm od površine drva. Eventualne promjene u boji ispod 200 µm debelog sloja (kao što su ga izmjerili Browne i Simonsen) pripisuju se sekundarnim reakcijama, a ne izravnom djelovanju svjetla. Drvo sadrži aromatske sastojke za koje su Hon & Feist pretpostavili da početno apsorbiraju UV energiju, a tada se višak energije rasipa prijenosom od molekule do molekule da bi se stvarali novi slobodni radikali dublje od površine drva. Hon i dr. (1992) su spektrofotometrijski (FTIR) odredili da se posljedice izlaganja tujevine protežu do 200 µm od površine drva, dok ispod te dubine sastav drva ostaje u osnovi nepromijenjen. Puni učinak prodiranja svjetla se, međutim, proteže do dubine od 120 µm, dok se između 120 µm i 200 µm javlja nagli pad učestalosti kemijskih promjena.

Drvo je prirodan kompleksni polimerni materijal koji bez svoje biološke zaštite podliježe razornom djelovanju svijetla. Iz navedenoga je vidljivo da svjetlom uzrokovane promjene djeluju samo u 0,2 mm debelom površinskom sloju, ali da su te promjene vrlo razorne i da bitno umanjuju funkcijsku podobnost drvnih građevnih konstrukcija.

KEMIJSKE PROMJENE - Chemical changes

Apsorbirana svjetlosna energija uzrokuje cijepanje veza između molekula. Ovaj homolitički proces, koji se može odvijati i bez prisutnosti kisika ili vode, a neovisan je i o temperaturi, stvara slobodne radikale kao primarne fotokemijske produkte. Depolimerizacija dovodi do formacije kromofornih (na svjetlo osjetljivih) grupa kao što su karbonilne, karboksilne, kinonske, pe-

roksidne, hidroperoksidne i konjugirane dvostruke veze (Feist i Hon, 1984). Sekundarne reakcije - lančano stvaranje slobodnih radikala - ovisno je o temperaturi i pojačano prisutnošću kisika i vode (Kalinins 1966. Hon i dr. 1980, Hon i Feist 1981).

Drvo apsorbira svjetlo brzo i intenzivno (Hon 1991). Svi kemijski sastojci drva - poimence celuloza,

hemiceluloza, lignin i ekstraktivne tvari - podložni su raspadanju pri djelovanju sunčevog svjetla. Sama celuloza nije dobar apsorber svjetla, a apsorpcijske karakteristike hemiceluloze - zbog njihove strukturne sličnosti - podudaraju se s onima kod celuloze. Za razliku od celuloze, lignin je odličan apsorber svjetla. Početna i najistaknutija apsorpcija odvija se na kromofornim grupama unutar fenolne molekularne mreže lignina, što ima za posljedicu jače raspadanje nego je to slučaj kod celuloze. Postojanje lignina u stvari u određenoj mjeri zaštićuje celulozu od fotodegradacije stoga što lignin pokazuje izražena apsorpcijska svojstva i sklonost autoksidaciji (Sander mann i Schlumbom 1962, Nanassy i Desai 1971). I drugi su, međutim, drveni sastojci sposobni apsorbirati fotonsku energiju iz UV i vidljivog svjetla čime otpočinju fotokemijske reakcije. Hon (1991) citira Norrstroma koji je ustvrdio da apsorpcijskom koeficijentu drva lignin doprinosi s 80 - 95%, ugljikohidrati s 5 - 20 %, a ekstraktivne tvari s oko 2 %.

Kalnins (1966) je izvijestio da se na ozračenoj površini povećava sadržaj celuloze, što je posljedica razgradnje lignina i ispiranja otopljenih produkata razgradnje. Izgleda da je svjetlo znatno manje djelovalo na celulozu nego na lignin, osim na najgornjem površinskom sloju. Slični rezultati dobiveni su i kod niza vrsti drva izloženih na pokusnoj ogradi tijekom 30 godina (Feist i Hon, 1984). Gornji sivi sloj iskazao je vrlo nizak sadržaj lignina, dok je u smeđem podsloju udjel lignina iznosio 40-60 % od onog kod neizloženog drva.

Smatra se da proces razgradnje započinje oksidacijom fenolnih hidroksilnih grupa lignina (Hon 1981). Ovo rezultira umanjnjem metoksilnog i ligninskog udjela te povećanjem kiselosti i karboksilne koncentracije u drvenoj tvari (Feist i Hon 1984). Kemijska razgradnja celuloze, hemiceluloze i lignina u prisutnosti molekula kisika stvara hidroperokside (Hon i Feist, 1993). Svi daljnji produkti razgradnje (uglavnom organske kiseline, vanilin i spojevi veće molekulske mase) vodotopljivi su i isparljivi (Kalnins, 1966). Ksilan i araban brže se otapaju nego glukozan, ukazujući na to da u hidroliziranom vodenom ekstraktu ne prevladava glukoza. Kasnije su Yoshimoto i Minami (1968) izvijestili da je ksiloza glavni produkt razgradnje hemiceluloze, dok se povećanje udjela arabinoze nakon izlaganja može pripisati raspadu celuloze. Povećanje sadržaja karbonilnih grupa rezultat je oksidacije i lignina i celuloze. Opće kemijske promjene pokazuju da je vremenu izložena drvena površina bogatija karbonilnim grupama, dok je lignin razgrađen, a zatim i ispran djelovanjem vode (Feist i Hon, 1984, Hon i Feist 1986).

Raspoložive reaktivne grupe lignina sastoje se od etera, hidroksilnih grupa, karbonilnih i karboksilnih grupa. Mnoga aromatska i fenolna mjesta u strukturi lignina

također su sposobna da reagiraju na svjetlu, kako bi otpočele lančane reakcije slobodnih radikala. One rezultiraju stvaranjem fenoksi radikala koji su glavni prijelazni oblik spoja koji nastaje u svjetlom ozračenom ligninu (Feist i Hon, 1984). Lignin se lako razgrađuje na svjetlu kraćem od 350 nm, pa je prema tome vrlo podložan razgradnji pri djelovanju UV dijela sunčevog svjetla. Svjetlo valnih duljina dužih od 350 nm ne razgrađuje, ali uzrokuje izbjeljivanje i svijetljenje lignina.

Smatra se da je primarni proces u fotokemijskoj razgradnji celuloze pucanje njenih lanaca (Kleinert, 1964, Desai i Shields 1969), a ovaj proces nije ovisan o prisutnosti kisika. U osnovi ultraljubičasto svjetlo djeluje samo na molekule u amorfnim (nesređenim) područjima celulozne strukture. Hon (1981) je prikazao rezultate koji stavljaju u direktni međudodnos ESR signale (tj. lakoću stvaranja slobodnih radikala) sa stupnjem kristaliničnosti raznih uzoraka celuloze. Vjeruje se da su organizirana područja celuloze nepropusna za svjetlo zbog visokog stupnja njihove kristaliničnosti, pa se depolimerizacija događa samo u svjetlu dostupnim, amorfnim područjima (Hon i Feist, 1981). Kakogod, površina kristala zasićena je hidroksilnim skupinama koje su također sposobne da reagiraju sa svjetlom (Hon, 1980). Slobodni radikali koji nastaju rasapom celuloze stvaraju se u vrlo kratkom vremenu izlaganja, a daju glukozu i oligosaharide i rezultiraju smanjenjem stupnja polimerizacije. U početnim stadijima fotodegradacije gubitak mase vrlo je malen u usporedbi sa smanjenjem stupnja polimerizacije (Desai i Shields, 1969).

Istraživanja su pokazala da su kemijske promjene pri istovremenom djelovanju svjetla i vode veće nego što je učinak bilo samog svjetla ili samo vode (Anderson i dr. 1991, Horn i dr. 1992). Prvotna uloga molekula vode u oblikovanju i slobodnih radikala tijekom svjetlosne razgradnje mogla bi biti u olakšavanju prodiranja svjetla u dostupna područja i otvaranje manje dostupnih područja za svjetlo (Hon i Feist 1981). Davno je ustanovljeno da vrlo suha celuloza prolazi veće promjene u dubljem UV području (254 nm) nego ista celuloza s normalnim sadržajem vode (Launer i Wilson, 1949). To naznačuje da su neke molekule vode sadržane u fundamentalnoj kemijskoj kombinaciji s celulozom (vidi također Hatakeyamu i dr. 1987), a te molekule vode inhibiraju fotokemijske promjene celuloze. Hon i Feist (1981) su isto tako ustvrdili da iznad 6,3 % sadržaja vode u drvu vezana voda nije više poticala nastajanje slobodnih radikala. Posljedica znatno povećanih sadržaja vode mogla bi biti u bubrenju amorfnih područja celuloze, pospješujući prodiranje svjetla i doprinoseći stvaranju više slobodnih radikala u tim područjima, ali istovremeno i umanjujući stabilnost novoformiranih slobodnih radikala. Hon i Feist (1981) pretpostavili su da kod

sadržaja vode između 6,3 % i 15,9 % (ili više) voda može biti akceptor slobodnih radikala, stvarajući komplekse radikala s vodom. Učinak vode može biti i u svjetlom potaknutim reakcijama sa sumpornim trioksidom ili sumpornim dioksidom i katalizatorima da bi se stvorila H_2SO_4 - sumporna kiselina, koja živo razara drvo, napose celulozu, a može dovesti do umanjenja čvrstoće (Hon, 1994). Williams (1988) je pokazao da razblažene kiseline s pH vrijednošću od 3,5 ili nižom mogu povećati iznos vremenskog propadanja drva, posebno u krajevima gdje je drvo izloženo magli ili rosi velike kislosti. Pokazalo se da najveću brzinu erozije uzrokuje sumporasta kiselina, zatim sumporna pa dušična kiselina. Williams (1990) je pokazao potpun prikaz problematike utjecaja kiselih nakupina na obojenom drvu.

Atmosfera je važna kod sekundarnih reakcija. Prvotna je reakcija celuloze pucanje lanaca, i to bez obzira da li je kisik prisutan ili ne (Launer i Wilson, 1949), ali molekularni se kisik spaja sa slobodnim radikalima da bi nastali peroksidni radikali ili grupe (Kleinert, 1964). Hon i drugi (1980) pokazali su da

u vakuumu nastaje više slobodnih radikala nego na zraku. Kakogod, dodatan utjecaj kisika podstiče stvaranje slobodnih radikala, ali istovremeno i skraćuje vrijeme njihovog trajanja. U atmosferi helija ili u vakuumu ti su radikali bili prividno stabilni (Kalnins 1966). ApSORPCIJA svjetlosne energije može stvoriti singlet kisik, za čije je sudjelovanje u fotooksidaciji drva dokazano da posebno naglo i snažno reagira sa slobodnim radikalima da bi nastali hidroperoksidi (Feist i Hon 1984). Visok sadržaj kisika zabilježen na površinama drva izloženim bilo prirodnom vanjskom svjetlu ili umjetnom UV svjetlu naznačuje snažnu oksidaciju (Hon i Feist, 1986). Raspad i nestajanje slobodnih radikala važni su u reakcijama diskoloracije i kod prirodnog starenja, pa prema tome izgleda da je kisik obavezan element u aktivaciji drvnih površina i podsticanju razlaganja drva. Nedavno razvijeno zanimanje za onečišćenje zraka otkrilo je da sumporni dioksid i dušični oksid, kao i ozon u atmosferi osvijetljenog drva brzo reagiraju sa slobodnim radikalima i doprinose promjenama kemijskog sastava izloženih drvnih površina (Hon i Feist 1993, Hon, 1994).

PROMJENE BOJE - Colour changes

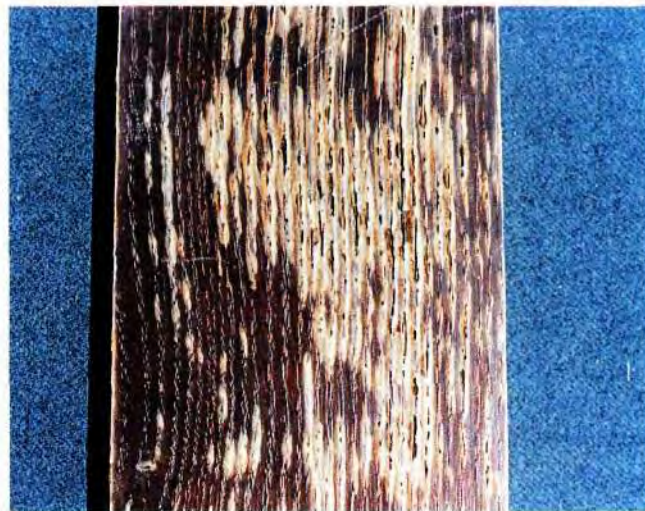
Promjene boje prva su i najočitija naznaka kemijskih promjena koje se odvijaju tijekom prirodnog propadanja drva. Slijed promjena boje vrlo je složen i ovisi o prirodnoj boji drva, o ekstraktivnim tvarima i o biti i jakosti

kemijskih promjena pojedine vrste drva (Sander mann i Schlumbom (1962b). Opsežan pregled diskoloracije drva načinili su Hon i Minemura (1991).



Slika 2. Površina jelovine prije i nakon osam mjeseci prirodnog izlaganja u kontinentalnim uvjetima (Zagreb, Hrvatska, 45 ° prema jugu, od siječnja do kolovoza 1997). Vidljiva je promjena boje, velik broj površinskih pukotina te erozija koja je intenzivnija na zonama ranog drva.

Figure 2. The surface of fir-wood before and after eight months of natural exposure in continental conditions (Zagreb, Croatia, 45 ° facing south, from January to August 1997). Photograph reveals a colour change, large number of superficial cracks and erosion which is more intensive on the earlywood portions.



Slika 3. Površina jelovog uzorka koji je zaštićen lazurnom te prozirnim lakom, a izložen osam mjeseci pri istim uvjetima kao i uzorak na sl. 2. Prolaz svjetla kroz lak dovodi do razgradnje površinskog sloja drva, što ima za posljedicu ljuštenje premaza.

Figure 3. Surface of the fir sample finished with wood stain and transparent varnish. The sample was exposed for eight months under same conditions as the specimen on fig. 2. The penetration of the light through the varnish causes the degradation of the wood surface layer, which eventually leads to the film peeling.

Promjene boje i sjaja nezaštićene drvene površine budu brzo izazvane, pa se vidljiva promjena može opaziti već nakon nekoliko sati. Svi lignocelulozni materijali mijenjaju boju na žuto ili smečkasto zbog kemijskog razlaganja lignina i ekstraktivnih tvari drva. Sander mann i Schlumbom (1962a) pokazali su da ekstraktivne tvari drva reagiraju na svjetlu vrlo različito, pa mogu prouzročiti i blijedenje drvene površine prije njenog zatamnjenja. Ekstraktivne su tvari vrlo nepostojane na svjetlo, što određuje proces diskoloracije (Yoshimoto i drugi 1975).

Sjaj drvene površine mijenja se različito kod pojedinih vrsta, a to ovisi o količini ekstraktivnih tvari, njihovom kemijskom sastavu i o njihovoj migraciji prema površini tijekom izlaganja. Većina vrsta drva u početku gubi sjaj, ali ga može povratiti tijekom prvih šest mjeseci prirodnog izlaganja (Feist i Hon, 1984), kada se poveća sadržaj celuloze na površini. Kakogod, nakon prvih šest mjeseci sve vrste drva gube sjaj što je posljedica jake erozije i strukturnog rasapa površinskih stanica.

Wengert (1966) je ukazao na to da osnovno zatamnivanje tijekom UV zračenja nije ovisno o atmosferi, ali da zrak i kisik mogu prouzročiti blijedenje početno diskoloriranih drvnih površina. Leary (1967) je pokazao da dublje UV svjetlo uzrokuje žućenje drva i novinskog papira, ali kasnije zračenje u zraku svjetlom valnih duljina 410–520 nm prouzroči izbjeljivanje. Gubitak metoksilnih grupa (delignifikacija) linearno se povećavao s povećanjem žućenja, što izravno povezuje žućenje s fotooksidacijom lignina. Žućenje celuloze ne nastaje bez prisutnosti zraka, a uzrokovano je oksidacijom uz djelovanje svjetla te u znatnoj mjeri ovisi o vlazi (Desai & Shields, 1970).

Dulja izloženost drva na nižim i srednjim nadmorskim visinama uzrokuje sivljenje površine drva, dok se na višim planinskim položajima, gdje je drvo zaštićeno od kiše, javlja karakteristično tamno crvenosmeđe obojenje. Frey-Wyssling (1950) je pretpostavio da na višim nadmorskim visinama, gdje je prevladavajuća padalina snijeg, drvo postaje smeđe (uz izostanak sivog sloja) zbog odsutnosti ispiranja vodom topljivih produkata razgradnje lignina. Slika 1 podupire

ovu pretpostavku: vidljivo je da su izloženiji dijelovi zgrade s vremenom posivili, dok su one površine koje su bolje zaštićene strehama zadržale smeđu boju. U početku izlaganja razne vrste drva mogu iskazati različite otpornosti vremenskim utjecajima. Kako s vremenom kiša ispire smečkaste produkte razgradnje lignina, na površini zaostaje srebrnkasto-sivi sloj koji se sastoji od djelomično razgrađene celuloze. Zbog toga nakon dužeg vremena izlaganja većina vrsta drva poprima jednolično nagriženi sivkasti izgled površine (Sell, Leukens, 1971). Postoji, međutim, i drugi razlog tom sivljenju, koji najčešće i nadvladava, a to je napad gljiva uzročnika sivljenja tj. uzročnika plavila koje se javljaju u prisutnosti vlage. Najvaniji predstavnik je gljiva *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud (*Pullularia pullulans*), koja u povoljnim uvjetima (povremena opskrba tekućom vodom) raste na neobrađenim kao i površinski obrađenim drvnim površinama (Sell, 1975). Pokusi prirodnim izlaganjem pokazuju da nakon tri godine vrste *Thuja plicata*, *Sequoia sempervirens*, *Chlorophora excelsa* i *Tectona grandis* mogu iskazati izražen pad otpornosti prema gljivama i značajan gubitak mase. Prema tome nije moguće utemeljeno zaključiti da vrste visoke početne biološke otpornosti posjeduju i valjanu dugotrajnu postojanost (Arndt i Willeitner, 1969).

Treba zaključno ponoviti da drvo koje nije površinski obrađeno ili je premazano poluprozirnim i prozirnim slojem vrlo brzo mijenja boju, što je posljedica svjetlom uzrokovanih kemijskih promjena. Najvažniji čimbenik žućenja je razgradnja lignina, ali nakon približno jedne godine izloženosti vanjskim utjecajima većina vrsta drva posivi. Tome je razlogom karakteristična boja zaostalog celuloznog sloja na površini nakon ispiranja lignina, ali i djelovanje gljiva koje inficiraju razgrađenu drvenu površinu. Zato se u većini slučajeva moderne primjene drva za gradnju uopće ne može zamisliti uporaba površinski neobrađenih elemenata. Uloga zaštitnog sloja će ubuduće biti vrlo zahtjevna jer će premaz morati osigurati prodor svjetla (tj. vidljivost prirodne slike drvene površine), a pri tome će se očekivati da diskoloracija površine uslijed fotodegradacije bude minimalna.

STRUKTURNA OŠTEĆENJA I EROZIJA - Structural Damage and Erosion

Strukturne promjene odražavaju kemijsku rastvorbu drva tijekom izlaganja vremenskim utjecajima. Mikroskopska ispitivanja nagriženog drva uspješno su korištena u proučavanju posljedica izlaganja još od ranih istraživanja (Wiesner 1864). Prvi dokazi delignifikacije vide se na ultrastrukturnoj razini, i to već nakon samo tri dana UV zračenja, a manifestiraju se kao razaranje ligninskog ovoja bradavičastog sloja na S3 pod-

sloju stanične stijenke (Kuo i Hu, 1991). Prvi strukturni pokazatelji razaranja površina četinjača su pukotine i povećanja otvora ograđenih jažica na radijalnim stijenkama traheida (Miniutti 1964, 1967) te povećanja otvora poluograđenih jažica polja ukrštavanja (Miniutti 1970, Evans 1989). Chang i dr. (1982) proučavali su UV-ozračenju žutu borovinu i pronašli da se na tangentnim stijenkama javlja znatno manje puko-

tina, što se može pripisati manjem broju ograđenih jažica na tangentnim nego na radijalnim stijenama. Miniutti je također izvijestio o dijagonalnim mikropukotinama koje nastaju uslijed svjetlosnoga zračenja, te uputio da su one posljedica mjestimičnih stezanja zbog vlačnih naprezanja okomito na smjer toka mikrofibrila S2 podsloja. Ispiruće i omekšavajuće djelovanje vode tijekom izlaganja pospješuje povećavanje pukotina (Miniutti 1973). Nakon 1000 sati UV zračenja (Chang i dr. 1982) ili nakon 50 dana prirodnog izlaganja (Evans 1989) otvori ograđenih jažica povećani su sve do bridova marga, a jažična nadsvodjenja su potpuno uništena. Najugroženiji anatomske elementi kod listača su traci, koji se prvi raspadaju zbog razlika njihovog utezanja u odnosu na uzdune elemente (Kučera i Sell, 1987). Slično tome veće se pukotine kod četinjača mogu povezati sa smolnim kanalima, tracima i granicama godova (Evans 1989, Yata i Tamura 1995). Borgin (1970, 1971b, Borgin i drugi 1975) je pokazao da na staničnoj razini pojedino vlakance ili traheida mogu biti začuđujuće stabilni i trajni. Strukturno raspadanje prolazi kroz faze polagane razgradnje i potpunog rasapa srednje lamele, zatim različitih slojeva stanične stijenke, i na kraju gubitka kohezivne čvrstoće drvene tvari. Prvotna i nagla erozija središnje lamele može se vidjeti na poprečnim presjecima drva četinjača već nakon samo nekoliko dana prirodnog izlaganja, pri čemu se stanice kasnog drva nastoje razdvojiti, a stanice ranog drva pokazuju manje sklonosti ka razdvajanju ali vrlo brzo erodiraju i kolabiraju (Chang i drugi 1982, Evans 1989). Najstabilniji element cijele stanice je mikrofibril, a lom se kod izloženoga drva odvija u smislu kohezijskog slabljenja između mikrofibrila i gubitkom adhezije među pojedinim slojevima (Kuo i Hu, 1991). Pokazalo se da su mikroskopske promjene pri laboratorijskom izlaganju vrlo slične onima kod prirodnog starenja (Futo 1976, Miniutti 1973). Najvažniji je potičući element svjetlosnoj razgradnji kod prirodnog izlaganja vlaga ili voda. Relativna vlažnost zraka može imati neočekivano važan utjecaj na površinski sadržaj vode i njegove promjene. Turkulin (1992) je pokazao da čak i bez oborina drvo tijekom zimskih mjeseci poprima znatno visok sadržaj vode ako je relativna vlažnost zraka stalno visoka. Drvo će narušiti fizikalna oštećenja koja uzrokuju samo nagle promjene relativne vlačnosti zraka (Coupe i Watson 1967), a ako svjetlo djeluje na vlažno drvo, njegov je razorni učinak povećan. Voda doprinosi većem bubrenju i utezanju, koritavljenju i vitoperenju elemenata i potpomaže nastajanje velikih površinskih pukotina koje se šire od mikropukotina. Kristali soli koji se u morskom okolišu natalože u traheidama pojačavaju posljedice pucanja i razdvajanja traheida (Johnson i dr. 1992).

Strukturne promjene površinski obrađenog ili kemijski modificiranog drva također su uspješno prou-

čavane uporabom mikroskopskih tehnika. Paajanen (1994) je prikazala strukturne promjene temeljno zaštićenih uzoraka bijele borovine i smrekovine koje se u osnovi nisu razlikovale od oštećenja na netretiranom drvu, samo što su se pojavile nakon dužih razdoblja izlaganja. Vrlo slične mikroskopske pokazatelje koji podupiru ovaj iskaz, ranije su dali Voulgaridis i Banks (1981) za bijelu borovinu i bukovinu obrađenu vodoodbojnim sredstvom na osnovi smole i voska, te Plackett i drugi (1992) za acetiliranu radiata borovinu odnosno Imamura (1993) za acetiliranu smrekovinu i drvo vrste sugi.

Razorni proces propadanja drva ograničen je na 2 do 3 mm debeo površinski sloj (Borgin i dr. 1975). Ovaj sloj pokazuje nastajanje uzdužnih pukotina između susjednih staničnih stijenki koje se pojavljuju blizu srednje lamele ili nastajanje duljinskih pukotina na staničnim stijenama. Ova vrsta oštećenja može se naći i kod prirodnog i kod laboratorijski izlaganog drva (Coupe i Watson 1969). Kohezijski lom između stanica i ispiranje razgrađenih elemenata kišnicom vodi do trajnog procesa erozije površine. Gubitak tvari različite je jakosti, a rano drvo jače je načeto od kasnog drva, tako da se pojačava neravnost površine (slika 2). Kakogod, nakon dvije godine prirodnog izlaganja brzina erozije ranog i kasnog drva postaje vrlo slična (Feist i Mraz, 1978). Listače općenito propadaju sporije od četinjača, a najutjecajnijim čimbenikom u određivanju razvoja erozije pokazala se gustoća drva tj. debljina stanične stijenke. Odnos između gustoće i iznosa erozije linearan je u rasponu gustoća od 0.3 do 1.0 g/cm³ (Sell i Feist, 1986). Prosječni iznos količine tvari koja se gubi procijenjen je na 5 do 7 mm u stoljeću, iako je raspon vrijednosti širi. Tujovina može izgubiti i 13 mm u stoljeću, dok guste listače i kasno drvo četinjača erodiraju iznosom od 3 mm u stoljeću, a rano drvo četinjača gubi oko 6 mm u stoljeću (Feist i Mraz 1978).

Očito je dakle erozija vrlo spor proces koji rijetko može dovesti do narušavanja mehaničkog ili fizičkog integriteta građevnih konstrukcija. Modrena primjena drva u gradnji uglavnom podrazumijeva površinsku obradu i zaštitu kojom se erozija eliminira, no treba znati da već i najmanja struktura oštećenja - naznačena već promjenom boje - predstavljaju bitno narušavanje površinskog integriteta, jako pojačavaju nepoželjno djelovanje vode i mogućnost biološke infekcije.

PRIJANJANJE I POSTOJANOST PREMAZA BOJE - Paint Adhesion and Performance

Strukturna oštećenja uzrokovana kratkotrajnim izlaganjem nezaštićenog drva vremenskim utjecajima mogu znatno odrediti kasnije održanje premaza. Općenito rečeno bilo kakvo izlaganje u trajanju i od par tjedana, umanjuje kasnije održanje kakvoće premaza, iako ta pojava ovisi o vrsti drva, duljini prethodnog izlaganja, hrapavosti površine i vrsti premaza (Williams i Feist 1994). Dulja razdoblja prethodnog izlaganja pokazala su se odlučnim za kasnija slaba prijanjanja temeljnih premaza ili boja na bjeljiku bijele borovine (Boxall 1977.). Greške boje na prethodno izlaganom drvu događaju se prvotno u međusloju drva i premaza, što ukazuje na to da razgradnja drva umanjuje adhezijsku čvrstoću (Williams i dr. 1990). Čvrstoća veze premaza i drva je dobar pokazatelj trajnosti površinskog sustava (Williams i Feist 1993). Sa-

mo trajanje prethodnog izlaganja ne mora biti ključni čimbenik, jer se pokazalo da različita duljina razdoblja izlaganja unutar 16 tjedana nije imala utjecaja na trajnost lazura (Arnold i dr. 1992). Štoviše, neumitno je da izlaganje slabi međusloj drva i premaza, samo što povećana apsorpcija sredstva površinske obrade može nadoknaditi posljedice površinske razgradnje pa tako proizlazi sličan zaštitni učinak. Kratka razdoblja prethodnog izlaganja mogu čak ishoditi i povećanu adhezijsku čvrstoću na gušćim vrstama drva, ali samo kao posljedicu povećane penetracije otapala alkidnog premaza u oštećenu strukturu drva, prvotno na kasnom drvu (Williams, 1990). U drugu ruku, što je duže razdoblje prethodnog izlaganja, to brže se razvija pucanje i ljuštenje premaza (Williams i Feist 1993).

SPREČAVANJE I ZAŠTITA OD SVJETLOSNE RAZGRADNJE Prevention and Protection of Photodegradation

Sprečavanje razarajućeg učinka svjetla na drvene površine u osnovi se sastoji u sprečavanju dosizanja svjetla do drvene podloge. Druge mjere koje su se pokazale zaštićujućim od djelovanja svjetla i vode uključuju kemijsku obradu kojom se umanjuje kemijska svjetlom uvjetovana razgradnja drva. Određen učinak na povećanje otpornosti vremenskim utjecajima, a time i poboljšano održavanje kakvoće i trajnost naknadno nanešenih poluprozirnih filmogenih lazura može se postići zagrijavanjem na 175 do 195 °C u atmosferi dušika pod tlakom (Feist i Sell, 1987). Ove metode, međutim, ne udovoljavaju zahtjevima praktične uporabe.

Kakvoća zaštite ovisi o svojstvima drva (o gustoći i teksturi, sadržaju vode, smole i ulja, o širini i usmjerenju godova, greškama kao što su kvрге, reakcijsko drvo i pukotine), ali isto tako i o postojanosti premaza i kakvoći veze između premaza i drva. Tu vezu pak uvjetuje penetracija i adhezija premaza na drvo, tehnike nanošenja, predobrada itd. Postojanost cijelog sustava drva i premaza ovisi o mjerama fizičke zaštite (npr. zapunjavanje čelnih presjeka, odvođenje vode, sprečavanje kondenzacije) te konačno o općim klimatskim i mjesečnim vremenskim uvjetima.

Debelostjeni neprozirni premazi osiguravaju najučinkovitiju i najtrajnijiu zaštitu od svjetla. Oni usporavaju prodiranje vode, a odgovarajući pigmenti potpuno ukidaju svjetlosnu razgradnju drva. Bijeli naliči, često korišteni u zaštiti stolarije, ustvari ne propuštaju ni malo UV svjetla. Prozirni opnotvorni premazi (lakovi) očuvavaju prirodni izgled drva i čak mu pojačavaju sjaj, ali su prozirni svjetli. Čak i vrlo trajni prozirni premazi moraju se redovito obnavljati jer UV svjetlo prodire kroz prozirni sloj premaza i postupno razara drvo pod

njim (Ljuljka 1971, Miller 1987). Tako do ljuštenja prozirnih premaza može doći čak i ako film nije intenzivno razoren, nego fotodegradacija uništava adhezivnu vezu drva u podsloju (slika 3). MacLeod i dr. (1995) utvrdili su da su kemijske promjene pod prozirnim premazom, a pogotovo gubitak lignina i posljedično obojenje, vrlo slični onima kod neobrađenog drva. Dodaci bezbojnih UV apsorbera prozirnim premazima polučila je samo djelomičan uspjeh u očuvanju naravne boje drva (Tarkow i dr. 1966, Ljuljka 1971).

Poluprozirni i prozirni premazi uobičajeno tvore skupinu penetrirajućih premaza ili lazura, ili vodoodbojnih zaštitnih premaza. Njihova glavna prednost pred filmogenim (debeloslojnim) premazima je u tome što odbijaju tekuću vodu dok istovremeno omogućuju dovoljnu difuziju vodene pare kako bi se spriječilo nakupljanje veće količine vode ispod površine drva. Ovi premazi se ne napuhavaju i ne ljušte, a mogu se nanositi i na glatke i na hrapave površine. Dodatak pigmenata kako bi se postigao određeni ton boje na četinjačama načelno daje dovoljnu UV zaštitu u razdobljima između obnavljanja od tri godine za tankostjene, a do sedam godina za debelostjene premaze. Kakogod, sve veće količine dodanog pigmenta poboljšavaju svjetlosnu zaštitu samo do određene mjere, pa se može očekivati da će doći do djelomične razgradnje drva ukoliko premaz nije potpuno neproziran, ili ukoliko drvo nije stabilizirano protiv djelovanja UV svjetla (Feist 1988).

Preinake površinske, koje obuhvaćaju djelovanje vodenim otopinama određenih anorganskih kemikalija (npr. šesterovalentnih kromnih spojeva ili tvari koje sadrže cink), ublažavaju razgradnju drvenih površina UV zračenjem. One također doprinose povećanoj ot-

pornosti vremenskim utjecajima, time što poboljšavaju trajnost premaza, osiguravaju površinama određen stupanj dimenzionalne stabilnosti te vežu vodotopljive ekstraktivne tvari u drvu vrsta kao što je tuja. Njihov fungicidni učinak umanjuje rast plijesni na površinama drva. Feist (1979) je pokazao da preinaka kromnom kiselinom poboljšava otpornost drva prirodnom starenju. Chang i dr. (1982) našli su da vodene otopine kromne kiseline ili željeznog klorida (sa samo malim količinama kemikalija) omogućuju učinkovitu zaštitu. Misli se da usađivanje anorganskih iona na drvenu površinu ishodi stvaranjem spojeva drvo-ion. koji mogu sudjelovati u fotokemijskoj reakciji otklanjajući djelotvornu svjetlosnu energiju od drvnih površina umanjnjem apsorpcije svjetla i sprječavanjem stvaranja peroksida. Schmalz i dr. (1995) pokazali su da je osnova stabilizirajućeg učinka kromnog trioksida u stvaranju svjetlopostojanih spojeva kroma s ligninom. Kromni trioksid, međutim, nije bio djelotvoran kao kromatirani bakreni arsenat - CCA (Feist i Williams, 1991a).

UV-apsorberi čine skupinu različitih kemijskih do-data, koji se mogu nanijeti ili izravno na drvo ili su uklopljeni u premaz. Korisno uporabni vijek prozirnih premaza načelno se produuje primjenom organskih UV-apsorbera. Oni čine premaz otpornijim na svjetlosnu razgradnju, ali isto tako daju i bolju zaštitu drvu putem veće UV-apsorpcije premaza. Organski UV-apsorberi sastoje se od različitih nadomjesnih prstenastih spojeva koji nisu postojani na valnim duljinama u ultralubičastom dijelu spektra. Tako oni apsorbiraju UV energiju i pretvaraju je u neškodljivu toplinsku energiju. Nedostatak ovog načina zaštite je u tome što učinkovita UV-apsorpcija opada s vremenom zbog toga što se smanjuje koncentracija sredstva. Proizvodi koji se najčešće koriste su oni na osnovi benzofenona i benzo-triazola, obično u organskim otapalima, a djeluju u spektralnom području od 240 do 340-370 nm. Benzofenoni su se pokazali osobito djelotvornima u kombinaciji s "hvatačima radikala", i to kad su kemijski vezani na drvo. Benzotriazoli su iskazali naglo umanjnje njihove zaštitne djelotvornosti s vremenom izlaganja (Kastien, 1989). Polietilen glikol i triol su se pokazali povoljnima za umanjnje prihvaćanja vode (Stamm 1959), u stabiliziranju površine svojim prodiranjem u staničnu stijenku (Kitsu i dr. 1993) i umanjnju iznosa vremenske razgradnje (Derbyshire i Miller, 1991). Vjeruje se da se učinkovita energija od pobuđenih kromofornih skupina u drvu prenosi na triol ili polietilen glikol stvaranjem vodikovih veza između tih kemikalija i pobuđenih molekula drva (Hon i dr. 1985). Ovi polimerni UV-stabilizatori u sklopu s prozirnim premazima dali su ohrabrujuće rezultate fotostabilizacije drvnih površina.

Druga vrsta zaštite je uporaba anorganskih pigmenta ugrađenih u prozirni premaz. Njihova svojstva ras-

pršivanja svjetla i unutarnje apsorpcije sprječavaju UV zračenje da prodre u punu dubinu premaza i dosegne drvenu površinu. Te čestice ponajprije odbijaju svjetlo, a smola između otpornih čestica pigmenta polako se raspada, a kao posljedica toga je kredanje. Najbolja UV-apsorpcijska svojstva pronađena su kod minerala koji sadre različite silikate kao što su kaolin ili talk (milovka), ali je njihova uporaba ograničena na neprozirne premaze. Iznimka je mika (tzv. "bezbojni pigment") koji ima isti indeks loma svjetla kao i prozirni premazi. Da bi se postigao prihvatljivi zaštitni učinak, ovi se pigmenti moraju dodavati premazu u velikim količinama (5 do 30 % težine veziva).

Razorni učinak svjetla može biti ograničen primjenom "hvatača radikala". Djelovanje ovih kemikalija (npr. tetrametil-piperidin) osniva se na njihovim reakcijama sa slobodnim radikalima, tj. u blokiranju slobodnih radikala kako bi se spriječile njihove lančane reakcije. Böhnke i Hess (1989) izvijestili su o začuđujućoj trajnosti i potpunoj učinkovitosti ovih kemikalija nakon dvije godine izlaganja na Floridi, ali su isto tako naglasili da njihovo djelovanje počinje tek kada je premaz ustvari oštećen. Prema tome, njihova primjena može biti samo "mjera prve pomoći". Druge vrste kemijskih načina blokiranja fotooksidacije su primjena antioksidanata, koji presijecaju oksidacijske reakcije, te primjena toplinskih stabilizatora, koji se koriste na toplinski osjetljivim materijalima ili kada se od upotrebe UV stabilizatora očekuje znatnije povišenje temperatura u upotrebi (Schlumbo, 1963). Acetilacija, kod koje se pretpostavlja da octeni anhidrid reagira s hidroksilnim skupinama u polimerima stanične stijenke tako da veže lignin, smanjuje sorpciju vlage i povećava dimenzionalnu stabilnost površine. (Feist i dr. 1991, Vick i dr. 1991). Hon (1995) je, međutim, ukazao da je stabilizacija boje primjenom acetilacije učinkovita samo tijekom prvih 28 dana UV zračenja, a nakon toga postaje manje djelotvorna.

Evan i dr. (1992) pooceno su zaključili da danas ne postoji učinkovit, siguran i bezbojan način stabilizacije drva prema djelovanju vremenskih uvjeta, ali su naglasili da bi tvari koje mogu stabilizirati lignin mogle biti djelotvorne.

Treba reći da je drvo jedini obnovljivi i estetski najprihvatljiviji građevni materijal, te stoga treba očekivati sve češću njegovu primjenu i to s poluprozirnim ili prozirnim površinskim prenazima. Zaštita od vanjskih uvjeta pri tome će predstavljati najvažniji čimbenik njegove pravilne i dugotrajne uporabe. Dugovječnost drvnih građevnih konstrukcija ovisit će u prvom redu o primjeni kvalitetnog i prirodno što je moguće postojanijeg drva. Hrvatska raspolaže takvom sirovinom a njezino potrajno gospodarenje šumama zalog je i buduće dostupnosti dobre sirovine. Pravilna fizička i konstrukcijska zaštita) uprvom redu zasjenjivanje i sprečavanje

duljeg dodira s tekućom vodom sljedeći su čimbenici dugovječnosti ugrađenog drva. Najveći i najintenzivniji razvoj na polju povećanja postojanosti ugrađenog drva možemo očekivati na polju kemijske obrade i površinske zaštite drvnih proizvoda. Zahtjevi za sve

većom kvalitetom i dugotrajnosti drvanih građevnih proizvoda opravdat će buduća ulaganja u sredstva i metode kemijske stabilizacije i zaštite površine ugrađenog drva.

LITERATURA - Literature

- Anderson, E.L.; Pawlak, Z.; Owen, N.L.; Feist, W.C. (1991): Infrared studies of wood weathering. Part I: Softwoods. *Appl. Spectroscopy* 45(4): 641 - 647.
- Akitsu, H.; Norimoto, M.; Morooka, T.; Rowell, R.M. (1993): Effect of humidity on vibrational properties of chemically modified wood. *Wood Fiber Sci.* 25 (3): 250-260.
- Anderson, E.L.; Pawlak, Z.; Owen, N.L.; Feist, W.C. (1991): Infrared studies of wood weathering. Part II: Hardwoods. *Appl. Spectroscopy* 45(4): 648 - 652.
- Arndt, U.; Willeitner, H. (1969): Zum Resistenzverhalten von Holz bei natürlicher Bewitterung. *Holz Roh- Werkstoff* 27 (5): 179 - 187.
- Arnold, M.; Lemaster, R.L.; Dost, W.A. (1992): Surface characterisation of weathered wood using a laser scanning system. *Wood Fiber Sci.* 24 (3): 287 - 293
- Böhnke, H.; Hess, E. (1989): Lichtschutzmittel in Lacken: Möglichkeiten und Grenzen. *Farbe und Lack* 95 (10): 715-719.
- Borgin, K. (1970): The use of the scanning electron microscope for the study of weathered wood. *Journal of Microscopy* 92 Pt 1 (August): 47 - 55.
- Borgin, K. (1971a): The cohesive failure of wood studied with the scanning electron microscope. *Journal of Microscopy* 94 (Pt 1) August 1971, 1-11.
- Borgin, K. (1971b): The mechanism of the breakdown of the structure of wood due to environmental factors. *J. Inst. Wood Sci.* 5(4): 26 - 30.
- Borgin, K.; Parameswaran, N.; Liese, W. (1975): The effect of aging on the ultrastructure of wood. *Wood Sci. Technol.* 9 (2): 87 - 98.
- Boxsall, J. (1977): Painting weathered timber. Building Research Establishment Information Sheet IS. 20/77. BRE, Garson, Watford, UK.
- Browne, F.L.; Simonsen, H.C. (1957): The penetration of light into wood. *For. Prod. J.* 7 (10): 303-314.
- Chang, S-T.; Hon, D.N-S.; Feist, W.C. (1982): Photodegradation and photoprotection of wood surfaces. *Wood Fiber Sci* 14 (2): 104-117.
- Coupe, C.; Watson, R.W. (1967): Fundamental aspects of weathering. *Record of the 1967 Ann. Convention of the Brit. Wood Pres. Ass.* Cambridge, June 20-23 1967. London: British Wood Preserving Association
- Derbyshire, H.; Miller, E.R. (1991): The Photodegradation of wood during solar irradiation. Part 1. Effects on the structural integrity of thin wood strips. *Holz Roh- Werkstoff* 39: 341 - 350.
- Derbyshire, H.; Miller, E.R. (1991): Usmeno priopćenje prema neobjavljenim rezultatima. Building Research Establishment, Watford, Velika Britanija.
- Desai, R.L. (1968): Photodegradation of cellulosic materials - a review of the literature. *Pulp Paper Mag. Can.* 69 (16): T322-T330.
- Desai, R.L.; Shields, J.A. (1969): Photochemical degradation of cellulose material. *Makromol. Chem.* 122: 134-144.
- Desai, R.L.; Shields, J.A. (1970): Light-initiated crosslinking in cellulose. *J. Polym. Sci., Polym. Let.* 8: 839-842.
- Evans, P.D. (1984): Physical and biological factors affecting the weathering of wood surfaces. Ph.D. Thesis. University of Wales, Bangor.
- Evans, P.D. (1989): Effect of angle of exposure on the weathering of wood surfaces. *Polymer Deg. and Stab.* 24 (1): 81-87.
- Evans, P.D.; Michell, A.J.; Schmalzl, K.J. (1992): Studies of the degradation and protection of wood surfaces. *Wood Sci Technol.* 26(2): 151-163
- Feist, W.C. (1979): Protection of wood surfaces with chromium trioxide. *FPL Res. Pap.* FPL 339. Madison, Wisconsin: USDA For. Service, Forest Prod. Lab.
- Feist, W.C. (1988): Role of pigment concentration in the weathering of semitransparent stains. *Forest Prod. J.* 38 (2): 41-44.
- Feist, W.C. (1990): Outdoor wood weathering and protection. In: Rowell, R.M.; Barbour, R.J., eds.: *Archaeological wood: properties chemistry and preservation. Advances in Chemistry Series 225. Proceedings of 196th meeting of the American Chemical Society; September 25-28; Los Angeles. Washington, DC: American Chemical Society. Chapter 11: 263-298.*

- Feist, W.C.; Williams, R.S. (1991a): Weathering durability of chromium-treated southern pine. *Forest Prod. J.* 41 (1): 8–14.
- Feist, W.C.; Williams, R.S. (1991b): Why bother to paint wood before it weathers? *American Paint & Coatings Journal*, November 18, 1991.
- Feist, W.C.; Rowell, R.M.; Ellis, W.D. (1991): Moisture sorption and accelerated weathering of acetylated and methacrylated aspen.
- Feist, W.C.; Hon, D.N.-S. (1984): Chemistry of weathering and protection. In: Rowell, R. (Ed.): *The chemistry of solid wood. Advances in chemistry series 207. Proceedings of 185th meeting of the American Chemical Society; March 20–25 1983; Seattle, Washington, DC. American Chemical Society, Washington. Chapter 11: 401–455.*
- Feist, W.C.; Mraz, E.A. (1978): Comparison of outdoor and accelerated weathering of unprotected softwoods. *Forest Prod. J.* 28 (3): 38–43.
- Feist, W.C.; Sell, J. (1987): Weathering behavior of dimensionally stabilized wood treated by heating under pressure of nitrogen gas. *Wood Fiber Sci.* 119 (2): 183–195.
- Frey-Wyesling, A. (1950): The discoloration of unprotected wood by the weather. *Schweiz Z. f. Forstwesen* 101 : 278.
- Futó, L. (1976): Einfluss der Temperatur auf den photochemischen Holzzabbau. 2. Mitteilung: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung. *Holz Roh - Werkstoff* 34 (1): 49 – 54.
- Hatakeyama, T.; Ikeda, Y.; Hatakeyama, H. (1987): Structural change of the amorphous region of cellulose in the presence of water. In: Kennedy, J.F.; Phillips, G.O.; Williams, P.A., Eds: *Wood and celluloses: industrial utilisation, biotechnology, structure and properties*. Chichester: Ellis Horwood and John Wiley & Sons. Chapter 2: 23–31.
- Hon, D.N.-S. (1981): Photochemical degradation of lignocellulosic materials. In: Grassie, N., ed.: *Developments in polymer degradation - 3. Chapter 8: 229–281*. Barking and London: Applied Science Publishers.
- Hon, D.N.-S. (1991): Photochemistry of wood. In: Hon, D.N.-S.; Shiraishi, N., eds.: *Wood and cellulosic chemistry. Chapter 11: 525 – 555*. New York and Basel: Marcel Dekker.
- Hon, D.N.-S. (1994): Degradative effects of ultraviolet light and acid rain on wood surface quality. *Wood Fiber Sci* 26(2): 185–191.
- Hon, D.N.-S. (1995): Stabilization of wood color: is acetylation blocking effective? *Wood Fiber Sci* 27(4): 360–367.
- Hon, D.N.-S.; Chang, S.-T. (1984): Surface degradation of wood by ultraviolet light. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 22: 2227–2241.
- Hon, D.N.-S.; Ifju, G. (1978): Measuring penetration of light into wood by detection of photo-induced free radicals. *Wood Sci* 11(2): 118–127.
- Hon, D.N.-S.; Feist, W.C. (1981): Free radical formation in wood: the role of water. *Wood Sci.* 14 (1): 41–48
- Hon, D.N.-S.; Feist, W.C. (1986): Weathering characteristics of hardwood surfaces. *Wood Sci. Technol.* 20 (3): 169–183.
- Hon, D.N.-S.; Feist, W.C. (1993): Interaction of sulfur dioxide and nitric oxide with photoirradiated wood surfaces. *Wood Fiber* 25 (2): 136–141.
- Hon, D.N.-S.; Minemura, M. (1991): Colour and Discolouration. In: Hon, D.N.-S.; Shiraishi, N., eds: *Wood and Cellulosic Chemistry. Ch. 9: 395 – 454*. New York and Basel: Marcel Dekker.
- Hon, D.N.-S.; Chang, S.-T.; Feist, S.C. (1985): Protection of wood surfaces against photooxidation. *J. Appl. Polym. Sci.* 30: 1429–1448.
- Hon, D.N.-S.; Ifju, G.; Feist, W.C. (1980): Characteristics of free radicals in wood. *Wood Fiber* 12 (2): 121–130.
- Horn, B.A.; Qiu, J.; Owen, N.L.; Feist, W.C. (1992): FT-IR studies of weathering effects in Western red cedar and Southern pine. In: *Chemical modification of lignocellulosics. FRI Bull 176. 1992 November 7–8; Rotorua, New Zealand: 67 – 76*. Forest Research Institute, Rotorua, New Zealand.
- Imamura, Y. (1991): Morphological changes in acetylated wood exposed to weathering. *Proceedings, International symposium of chemical modification of wood, Kyoto, 1991*.
- Kalnins, M.A. (1966): Surface characteristics of wood as they affect durability of finishes. Part II: Photochemical degradation of wood. *US For. Ser. Res. Pap FPL 57: 23–60*. Madison: USDA For. Service, Forest Products Laboratory.
- Kastien, H. (1989): Einfluß von UV-Absorbern auf die Wetterbeständigkeit farbloser Acryldispersionen. *Farbe und Lack* 95 (1): 16–19.
- Kleinert, T.N. (1964): Free radical reactions in UV irradiation of cellulose. *Holzforschung* 18 (1/2): 24–28.
- Kucera, L. J.; Sell, J. (1987): Die Verwitterung von Buchenholz im Holzstrahlbereich. *Holz Roh-Werkstoff* 45(2): 89–93.
- Kuo, M.-I.; Hu, N. (1991): Ultrastructural changes of photodegradation of wood surfaces exposed to UV. *Holzforschung* 45 (5): 347 – 353.

- Launer, H.F.; Wilson, W.K. (1949): The photochemistry of cellulose. Effects of water vapor and oxygen in the far and near ultraviolet regions. *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (3): 958-962.
- Leary, G.J. (1967): The yellowing of wood by light. Part I. *Tappi* 50 (1): 17-19.
- Leary, G.J. (1967): The yellowing of wood by light. Part II. *Tappi* 51 (6): 257-260.
- Ljuljka, B. (1971): Der Einfluss von Licht auf lackierte Holzoberflächen. *Holz Roh Werkstoff* 29 (6): 224-231.
- Ljuljka, B., Turkulin, H. (1986): Tradicionalna primjena hrastovine. *Glasnik za šumske pokuse, posebno izd.* 3, 415 - 437.
- MacLeod, I.T.; Scully, A.D.; Ghiggino, K.P.; Ritchie, P.J.A.; Paravagna, O.M.; Leary, B. (1995): Photodegradation at the wood-clear-coat interface. *Wood Sci. Technol.* 29: 183-189.
- Miller, E.R. (1987): Effects of weathering on wood-coating systems. In: Kennedy, J.F. (Ed.): *Wood and Cellulosics: Industrial utilisation, biotechnology, structure and properties*. E. Horwood Ltd.- J. Wiley & Sons, Chichester. Chapter 59: 539 - 543.
- Miniutti, V.P. (1964): Preliminary observations of microscale changes in cell structure at softwood surfaces during weathering. *Forest Prod. J.* 14(12): 571-576.
- Miniutti, V.P. (1967): Microscopic observations of ultraviolet irradiated and weathered softwood surfaces and clear coatings. *US Forest Service Research Paper FPL 74*.
- Miniutti, V.P. (1970): Reflected-light and scanning electron microscopy of ultra-violet irradiated redwood surfaces. *Microscopy* 18: 61-72.
- Miniutti, V.P. (1973): Contraction in softwood surfaces during ultraviolet irradiation and weathering. *J. Paint Technology* 45(2): 27-33.
- Nanassy, A.J.; Desai, R.L. (1971): ESR studies on the effect of lignin and gases on UV photodegradation of cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* 15: 2245-2257.
- Paajanen, L. (1994): Structural changes in primed Scots pine and Norway spruce during weathering. *Materials and Structures*, 27: 237-244.
- Plackett, D.V.; Dunningham, E.A.; Singh, A.P. (1992): Weathering of chemically modified wood. *Holz Roh- Werkstoff* 50: 135 - 140.
- Schlumbom, F. (1963): Lichtschädigung und Lichtschutz von Holzoberflächen. *Holz-Zentralblatt* 1963: (110, September 13): 153-156.
- Sandermann, W.; Schlumbom, F. (1962a): Photometrische und chromatographische Untersuchungen an Holzmehlen. *Holz Roh Werkstoff* 20 (7): 245-252.
- Sandermann, W.; Schlumbom, F. (1962b): Änderung von Farbwert und Farbempfindung an Holzoberflächen. *Holz Roh Werkstoff* 20 (8): 285-291.
- Schmalzl, K.J.; Forsyth, C.M.; Evans, P.D. (1995): The reaction of guaiacol with iron III and chromium VI compounds as a model for wood surface modification. *Wood Sci. Technol.* 29: 307-319.
- Sell, J. (1975): Grundsätzliche Anforderungen an Oberflächenbehandlungen für Holz im Außenbau (Literaturübersicht). *Holz Roh- Werkstoff* 33 (9): 336-340.
- Sell, J.; Feist, W.C. (1986): Role of density in the erosion of wood during weathering. *Forest Prod. J.* 36(3): 57-60.
- Sell, J.; Leukens, U. (1971): Verwitterungserscheinungen an ungeschützten Hölzern. *Holz Roh- Werkstoff* 29 (1): 23 - 31.
- Stamm, A.J. (1959): The dimensional stability of wood. *Forest Prod. J.* 7(10):375-381.
- Turkulin, H. (1992): Dauerhaftigkeit von lamellierten Holzfensterprofilen. Teil 1: Feuchteverlauf und Formstabilität. *Holz als Roh- und Werkstoff* 50 (9) 347 - 352.
- Tarkow, H.; Feist, W.C.; Southerland, C.F. (1966): Interaction of wood with polymeric materials. Penetration versus molecular size. *Forest Prod. J.* 16 (10): 61-65.
- Voulgaridis, E.V.; Banks, W.B. (1981): Degradation of wood during weathering in relation to water repellent long-term effectiveness. *J. Inst. Wood Sci.* 16 (2):53-64.
- Vick, C.B.; Krzysik, A.; Wood, J. E. Jr. (1991): Acetylated, isocyanate-bonded flakeboards after accelerated aging. *Holz Roh Werkstoff* 49: 221-228.
- Yata, S.; Tamura, T. (1995): Histological changes of softwood surfaces during outdoor weathering. *Mokuzai Gakaishi* 41 (11): 1035-1042.
- Yoshimoto, T.; Minami, K. (1968): Photodegradation of wood VI: Photodegradation of cellulose in wood. *Mokkuzai Gakaishi* 14(6): 324-327.
- Yoshimoto, T.; Shibata, A.; Minami, K. (1975): Photodegradation of wood XXII: Evaluation of the contribution of extractives to the overall color change by light irradiation on tropical woods. *Mokkuzai Gakaishi* 21 (6): 381-386.

- Wengert, E.M. (1966): Parameters for predicting maximum surface temperatures of wood in exterior exposures. Research Paper FPL 62. Madison: US Forest Service, Forest Products Laboratory, pp. 15.
- Williams, R.S. (1988): Effect of dilute acid on the accelerated weathering of wood. JAPCA 38: 148-151.
- Williams, R.S. (1990): Effects of acidic deposition on painted wood. In: Acidic deposition: State of science and technology. Effects of acidic deposition on materials. Vol.3. Report 19. National acid precipitation assessment program. 1990: 19-165, 19-202.
- Williams, R.S.; Feist, W.C. (1993): Durability of paint or solid-color stain applied to preweathered wood. Forest Prod. J. 42(1): 8 - 14.
- Williams, R.S.; Feist, W.C. (1994): Effect of pre-weathering, surface roughness and wood species on the performance of paint and stains. Journal of Coatings Technology 66 (1), No 828: 109-121.
- Williams, R.S.; Plantinga, P.L.; Feist, W.C. (1990): Photodegradation of wood affects paint adhesion. Forest. Prod. J. 40(1): 45 - 49.
- Wiesner, J. (1864): Über Zerstörung der Hölzer an der Atmosphäre. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 49: 61-94.

SUMMARY: Wood in exterior structures undergoes certain chemical and physical changes which cause the slow degradation of wood surface commonly known as weathering. The disintegration is caused by the combined action of ultra-violet light from the sun, moisture and oxygen from the air, and additional effects of wind, rain and other precipitation. Wood changes colour, roughens and erodes with time. Possible biological attack excluded, weathering is the most serious risk to wood for building purposes.

The encouraging of the use of wood as the main material for the joinery and other building components depends mainly on the exploitation of the results of research on the improvement of the wood durability, its modifications and its correct and efficient finishing in order to reduce the maintenance costs and extend the service life of protective and decorative coatings. The paper analyses the process of wood weathering and presents the literature survey on the recent research results in the field of the durability of wood building components.