



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Fungicidfri grunder

MUDP rapport

Oktober 2020

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Lars Haahr Jepsen, ph.d., cand.scient.¹

Julie Brender Trads, ph.d., cand.scient.¹

Jonas Stenbæk, ph.d., cand.scient.¹

Gitte Tang Kristensen, cand.scient.¹

Peter Dahl, research manager²

¹ Teknologisk Institut

² Beck & Jørgensen A/S

ISBN: 978-87-7038-238-0

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Forord	5
Konklusion og sammenfatning	6
Conclusion and summary	7
1. Introduktion	8
2. Metodebeskrivelse	9
2.1 Formulering af grundersystemer	9
2.2 <i>Real-time</i> paneltests	9
2.3 Vurdering af effekten mod overfladebegroning – modificeret EN 152-test	9
2.4 Bestemmelse af overfladeangreb – modificeret BS 3900-test	9
2.5 Test af vandpermeabilitet – EN 927-5	10
2.6 Bestemmelse af indtrængningsevne	10
2.7 Tilføring af aktive enzymer	10
2.7.1 Bestemmelse af enzymeffekt	10
2.7.2 Stabilisering af enzym	10
2.7.3 Kemisk karakterisering	10
3. Valg af teknologier	11
3.1 Valg af strategier	11
3.2 Kravsspecifikationer	11
3.3 Miljø- og sundhedsvurdering	11
3.4 Teknologivurdering	12
4. Evaluering af væksthæmmende grundere	14
4.1 Paneltests af individuelle komponenter	14
4.1.1 Forbehandling	14
4.1.2 Imprægneringsgrunder	14
4.1.3 Referenceprodukter	14
4.1.4 Slutbehandling	14
4.1.5 Forsøgsmatrice	15
4.1.6 Resultater B3 750	16
4.1.7 Resultater B3 752	18
4.1.8 Resultater B3 753	20
4.1.9 Resultater B3 755	22
4.1.10 Resultater DK5 950	25
4.1.11 Konklusion på paneltests	27
4.2 Accelererede tests af individuelle komponenter	28
4.2.1 Modificeret BS 3900-test af hydrofobiseringsmidler og Binder 1	28
4.2.2 EN152 af Hals 1 og Binder 1	33
4.2.3 Modificeret BS 3900- og EN 152-tests af kationisk binder	33
4.3 Effekt af væksthæmmende grundere	35
5. Kombination af flere komponenter	36

5.1	Blanding af Binder 1 og 710	36
5.2	Test af siloxanbaseret binder i topcoat	36
6.	Karakterisering af indtrængningsevne	39
6.1	Bestemmelse af indtrængning vha. Ramanspektroskopi og lysmikroskopi	39
6.1.1	Ramanspektroskopi	39
6.1.2	Lysmikroskopi	40
6.2	Forbedring af indtrængning	41
7.	Evaluering af væksthæmmende enzymer	44
7.1	Valg og tests af enzymer	44
7.2	Stabilisering af enzymer vha. indkapslingsteknologi	45
8.	Opsamling	48

Forord

Projektet 'Fungicidfri grunder' blev udført i perioden 1. december 2016 til 30. november 2018 i samarbejde mellem Beck & Jørgensen A/S (B&J) og Teknologisk Institut (TI). Projektet blev støttet af Miljøstyrelsen under programmet MUDP, Miljøteknologisk udviklings- og demonstrationsprogram.

Det overordnede formål med projektet var at udvikle teknologier og produkter til at reducere brugen af fungicid i træbeskyttelsesprodukter. Denne rapport beskriver projektresultaterne og metoderne, der er anvendt. Kapitel 1 i rapporten introducerer problemstillingen, der blev arbejdet med, mens kapitel 2 beskriver metoderne, der blev anvendt, og kapitel 3 beskriver strategien, hvormed udfordringerne blev tilgået. Resultaterne er beskrevet i kapitel 4, 5 og 6, som kan læses uafhængigt af hinanden.

Gitte Tang Kristensen (TI) var projektleder på projektet. Derudover var de primære projektdeltagere Peter Dahl, Thomas Sørensen og Jesper Hougesen (B&J) samt Lars H. Jepsen, Jeanette Schjøth-Eskesen, Berit Lindegaard, Julie Trads og Jonas Stenbæk (TI). Fra Miljøstyrelsen fulgte Henrik Wennermark projektet.

Konklusion og sammenfatning

I træbeskyttende produkter tilsættes fungicider som eksempelvis 3-iodo-2-propynylbutylcarbammat (IPBC) og propiconazol for at bekæmpe og undgå svampevækst i overfladen af træet. Fungiciderne har uønskede miljø- og sundhedseffekter. Derfor er der i nærværende projekt arbejdet med at udvikle et fungicidfrit grundersystem samt en topcoat, der påføres oven på grunderen, med reduceret mængde fungicid. Produkterne skal kunne indgå i en 2ØKO-behandling i forhold til Dansk Vinduesindustri's krav.

For at udvikle nye fungicidfrie produkter er nye tekniske løsningsforslag blevet screenet, hvilket inkluderer screening hos leverandører, i den videnskabelige litteratur og i en kombination af disse. Efterfølgende er udvalgte ideer blevet implementeret i nye formuleringer, der er blevet testet både i accelererede tests samt under real-life forhold. Baseret på de indledende resultater er kombinationer af de mest lovende teknikker blev udviklet i nye recepter, som igen er blevet testet. Parallelt med alt dette arbejde er det forsøgt at opnå en øget forståelse for fx indtrængningsevnen af produkterne i træets overflade, hvilket forventes at have en stor indflydelse på produktets egenskaber. Til at opnå dette er der blevet udviklet en ny metode baseret på både lysmikroskopi såvel som Ramanspektroskopi.

Primære resultater

Baseret på forskellige bindemidler er nye grundersystemer og topcoats udviklet og testet.

Overordnede resultater er:

- Når bindemidlet Binder 1 introduceres i en grunder, har det en effekt på at kunne reducere mængden af fungicider. Dog er effekten ikke tilstrækkelig til at opnå et fungicidfrit system.
- En siloxanbinder i topcoaten har udvist lovende resultater til at kunne reducere mængden af fungicider i det samlede system markant, fx ved at kombinere med Binder 1.
- To kationiske bindere blev testet under accelererede forhold og viste gode antimikrobielle effekter.
- En alkydbaseret binder kombineret med fungicid har vist lovende resultater ved udendørs eksponering. Denne testes nu med reduceret mængde fungicid og i kombination med Binder 1.

Derudover er udviklet to nye metoder til at bestemme indtrængning: En hurtigmetode baseret på lysmikroskopi, som principielt kan foretages i almindelige laboratorier, samt en mere avanceret og mere nuanceret metode baseret på ramanspektroskopi. Disse er værdifulde for hhv. hurtig screening og detaljeret evaluering af, hvordan ændringer i formuleringen påvirker indtrængningsevnen, hvilket vurderes afgørende for hindring af vækst.

Derudover er hindring af vækst vha. enzymer testet indledningsvist. *Proof-of-concept* er demonstreret, men der er fortsat meget udviklingsarbejde inden for dette område før det evt. kan introduceres i et kommercielt produkt.

Sammenfattende kan det konkluderes, at der er identificeret, udviklet og testet nye træbeskyttende systemer uden eller med reduceret brug af fungicider, og disse systemer har et lovende potentiale i forhold til at imødekomme morgendagens krav. De mest lovende systemer er kombineret i nye formuleringer, som testes under real-life forhold på paneler hos Beck & Jørgensen. Der opnås resultater og konklusioner fra disse paneltests ved udgangen af 2019, hvilket forventes at munde ud i nye kommercielle produkter i løbet af 2022.

Conclusion and summary

In wood preservation products, fungicides such as 3-iodo-2-propynyl butyl carbamate (IPBC) and propiconazole are added to control and prevent fungal growth on wood surfaces. Fungicides have a negative impact on environment and health. Hence, this project deals with the development of a fungicide-free primer system and a top coat with a reduced amount of fungicide to be applied on top of the primer.

To develop new products free from fungicides, new suggested technical solutions have been screened, including screening of technical solutions available from suppliers, in the scientific literature and a combination of these. Following, selected ideas have been implemented in new simple formulations for subsequent test in both accelerated tests as well as under real-life conditions. Based on the preliminary results, combinations of the most promising technologies have been developed for new recipes to be further tested. In parallel, the ability of ingredients to penetrate into the wood surface has been studied to increase the understanding and ability to control this important parameter, since it is considered vital for product performance. To achieve this understanding and control, a new methodology based on both light microscopy and Raman spectroscopy has been developed.

Primary results

Based on various binding agents, the new primer systems and top coats have been developed and tested. The following results have been achieved:

- When introduced in a primer, the binding agent Binder 1 has fungicide-reducing effect. However, the effect is not enough to be able to achieve a fungicide-free system.
- A siloxane primer in the top coat has shown promising results by demonstrating a significant reduction of the amount of fungicides in the entire system, e.g. by combining it with Binder 1.
- Two cationic binding agents were tested during the accelerated conditions and exhibited good antimicrobial effects.
- An alkyd-based binding agent combined with a fungicide has shown promising results by outdoor exposure. This is now being tested with a reduced amount of fungicide and in combination with Binder 1.

Furthermore, two new methods have been developed to determine penetration: a fast method based on light microscopy, which generally can be performed in ordinary laboratories, and a more advanced and more nuanced method based on Raman spectroscopy. These are, respectively, valuable for fast screening and a detailed evaluation of how changing the formulation affects penetration, which is considered critical for inhibition of growth.

Further, initial testing of growth inhibition using enzymes has been carried out. The *proof-of-concept* has been demonstrated, but this field still requires a considerable amount of development work before it may be introduced in a commercial product.

In conclusion, it may be said that new wood protection systems with no or reduced content of fungicides have been identified, developed and tested. These systems demonstrate a promising potential for meeting the product requirements of tomorrow. The most promising technologies have been combined for new formulations currently being tested on panes under real-life conditions at Beck & Jørgensen. Results and conclusions of the recent developments from these test panes are expected by end 2019, which is to be expected to result in the launch of new products in 2022.

1. Introduktion

Svampeskader i bygninger medfører hvert år samfundet store økonomiske tab. Derfor behandles udendørs træværk, fx vinduesrammer, med træbeskyttelse. I træbeskyttelse tilsættes i dag fungicider såsom 3-iodo-2-propynylbutylcarbammat (IPBC) og propiconazol for at bekæmpe og undgå svampevækst i overfladen af træet. Desværre giver disse fungicider en række utilsigtede sundheds- og miljømæssige problemer. Der er derfor et generelt ønske om at reducere brugen af biocider og fungicider. En reduktion kan opnås via indførelse af nye teknologiske løsninger og mindre miljøbelastende alternativer.¹

Særligt hos det professionelle segment af malingindustrien (malermestre) er der en kraftig efterspørgsel på mere miljøvenlige produkter. Samtidigt stiller dette marked også store krav til produkternes funktioner mht. bl.a. applikation, tørretid og virkeevne, men også i forhold midlernes primære effekt: At beskytte træ mod svampeangreb. I dag findes der ikke fungicidfrie produkter, der lever op til de tekniske krav og samtidigt formår at hindre væksten af svampe og bakterier tilstrækkeligt.

Derfor er der brug for udvikling af nye teknologier, som præsterer tilfredsstillende både mht. miljømæssige, lovmæssige og tekniske krav. Malingsproducenten Beck & Jørgensen (B&J) har mere end 100 års erfaring i produktion af maling og har i samarbejde med Teknologisk Institut (TI) arbejdet på nærværende projekt. Det primære mål for projektet var udviklingen af et nyt fungicidfrit grundersystem til anvendelse på udendørs træværk, målrettet en 2ØKO-behandling i forhold til Dansk Vinduesindustri's krav. Sekundært blev der arbejdet med udviklingen af en topcoat med reduceret mængde fungicid.

¹ Jens Tørsløv, Josephine Armstrong, Michael Fink. Survey and strategy for sustainable use of biocides, Danish EPA, Environmental project No. 1790, 2015.

2. Metodebeskrivelse

For at opnå produkter med reduceret brug af fungicid blev der arbejdet med to overordnede strategier beskrevet i afsnit 3.1. Disse strategier blev udfoldet vha. en række tekniske metoder beskrevet i dette kapitel.

2.1 Formulering af grundersystemer

De enkelte grundersystemer baseret på bindemidlet Binder 1 blev fremstillet på laboratoriet hos Beck & Jørgensen A/S ved hjælp af en dissolver (Dispermill VANGO 100). Prøverne blev fremstillet i en 500 ml plastemballage, hvori Binder 1 først blev afvejet inden emballagen blev sat på dissolveren. De resterende råvarer blev derefter tilsat under omrøring. Efter tilsætning af sidste råvare blev prøven rørt i ca. 20 minutter for at opnå et homogent produkt.

For produktet Hals 1s vedkommende blev denne ligeledes fremstillet på dissolver. Flagerne af Hals 1 blev afvejet i en 500 ml plastemballage, hvorefter vand blev tilsat under omrøring. Efter omrøring i ca. 20 minutter var Hals 1 opløst, og den 2 % opløsning af Hals 1 var færdig til brug.

2.2 Real-time paneltests

Udendørs paneltest benyttes til at vurdere de forskellige systemers holdbarhed over for krakelering, afskalning, erosion, glansholdbarhed, overfladebegroning (fx skimmel og alger) og blåsplint (for transparente systemer).

Panelerne påføres blandt andet på fyrretræ med pensel, og mængderne registreres således at man kan se, hvor meget der er påført af de enkelte behandlinger. Efter sidste behandling endetræsforses top og bund med en egnet forsegl. Når panelerne har tørret i klimaskab i ca. en uge mærkes panelerne og placeres derefter i stativerne i en vinkel på 45 grader mod syd. Panelerne vurderes løbende.

2.3 Vurdering af effekten mod overfladebegroning – modificeret EN 152-test

EN 152:2011 "Wood preservatives – Determination of the protective effectiveness of a preservative treatment against blue stain in wood in service – Laboratory method" er en metode til at bestemme effektiviteten af træbeskyttelsesmidler mod udviklingen af blåsplintsvampe i træ. Testen brugt i dette projekt var en kombination af laboratorieældning med QUV (UV-bestråling kombineret med udvaskning ved bestråling med vand som foreskrevet i standarden) og laboratorieinkubation med svampe. Testemnerne er skåret op og evalueret i forhold til overfladens udseende samt hæmningszonen ind i træet.

Det blev valgt at teste jf. EN 152 frem for EN 113, da målet var at udvikle en 2ØKO-behandling i forhold til Dansk Vinduesindustri krav. I forhold til 2ØKO-systemet er det tilstrækkeligt at behandlingen er effektiv mod blåsplint, hvilket vises ved prøvning med EN 152. En EN 113-prøvning vil være nødvendigt for at vise effektivitet mod trænedbrydende svamp.

2.4 Bestemmelse af overfladeangreb – modificeret BS 3900-test

BS 3900 (BS 3900-0: 1989) er en laboratorietest til bestemmelse af overfladeangreb af svampe. I dette projekt blev testen udført i en modificeret version med tre svampearter vok-

sende i jordbakker i bunden af skimmelkammeret. Under testen hænges emnerne op i skimmelkammeret med optimale vækstbetingelser for de benyttede svampe *Aspergillus nidulans*, *Penicillium ssp* og *Aureobasidium pullulans*. Disse svampe er hurtigtvoksende skimmel-svampe, der er kendte i forbindelse med overfladeangreb på udendørs træværk. Løbende vil emnernes overflade blive angrebet under det store sporepres og overfladebegroningen evalueres ud fra ASTM D3274-09 i forhold til biologisk vækst på en overflade. Testen udføres med og uden forudgående ældning med QUV af træemnerne.

2.5 Test af vandpermeabilitet – EN 927-5

EN 927-5:2006 "Paint and varnishes – Coating materials and coating systems for exterior wood – Part 5: Assessment of the liquid permeability" er en metode til at bestemme vandpermeabilitet af et malingsystem. Dette er en væsentlig faktor i forhold til hydrofobisiteten og permeabiliteten af filmen og har betydning for dimensionsændringer af træet samt for biologisk angreb. Testen udføres ved at lægge de behandlede rødgranemner i vand og bestemme optaget ud fra vægtforøgelsen.

2.6 Bestemmelse af indtrængningsevne

En grunders evne til at hindre vækst er korreleret til dens indtrængningsevne. Derfor er der i projektet udviklet to metoder til at måle indtrængningsevnen af grundere i træ. De udviklede metoder er beskrevet i afsnit 8.1 og er baseret på hhv. lysmikroskopi og Ramanspektroskopi af tværsnit af træpaneler.

2.7 Tilføring af aktive enzymer

Som alternativ til brug af fungicider, blev det testet om enzymer kan hæmme svampevækst. I dette projekt blev glucanase anvendt som model-enzym.

2.7.1 Bestemmelse af enzymeffekt

Glucanase blev tilført flydende maltekstraktmedie, som pH-reguleres til 8,5 for at simulere surheden i en almindelig træbeskyttelsesmaling. Vækstmediet med enzym blev testet i 50 ml-rør tilsat blåsplintssvampen *Aureobasidium pullulans*. Efter 3 dages vækst ved 25 °C og omrøring (120 rpm) spindes testrør ved 10.000 rpm i 5 minutter, hvorefter en kvalitativ vurdering af mængden af bundfældet svamp vurderes. Ved et effektivt enzym vil man forvente intet eller blot små mængder bundfældet svamp.

For at bestemme effekten af et enzym blev vækstinhiberingen af enzymet, glucanase, undersøgt under tilstedeværelse af gærsvampen *Rhodotorula rubra* IMI 1659. Målingerne blev udført vha. en pladelæser, hvor svampevæksten bestemmes ud fra måling af den optiske densitet. Effektiviteten blev undersøgt ved varierende pH og enzymkoncentrationer.

2.7.2 Stabilisering af enzym

For at undgå udvaskning fra grundersystemet og for at øge enzymets stabilitet blev en indkapslingsmetode testet og videreudviklet. Indkapslingsproceduren, der blev taget udgangspunkt i, er beskrevet af Yi *et al.*² Ændringer til denne metode er beskrevet i afsnit 7.2.

2.7.3 Kemisk karakterisering

De fremstillede prøver bestående af indkapslede enzymer blev karakteriseret med scanning-elektronmikroskopi (SEM), Fourier-transformeret infrarød spektroskopi (FTIR) og spektrofotometri. SEM-målingerne blev foretaget, mens prøverne var under vakuum, mens FTIR blev målt direkte på prøverne under omgivende forhold. Ved spektrofotometri blev prøverne opslæmmet i MilliQ-vand og anbragt i quartz-cuvette.

² Yi, Q. and Sukhorukov, Soft Matter, 2014, 10, 1384.

3. Valg af teknologier

3.1 Valg af strategier

Til at opnå et fungicidfrit grundersystem er der arbejdet med to strategier.

1. Hovedfokus har ligget på at udvikle et grundersystem, der kan stabilisere træets lignin/celulose/hemi-cellulose. En stabilisering vil reducere adgangen til næringsstoffer for mikroorganismer og dermed muliggøre udfasning af fungicider.
2. Parallelt med strategi 1 er *proof-of-concept* af brug af enzymer til hindring af vækst af mikroorganismer blevet forfulgt. Hensigten er at integrere enzymerne i topcoaten, der påføres oven på grundersystemet.

3.2 Kravsspecifikationer

Til udviklingen af et nyt grundersystem, som skal kunne indgå i en 2ØKO-behandling i forhold til Dansk Vinduesindustri krav, blev følgende betingelser stillet op til valg af teknologier:

- Der tages kun udgangspunkt i kommercielt tilgængelige komponenter for at sikre en hurtig implementering af en eventuel løsning
- Løsningen må ikke kræve en BPR-godkendelse for implementering
- Løsningen skal være kompatibel med B&J's eksisterende produktionsanlæg
- Løsningen skal være kompatibel med professionelle maleres påføringsmetoder
- Løsningen må ikke inkludere brugen af kemikalier med SVHC-egenskaber.

Til teknologier, der vil kunne hindre brugen af fungicider i topcoaten, var der ikke samme krav til en hurtig implementering af løsning, da målet var *proof-of-concept* af teknologi. Kravene var derfor:

- Teknologien skal kunne implementeres i B&J's nuværende topcoat
- Løsningen må ikke inkludere brugen af kemikalier med SVHC-egenskaber.

3.3 Miljø- og sundhedsvurdering

Fungicider, der anvendes i dag, har en række uønskede miljø- og sundhedseffekter. Eksempelvis er propiconazol³ klassificeret som meget giftigt for vandmiljøet og vil få reprotox-klassificering pr. 1. maj 2020⁴, mens IPBC også er klassificeret som giftig hvis inhaleret og kan forårsage skade på de indre organer ved vedvarende eksponering.⁵

En anden bekymring er, at azoler kan være årsagen til resistensudvikling i skimmelsvampen *Aspergillus fumigatus*, som kan give infektioner hos mennesker, der i forvejen er svækkede.⁶ Den molekylære struktur af propiconazol er meget lig de molekylære strukturer af de azoler, der anvendes i sundhedsvæsenet til bekæmpelse af *Aspergillus Fumigatus*, og grundet den store lighed kan propiconazol muligvis medvirke til krydsresistens.

I projektet blev der kun arbejdet med alternativer med en betydelig bedre miljø- og sundhedsprofil.

1. Binder 1 (testet i grunder)
2. Kationisk binder (testet i grunder)
3. Alkyd [710] (testet i grunder)
4. Hals 1 (testet i grunder og som forbehandling før grunder og i topcoat)
5. Siloxanbaserede bindere (testet i grunder og topcoat)

³ <https://echa.europa.eu/da/substance-information/-/substanceinfo/100.056.441>

⁴ <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018R1480&from=EN>

⁵ <https://echa.europa.eu/da/substance-information/-/substanceinfo/100.054.188>

⁶ Meneau *et al.*, Med Mycol. 2005 May;43 Suppl 1:S307-11.

3.4 Teknologivurdering

I nedenstående begrundes kort inklusionen af de enkelte komponenter og systemer, der er arbejdet med i projektet.

Binder 1

Binder 1 er et akrylbindemiddel, som forventes at reagere med lignin i træ og dermed beskytte lignin mod nedbrydning fra radikaler genereret af den ultraviolette del af det naturlige sollys. Reaktionen med lignin kunne muligvis også forhindre mikrobiologisk nedbrydning af træet.

Hals 1

Hals 1 er en radikalopfanger, som forhindrer eventuelle radikaler i at nedbryde lignin i træ, hvilket derefter kan fungere som næringsstof for diverse mikrobiologiske organismer, eksempelvis svampe.

Kationiske bindere

Kvaternære ammoniumsalte, herunder BAC (benzalkonium chlorid) og DDAC (didecyl-dimethylammonium chlorid) er kendt for at have antimikrobiel effekt, men bliver hurtigt udvasket fra træbehandlinger på grund af deres høje vandopløselighed med negative effekter på det omgivende miljø til følge. Stofferne kategoriseres desuden som biocidaktive i PT8. I projektet er der blevet arbejdet med to kationiske bindere, hvoraf den ene har antimikrobiel effekt, mens den anden skulle give malingen dens slidstyrke/vaskbarhed. Den ene er en polymer co-binder med kvarternære ammoniumgrupper og alkylkæder. Dermed er de antimikrobielle ammoniumsalte en del af co-binderen og vil forventeligt ikke blive udvasket i brugsfasen lig BAC og DDAC, da vandopløseligheden er lavere og forbindelsen langt tungere. Producenten af disse producerer ligeledes en kationisk styrenakrylbinder, der kan bruges i kombination med co-binderen.

Efter det praktiske arbejde på projektet var afsluttet trak producenten de kationiske bindere af markedet, da de blev mødt med nye dokumentationskrav.

Alkyd [710]

Alkyden, der indgår i B&J-produktet 710, er en vandopløselig alkyd, som er kendt for sin gode indtrængning i træ. Hvis alkyden trænger tilstrækkeligt ind i træet, vil det forhindre vand i at komme ind i træet, og er der ikke vand tilstede, kan eventuelle svampe ikke gro.

Hydrofobiseringsmidler

Svampe kræver vand for at kunne gro, så ved at forhindre tilstedeværelsen af vand, vil man også kunne forhindre tilstedeværelsen af svampeangreb. Ændringer i vandindholdet i træet får ligeledes træet til at krympe/svulme og skaber dermed bevægelse, der er med til at stresser malingsfilmen, hvilket på sigt kan resultere i revnedannelse. Ved at undgå eller mindske mængden af vand i træet, er det derfor muligt at mindske bevægelser, der nedbryder malingsfilmen, og dermed at beskytte mod biologisk angreb.

Denne beskyttelse mod vand kan opnås ved at bruge hydrofobiseringsmidler. Additiver med hydrofobiserende egenskaber bliver ofte brugt i maling, typisk i form af kortere polymerer, der hurtigt bliver vasket ud, hvormed malingen mister sine hydrofobiserende egenskaber. Den siloxanbaserede binder er et alternativt kommercielt produkt, der skulle være i stand til at bibeholde den hydrofobiserende effekt. Den siloxanbaserede binder er en fleksibel silikoneresin udviklet til at beskytte træ imod vand. Træets vandabsorptionen mindskes betydeligt og bibeholdes ved ældning. Produktet kan i fortyndet form bruges direkte på træet som grunder eller som en del af formuleringen i vandbaserede malinger.

En anden mulighed er en kommercielt tilgængelig siloxanbaseret binder, der bruges til at behandle udendørs træværk og er i stand til at beskytte mod svampeangreb. Denne binder bruges alene og er ikke udviklet til at blive brugt som grunder. Dog er der også foretaget accelererede tests i projektet for denne binder, for at se om det er muligt at opnå en effekt mod svampe fra et hydrofobiserende produkt, der er lavet til at trænge ind i og beskytte træ.

4. Evaluering af væksthæmmende grundere

4.1 Paneltests af individuelle komponenter

På baggrund af indledende forsøg udført i 2015/16, blev det besluttet at teste effekten af Binder 1 med og uden fungicid som imprægneringsgrunder under en række transparente og dækkende produkter. Som alternativ teknologi blev det besluttet at teste Hals 1 (en kraftig radikal opfanger, som skulle forhindre nedbrydningen af lignin i træ) samt et produkt baseret på en vandopløselig alkyd med god indtrængningsevne. To eksisterende PT8-produkter blev inkluderet i forsøgsrækken som referencer.

4.1.1 Forbehandling

Hals 1 blev anvendt til forbehandling, fremstillet i en opløsning på 2 vægt% i vand.

4.1.2 Imprægneringsgrunder

Følgende produkter blev anvendt som imprægneringsgrunder:

- Binder 1
Der blev fremstillet to versioner – en med 7500 ppm IPBC og 2400 ppm propiconazol som fungicid og en version uden fungicid. Påføringsmængde ca. 130 ml/m².
- Vandopløselig alkyd – 710 alkydgrunder
Der blev efterdoseret 7500 ppm IPBC og 2400 ppm propiconazol som fungicid til et eksisterende produkt (710 alkydgrunder) fra B&J baseret på en vandopløselig alkyd. Påføringsmængde ca. 140 ml/m².

4.1.3 Referenceprodukter

Følgende to PT-8-produkter blev anvendt som referenceprodukter:

- B3 130
Godkendt produkt baseret på vandig alkydemulsion med 7500 ppm IPBC og 2400 ppm propiconazol som fungicid. Påføringsmængde ca. 200 ml / m².
- DK1 902
Godkendt produkt baseret på vandig alkydemulsion med 3100 ppm IPBC og 9000 ppm propiconazol som fungicid. Påføringsmængde ca. 80 - 120 ml/m².

4.1.4 Slutbehandling

Følgende produkter blev anvendt som slutbehandling:

- B3 750
Transparent vandig træbeskyttelse baseret på en urethanmodificeret alkydemulsion. Indeholder ca. 3000 ppm IPBC som fungicid og ca. 2 % UV-absorber. Tonet med ca. 0,6 % transparent jernoxidpasta.
- B3 752
Farveløs vandig træolie baseret på en langolie alkydemulsion. Indeholder ca. 4600 ppm IPBC som fungicid og ca. 1 % UV-absorber. Ikke tonet.
- B3 753
Halvdækkende vandig træbeskyttelse baseret på en blanding af en akrylemulsion og en alkydemulsion. Indeholder ca. 1000 ppm IPBC som fungicid og 0,65 % UV-absorber. Tonet med ca. 0,7 % transparent jernoxidpasta.

- B3 755

Dækkende vandig træbeskyttelse baseret på en blanding af en akrylemulsion og en alkyd-modificeret akrylemulsion. Indeholder ca. 2000 ppm IPBC som fungicid og ca. 1100 ppm Terbutryn som algicid.

- DK5 950

Dækkende vandig industriel træbeskyttelse baseret på en akrylemulsion. Indeholder ca. 500 ppm IPBC som fungicid.

4.1.5 Forsøgsmatrice

Nedenfor er forsøgsmatricen illustreret med B3 750 som eksempel.

Top coat								
Forbehandling	750 transparent træbeskyttelse alkyd emulsion							
HALS 1 2 % H ₂ O	X			X	X			
Primer								
Binder 1 + F (med fungicid)		X		X				
Binder 1 uden fungicid			X		X			
B3 130						X		
DK1 902							X	
710 + F (med fungicid)								X
Panel nummer	17-01	17-02	17-03	17-04	17-05	17-06	17-07	17-08

Panel 17-01, 17-02 og 17-03 blev behandlet med henholdsvis Hals 1 2 % i vand, Binder 1 med fungicid og Binder 1 uden fungicid.

Panel 17-04 og 17-05 blev behandlet med Hals 1 2 % i vand og derefter med henholdsvis Binder 1 med fungicid og Binder 1 uden fungicid.

De sidste paneler blev behandlet med henholdsvis B3 130, DK1 902 og 710 alkydgrunder tilsat fungicid.

Alle paneler blev til sidst behandlet med to påføringer af B3 750 inden de blev endetræsforseglet.

Ovenstående matrix er ligeledes blevet benyttet til B3 752, B3 753 og B3 755. For DK5 950 blev Binder 1 med og uden fungicid testet mod DK1 902 som reference.

4.1.6 Resultater B3 750

Start på eksponering 27-06-2017



Hals 1 Binder 1+F Binder 1 Hals 1 Hals 1 B3 130 DK1 902 710+F
Binder 1+F Binder 1

Efter 202 dage 15-01-2018



Begyndende
vækst af blå-
skimmel

Hals 1 Binder 1+F Binder 1 Hals 1 Hals 1 B3 130 DK1 902 710+F
Binder 1+F Binder 1

Efter 342 dage 04-06-2018



Revnedan-
nelse i træet

Revnedan-
nelse i træet

Hals 1 Binder 1+F Binder 1 Hals 1 Hals 1 B3 130 DK1 902 710+F
Binder 1+F Binder 1

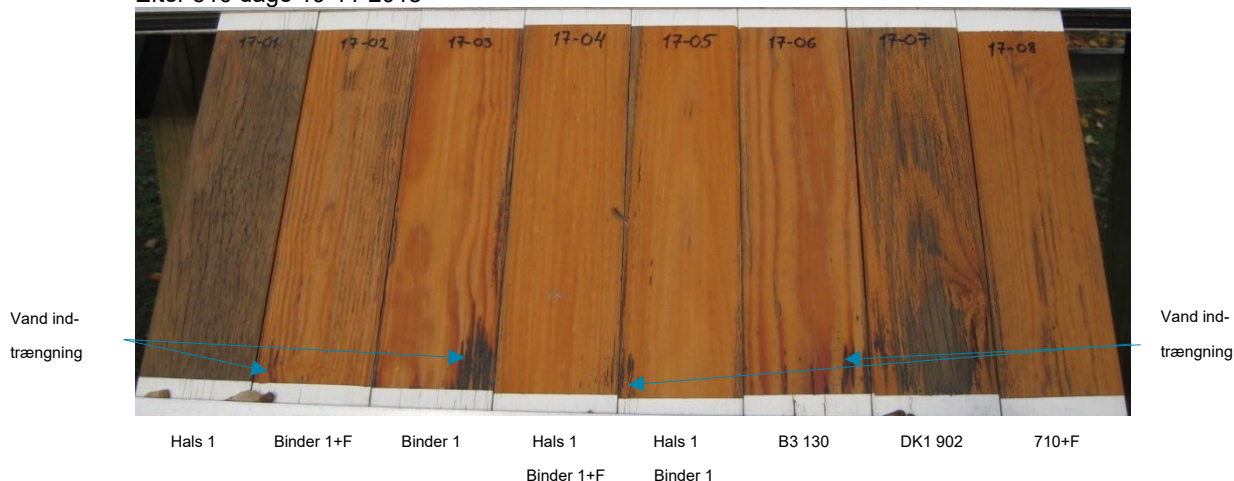
Start på eksponering 27-06-2017



Efter 416 dage 17-08-2018



Efter 510 dage 19-11-2018



Hals 1 alene giver den dårligste beskyttelse af træet, da der vokser blåsplint allerede efter 202 dage, og efter 416 dage er der kommet endnu mere skimmelvækst på panelet på trods af, at sommeren har været exceptionelt varm og tør. Efter 510 dage er hele panelet begroet – sandsynligvis på grund af den nedbør, der er faldet i mellemtiden.

Referencen 902 er næst dårligst og er næsten lige så overbegroet som Hals 1 efter 510 dage. De andre paneler behandlet med Binder 1 kombineret med og uden fungicid og med Hals 1 som forbehandling ser ud til at give træet den samme beskyttelse som referencen 130, undtagen der, hvor der ser ud til, at der trænger vand ind i endetræet.

Panelet behandlet med 710 og fungicid er også på niveau med referencen 130.

4.1.7 Resultater B3 752

Start på eksponering 27-06-2017



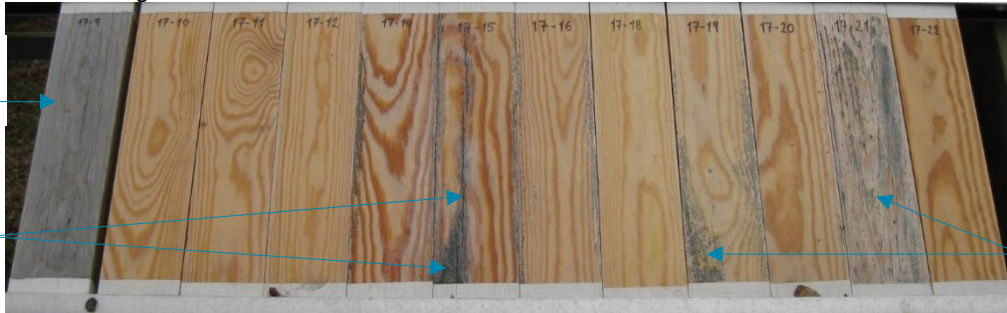
Hals 1 ← Binder 1+F → ← Binder 1 → Hals 1 Hals 1 B3 130 DK1 902 710+F
Binder 1+F Binder 1

Efter 202 dage 15-01-2018

Behandling nedbrudt

Revne dannelse i træet - vandindtrængning

Blåskimmelvækst



Hals 1 ← Binder 1+F → ← Binder 1 → Hals 1 Hals 1 B3 130 DK1 902 710+F
Binder 1+F Binder 1

Efter 342 dage 04-06-2018



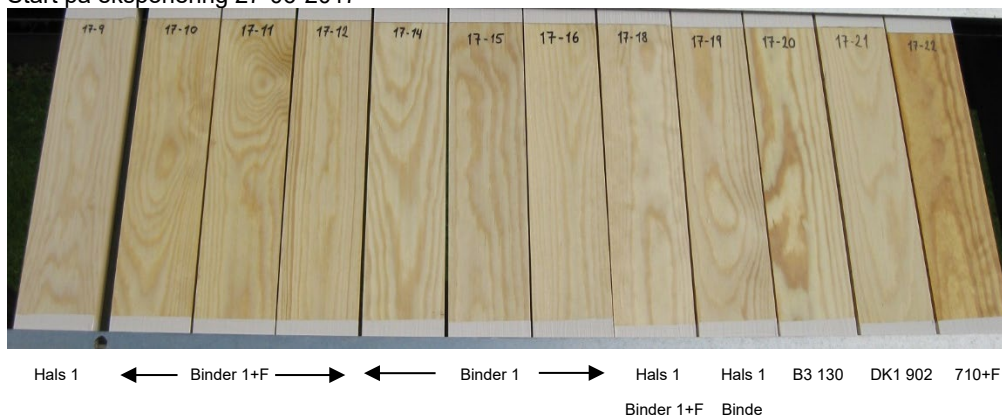
Hals 1 ← Binder 1+F → ← Binder 1 → Hals 1 Hals 1 B3 130 DK1 902 710+F
Binder 1+F Binder 1

Efter 416 dage 17-08-2018

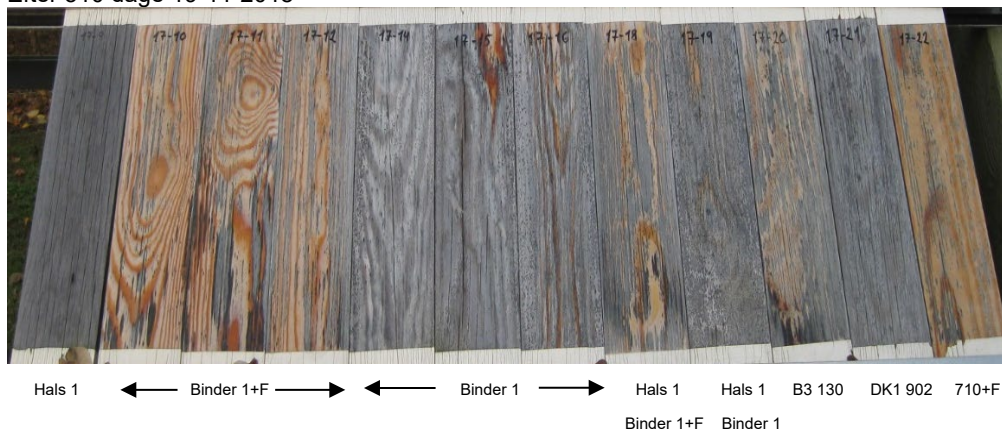


Hals 1 ← Binder 1+F → ← Binder 1 → Hals 1 Hals 1 B3 130 DK1 902 710+F
Binder 1+F Binder 1

Start på eksponering 27-06-2017



Efter 510 dage 19-11-2018



Hals 1 har ikke den store effekt, da panelet allerede efter 202 dage er helt gråt. Hals 1 er stadig lige så nedbrudt efter 416 og 510 dage som efter 202 dage.

Binder 1 med fungicid ser stadig fin ud efter 416 dage, mens Binder 1 uden fungicid er blevet lidt mere grå på to af panelerne og en stor del af det tredje panel. Efter 510 dage, hvor der er kommet fugt til er nedbrydningen accelereret, og alle paneler med Binder 1 uden fungicid, er nedbrudte. Panelerne med Binder 1 og fungicid ser bedre ud end referencen 130.

Panelet med Hals 1 og Binder 1 med fungicid ser fint ud efter 416 dage.

Panelet med Hals 1 og Binder 1 uden fungicid ser bedre ud end de tre paneler udelukkende med Binder 1 uden fungicid som imprægnering. Efter 510 dage er de alle nedbrudte.

Referencen 130 ser stadig fin ud efter 416 dage, men er meget nedbrudt efter 510 dage. Referencen 902 er allerede efter 202 dage har store problemer med nedbrydning af træet, der er gråt og med blåsplint.

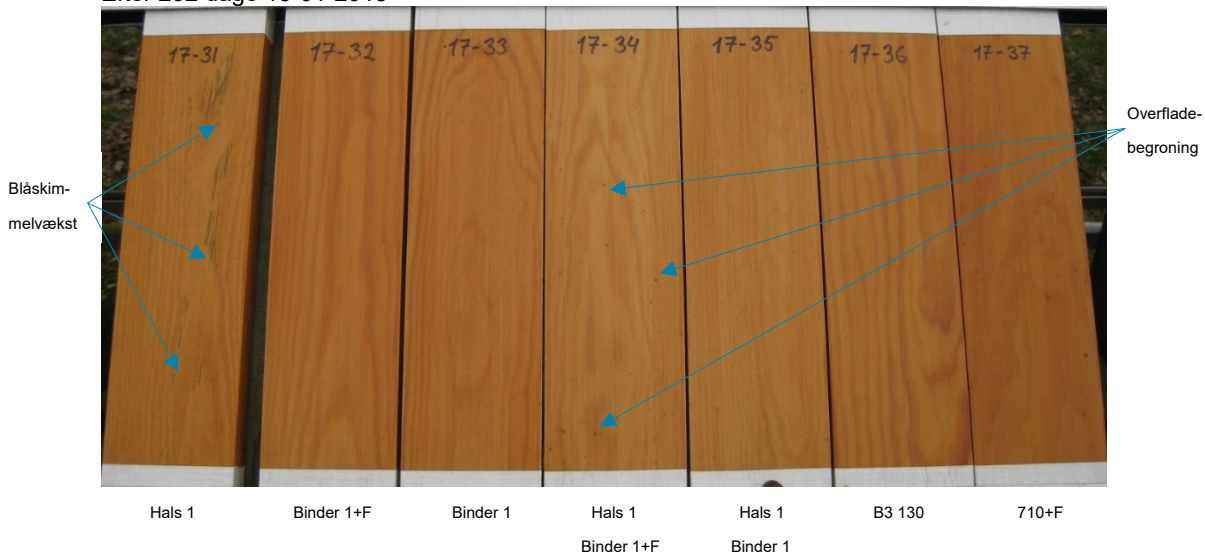
710 alkydgrunder med fungicid ser stadig fin ud efter 416 dage og er på niveau med Binder 1 med fungicid efter 510 dage.

4.1.8 Resultater B3 753

Start på eksponering 27-06-2017



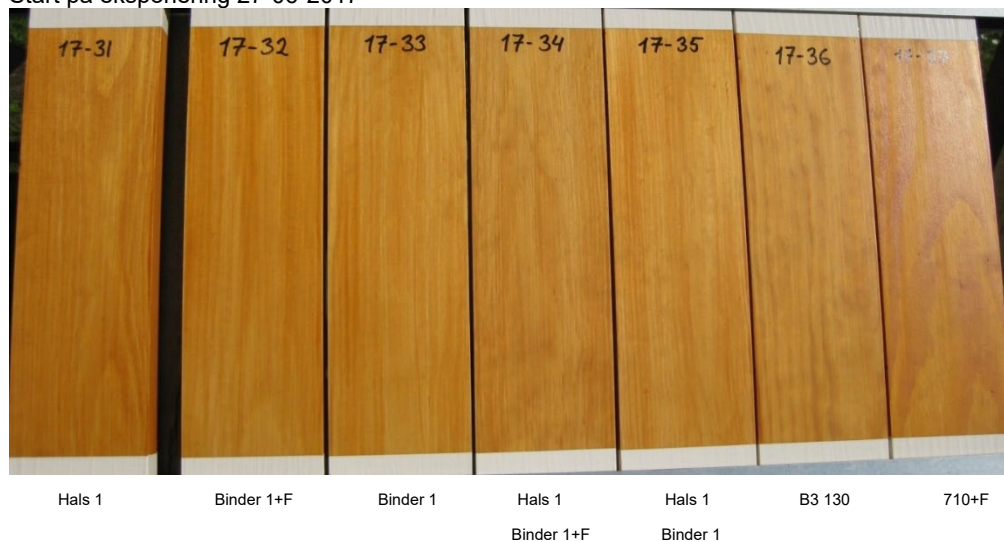
Efter 202 dage 15-01-2018



Efter 342 dage 04-06-2018



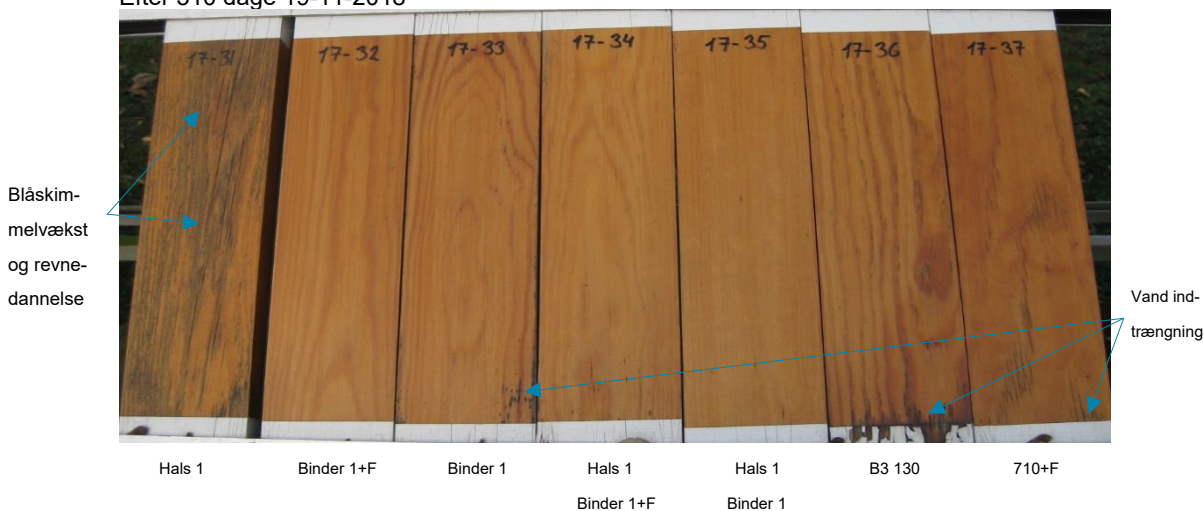
Start på eksponering 27-06-2017



Efter 416 dage 17-08-2018



Efter 510 dage 19-11-2018

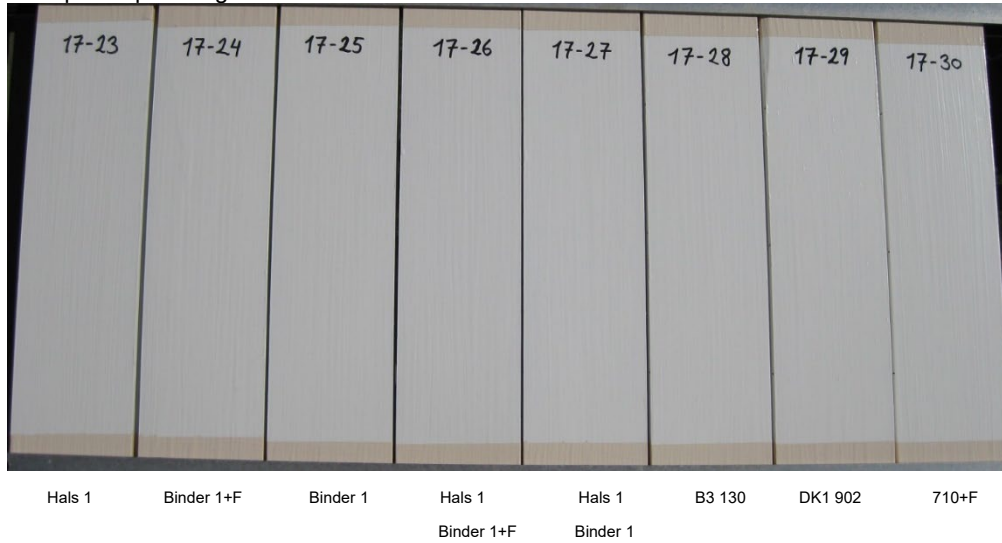


Hals 1 giver igen en dårlig beskyttelse af træet, da der vokser blåskimmelsvampe i træet allerede efter 202 dage. Efter 342/416 dage er der også opstået revner i træet, og efter 510 dage er der kraftig svampevækst på næsten hele panelet.

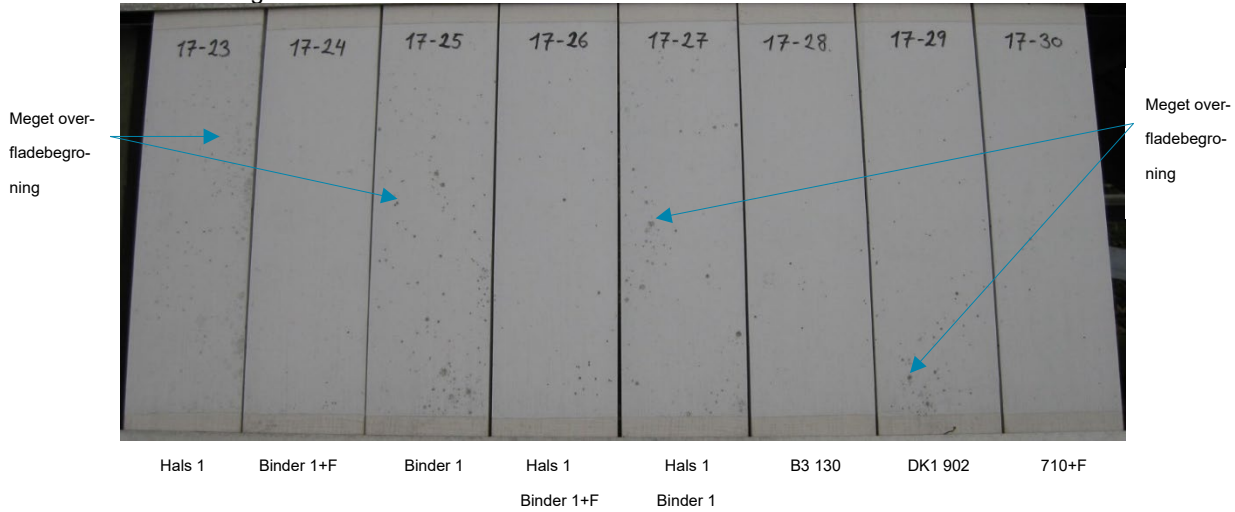
De andre paneler ser stadig fine ud bortset fra de steder, hvor der ser ud til at trænge vand ind i endetræet.

4.1.9 Resultater B3 755

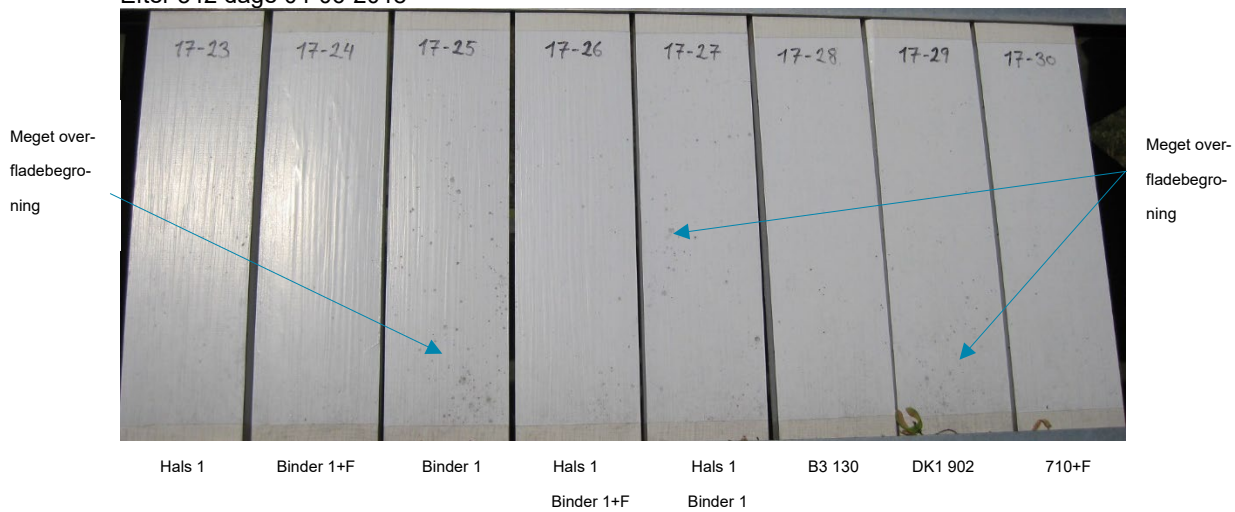
Start på eksponering 27-06-2017



Efter 202 dage 15-01-2018



Efter 342 dage 04-06-2018



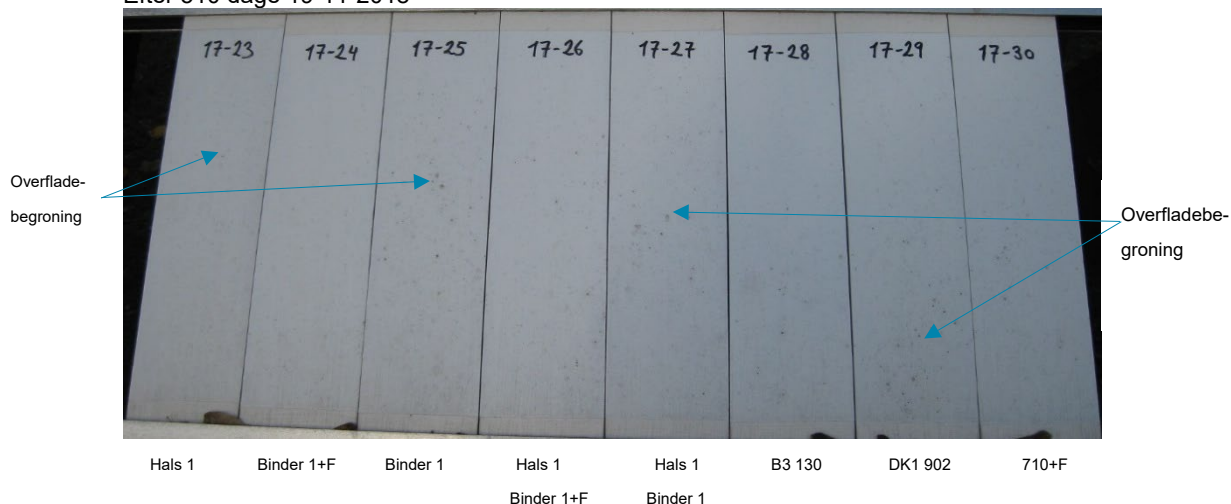
Start på eksponering 27-06-2017



Efter 416 dage 17-08-2018



Efter 510 dage 19-11-2018



Alle paneler, der er behandlet med Hals 1 og Binder 1 uden fungicid, har overfladebegroning efter 202 dage og efter 342 dage.

Panelerne behandlet med Binder 1 og fungicid har meget lidt overfladebegroning.

Det samme er tilfældet for referencen 130 og alkydgrunder 710 med fungicid.

Referencen 902 har tydelig overfladebegroning.

Generelt er der ikke sket yderligere vækst fra de 202 dage til de 342 dage, hvilket skyldes den lave mængde nedbør i perioden.

Alle paneler har samme grad af overfladebegroning efter 416 dage som efter 342 dage. Faktisk er der lidt mindre begroning på alle panelerne, hvilket kan skyldes, at kolonierne er blevet "brændt" af som følge af den meget varme sommer. Det er dog stadig de samme paneler, der har problemer med begroning.

Efter 510 dage begynder der at komme flere kolonier med svampe på de paneler, der er behandlet med Binder 1/Hals 1 uden fungicid og på referencen DK1 902.

4.1.10 Resultater DK5 950

Start på eksponering 27-06-2017

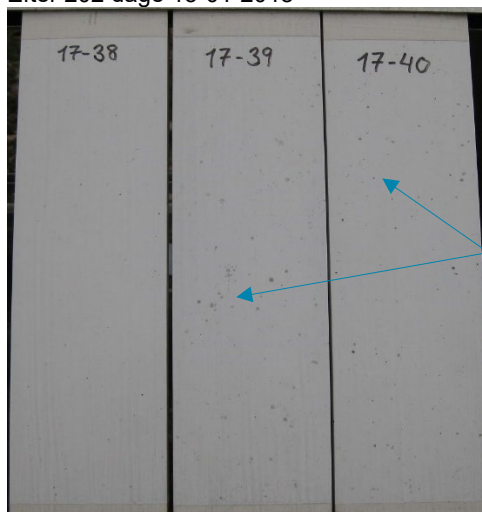


Binder 1+F

Binder 1

DK1 902

Efter 202 dage 15-01-2018



Overfladebe-
gning

Binder 1+F

Binder 1

DK1 902

Efter 342 dage 04-06-2018



Binder 1+F

Binder 1

DK1 902

Start på eksponering 27-06-2017



Binder 1+F

Binder 1

DK1 902

Efter 416 dage 17-08-2018



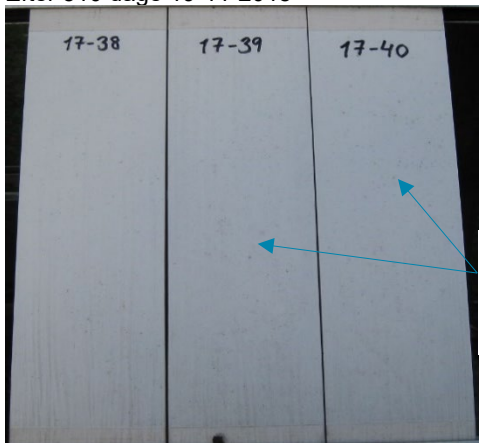
Lidt overflade-
begroning

Binder 1+F

Binder 1

DK1 902

Efter 510 dage 19-11-2018



Lidt overflade-
begroning

Binder 1+F

Binder 1

DK1 902

Panelet med Binder 1 og fungicid har ingen overfladebegroning efter 202 dage og kun meget lidt efter 342/416 og 510 dage.

Panelerne med Binder 1 uden fungicid og referencen DK1 902 har begge overfladebegroning efter 202 dage og lidt efter 342/416 og 510 dage.

4.1.11 Konklusion på paneltests

Binder 1 uden fungicid har en beskyttende effekt, når den anvendes som imprægnering under de transparente produkter. Hypotesen er, at den kan stabilisere træets lignin. Desværre beskytter den ikke træet mod svampeangreb, hvis der kommer vand ind i træet.

Binder 1 med fungicid er mindst lige så god som det eksisterende PT 8-produkt B3 130 og er betydeligt bedre end det andet PT 8-produkt DK1 902, som ikke har den ønskede effekt. Interessant nok kan man se en effekt på de dækkende produkter med hensyn til overfladebegroning i de tilfælde, hvor der er anvendt fungicid i imprægneringsgrunderen.

710 Alkydgrunder med fungicid har samme gode beskyttelse som det eksisterende PT 8-produkt B3 130 og i visse tilfælde bedre.

Hals 1 har ikke nogen positiv effekt mod svampeangreb og beskytter heller ikke træets lignin mod nedbrydning.

4.2 Accelererede tests af individuelle komponenter

Da malinger gerne har flere års levetid udendørs, kan det være en stor fordel at lave accelererede tests i laboratoriet. Dette er især en fordel i forbindelse med screening af enkelte komponenters effekt. De accelererede tests gør det samtidigt muligt at screene mere specifikt i forhold til, om en specifik komponent har effekt mod overfladebegroning og vandoptag.

4.2.1 Modificeret BS 3900-test af hydrofobiseringsmidler og Binder 1

For at teste effekten af Binder 1 sammen med et hydrofobiserende middel mod overfladebegroning blev der opstillet seks systembehandlinger, hvert med tre gentagelser. Alle træemner blev først behandlet med Binder 1, herefter en af de siloxanbaserede bindere og til slut en biocidfri hvid topcoat. Referencen blev udelukkende behandlet med en biocidfri hvid topcoat.

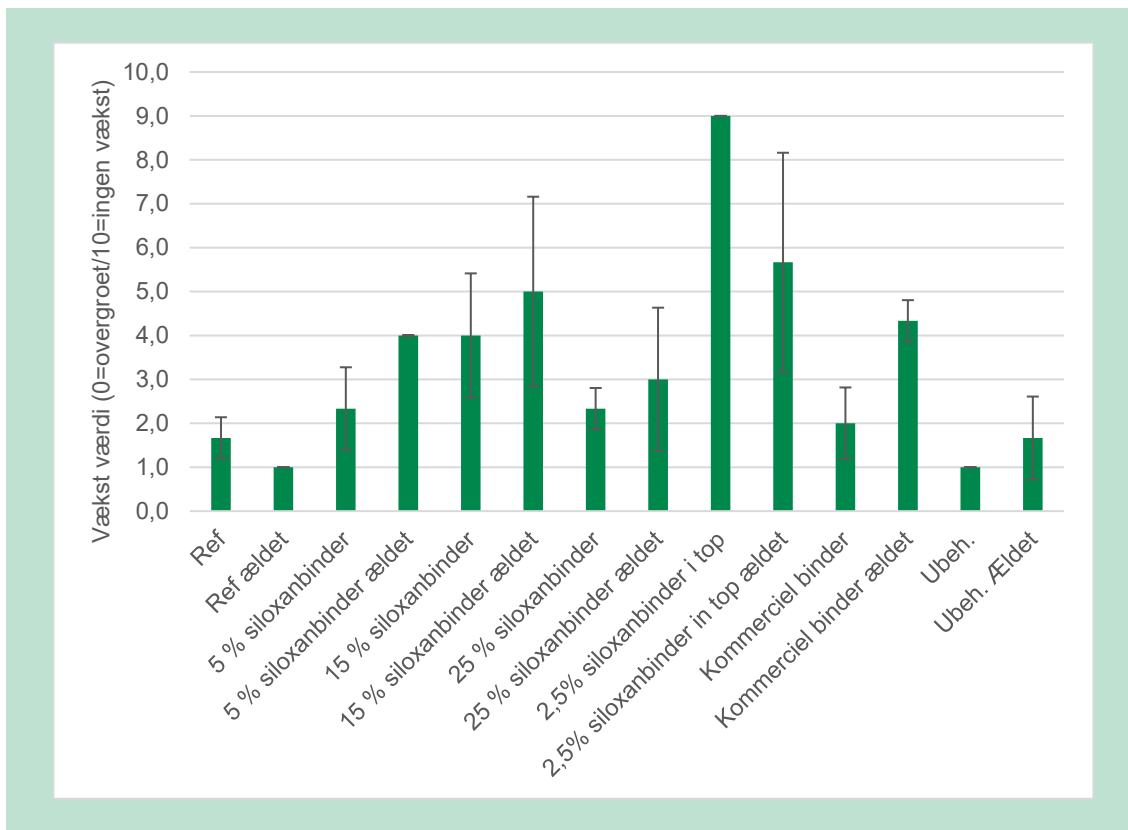
De behandlede træemner var af skovfyr, splintved. Emnerne blev behandlet på forsiden og på siderne, mens bagsiden var ubehandlet. Endetræet blev forsejlet med en vandtæt maling. Efter malerbehandling blev træemnerne opbevaret i klimakammer (65 % luftfugtighed, 25 °C) i minimum en uge før eksponering for svampe.

TABEL 1. Oversigt over prøvernes behandling.

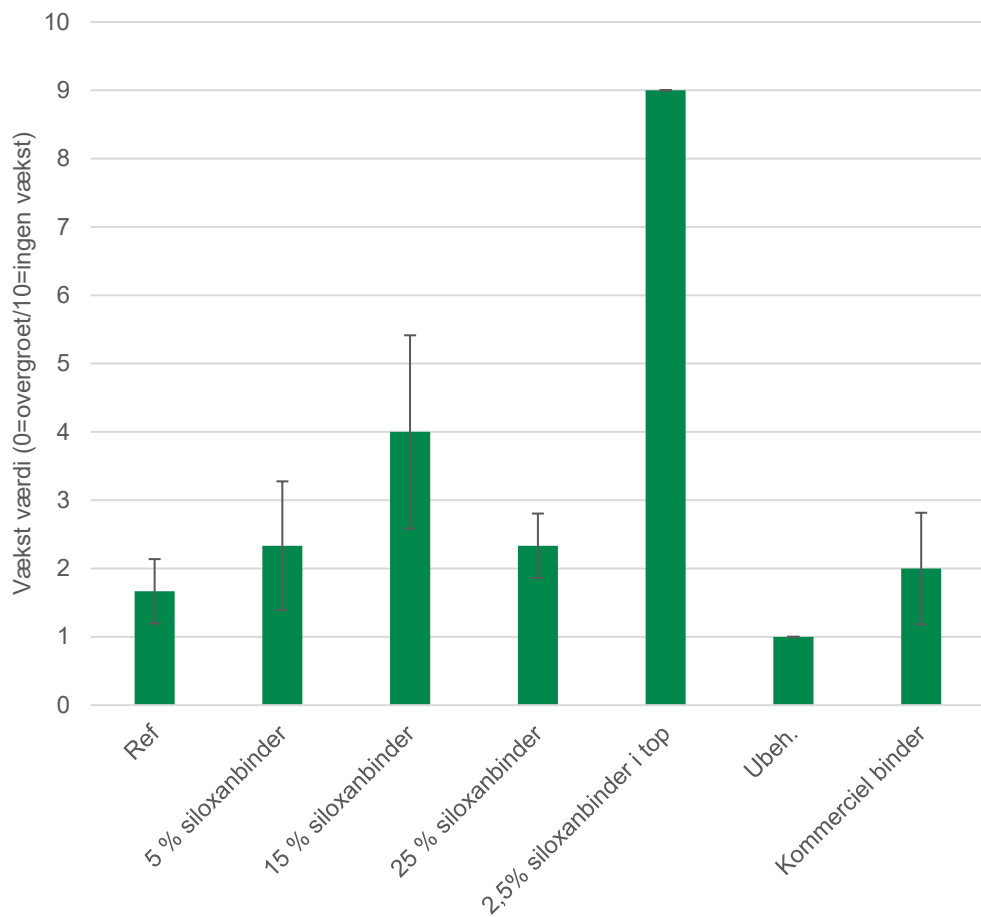
Prøve	Systembehandling		
1			Topcoat
2	Binder 1	siloxanbinder, 5 % i vand	Topcoat
3	Binder 1	siloxanbinder, 15% i vand	Topcoat
4	Binder 1	Siloxanbinder, 25% i vand	Topcoat
5	Binder 1		Siloxanbinder, 2,5% i vand i topcoat
6	Binder 1	Kommercielt tilgængelig siloxanbaseret binder	Topcoat

Halvdelen af de behandlede emner blev ældet i QUV før eksponering i skimmelkammeret. Overfladebegroningen blev fulgt løbende og testen afsluttet efter 4 uger. I Figur 1 ses alle data samlet, mens evalueringerne er opdelt afhængig af ældning i Figur 2 og 3, hvilket kan give et bedre overblik over tendenserne. Afvigelse efter ældning er større end uden ældning, hvilket er forventeligt.

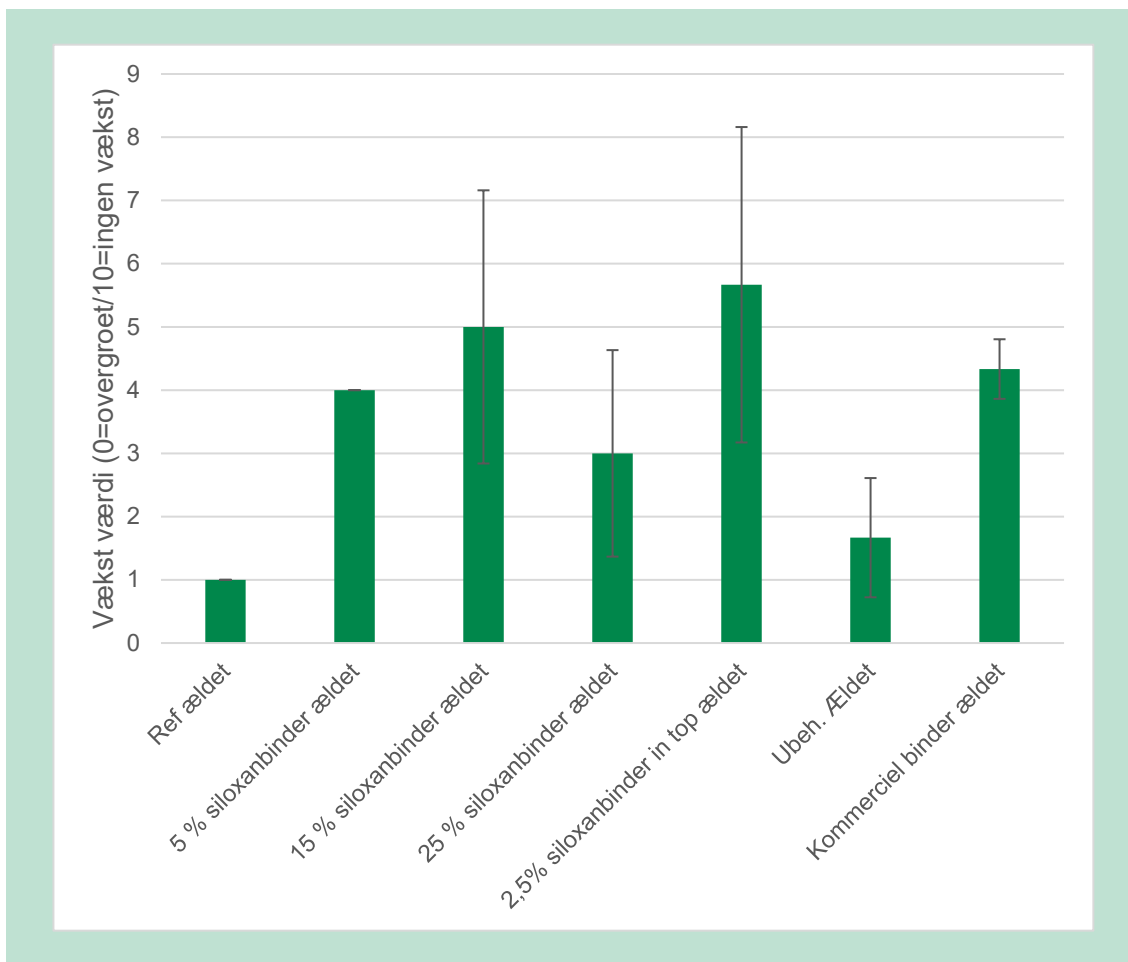
Det ses, at den største effekt opnås ved brug af 2,5 % siloxanbaseret binder i topcoaten. Det ses ligeledes, at 15 % siloxanbaseret binder i grunderen har den største effekt. Effekten af 2,5 % siloxanbaseret binder i topcoaten var bedre end ventet, og dette var et meget positivt resultat.



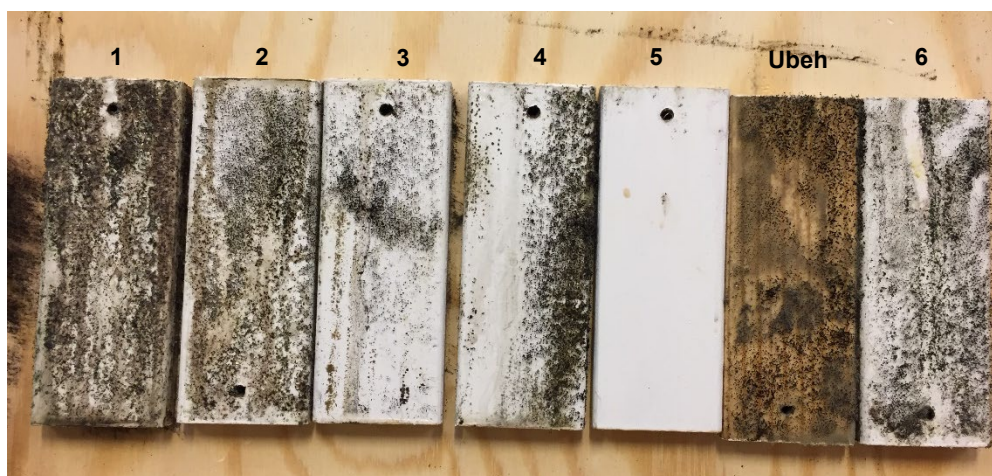
FIGUR 1. Evaluering af overfladeskimmel på træpanel eksponeret i skimmelkammer (efter fire uger). Evalueret efter ASTM D3274-09 af træemner behandlet med siloxanbindere.



FIGUR 2. Evaluering af overfladeskimmel på ikke-ældet træpanel eksponeret i skimmelkammer (efter fire uger). Evalueret efter ASTM D3274-09 af ikke-ældede træemner behandlet med siloxanbindere.



FIGUR 3. Evaluering af overfladeskimmel på ældet træpanel eksponeret i skimmelkammer (efter fire uger). Evalueret efter ASTM D3274-09 af ældede træemner behandlet med siloxanbindere.



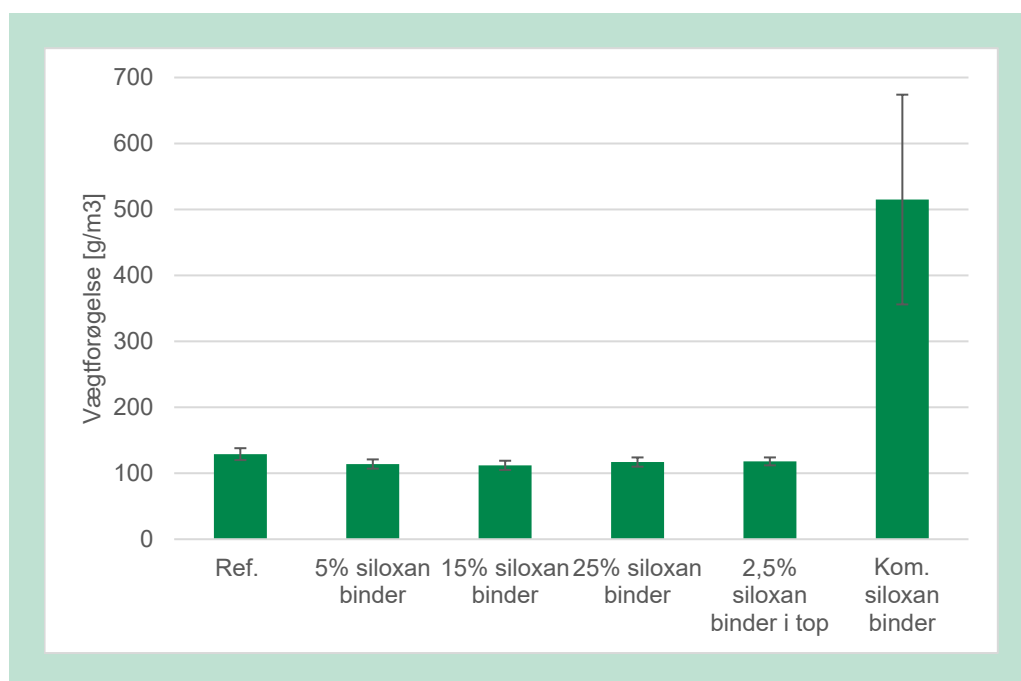
Billede 1: Ikke-ældede BS 3900-træemner efter fire ugers eksponering.

Vandabsorptionen blev undersøgt ved hjælp af en svagt modificeret EN 927-5 test. Der blev ikke observeret nogen reduktion i vandoptaget, hverken ved brug af siloxanbaseret binder som grunder eller i topcoaten, se figur 4. Dette var imod forventningen, men kan skyldes tilstedeværelsen af emulgatorer, der ikke bliver vasket tilstrækkeligt ud under de forberedende pre-

dyp, der er en del af EN 927-5. EN 927-5 er en anerkendt og meget velkendt standard, men for dette system vil det formentligt være mere relevant at modificere testen yderligere og foretage en ældning af filmen inden neddykning i vand. Effekten på vandabsorptionen ved brug af den siloxanbaserede binder vil derfor skulle undersøges nærmere for at kunne give en relevant vurdering af systemet.

Den kommercielle siloxanbaserede binders hydrofobe egenskaber har stor betydning for vedhæftningen af topcoaten, hvilket var tydeligt under testen. Der blev dannet store blærer, hvor topcoaten slap substratet, hvilket kan ses i figur 4. Dette resulterede i en meget høj vandabsorption, se Billede 2.

Ved brug af 25 % siloxanbaseret binder som grunder opstod også blæredannelse på tre af emnerne, og to emner afveg med en høj vandabsorption, se Billede 3. Da blæredannelsen ikke blev observeret generelt, er det afbillede data i figur 4 renset for disse to vandoptag. Det er dog meget væsentligt at tage højde for denne fejl i systemet.



FIGUR 4. Vandabsorption målt ved hjælp af vægtforøgelse efter en modificeret EN 927-5.



Billede 2: Blæredannelse efter EN 927-5-test ved brug af den kommercielle siloxanbaserede binder som grunder.



Billede 3: Blæredannelse efter EN 927-5 test ved brug af 25 % siloxanbaseret binder som grunder.

4.2.2 EN152 af Hals 1 og Binder 1

Hals 1 og Binder 1 blev testet for effekt mod blåsplintssvamp, og effekten evalueret i forhold til overfladens udseende og hæmningszone iht. EN 152. Ingen af stofferne var i stand til alene at skabe en hæmningszone ned i træet eller forhindre synlig vækst på overfladen.

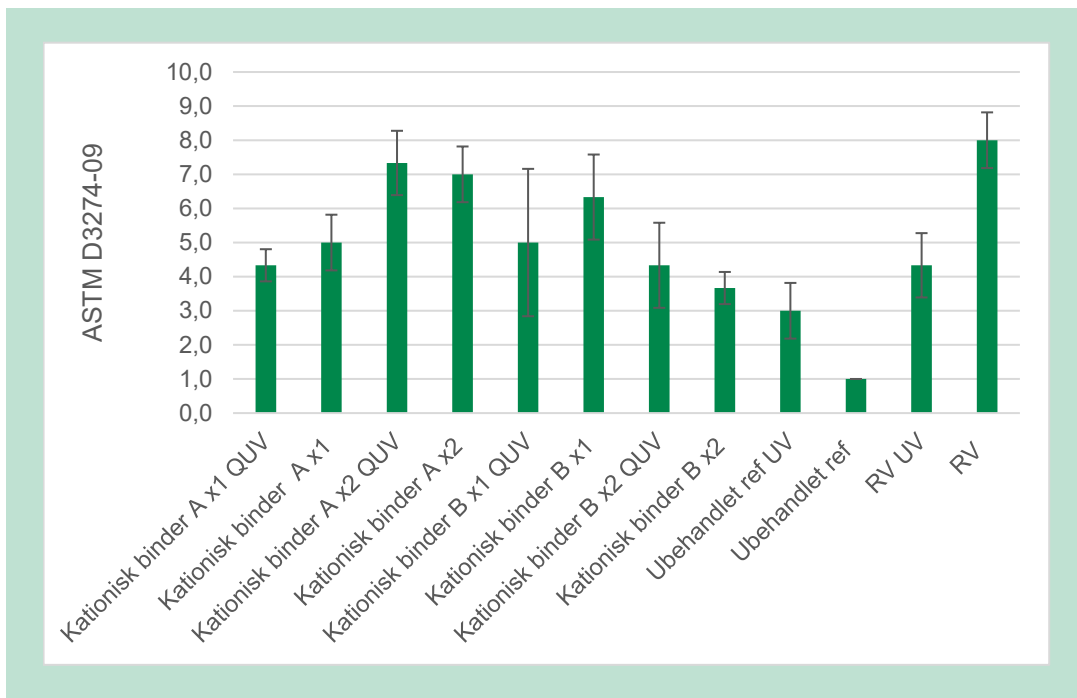
4.2.3 Modifieret BS 3900- og EN 152-tests af kationisk binder

Kationisk binder A og B blev testet ved hjælp af en modifieret BS 3900- og en EN 152-test for deres effekt mod hhv. overfladebegroning og blåsplintssvampe.

Hvert produkt blev påført 12 træemner i hhv. et og to lag med en EN 152 standardtop, hvorefter træemnerne blev endetræsforseglet med en vandtæt maling. Halvdelen af emnerne blev ældet i QUV før eksponering og stabiliseret i klimakammer (65 % luftfugtighed, 25 °C) i minimum en uge før eksponering i svampekammeret. Seks emner blev brugt i BS 3900-testen, og de andre seks emner blev brugt til EN 152.

Til BS 3900-testen blev evalueret i forhold til to referencer hhv. ubehandlede træemner og et standardprodukt med kendt effekt (RV), se Figur 5. Overfladebegroningen blev fulgt løbende og stoppet efter 10 uger, hvor alle ubehandlede træemner uden UV-eksponering blev evalueret med karakteren 1.

Både den kationiske binder A og B viste lovende antimikrobiel effekt. Testemnerne blev behandlet både én (x1) og to gange (x2), hvoraf to lag (100 g/m²) af den kationiske binder A viste de bedste resultater. UV-eksponeringen (QUV) viste, som forventet, en smule reduktion i den antimikrobielle effekt, men dog stadig en signifikant hæmning ift. relevante referencer.



FIGUR 5. BS3900-evaluering af træmner behandlet med den kationiske binder. "x1" og "x2" angiver om testemnet er blevet behandlet med ét eller to lag af den kationiske binder. "QUV" angiver om testemnet med den kationiske binder er blevet pre-eksponeret med UV-belysning.

Der var i testen en større usikkerhed på evalueringerne end normalt, hvilket også giver en usikkerhed i sammenligningen af resultaterne. Denne ekstra usikkerhed skyldes en stor forskel på effekten i høstved og vårved, som set ses på billede 4. Den kationiske binder er en polymer og dermed et forholdsvis stort molekyle, som derfor har svært ved at trænge ind i høstvedet med mindre porer, hvorfor effekten af binderen bliver mindre.



Billede 4: Træmne behandlet med den kationiske binder A efter modificeret BS 3900-test

Ved EN 152-test viste både den kationiske binder A og B en effekt; kationisk binder A viste bedst effekt. Ingen af stofferne var dog i stand til at bestå testen. Testen viste tydeligt, at den kationiske binder ikke er i stand til at trække jævnt ind i træet, da hæmningen langt primært

blev observeret i vårvedet. En kationisk binder er en polymer og er dermed i stand til at trække ind i den løsere struktur i vårvedet, men ikke i høstvedet, se Billede 5.



Billede 5: EN 152 af den kationiske binder viser tydeligt et zebamønster med hæmning i vårvedet.

4.3 Effekt af væksthæmmende grundere

Den kationiske binder blev forsøgt brugt som væksthæmmende grunder. Ud fra EN 152- og BS3900-tests var det muligt at se en effekt både i forhold til blåsplintssvampe og overfladebegroning, men effekten var primært i vårvedet, og effekten var derfor generelt over hele træet ikke stor nok. Derudover vil anvendelsen af en kationisk binder kræve ændringer i produktionen hos B&J, hvor der i dag kun arbejdes med anioniske malinger.

EN 152-test af Hals 1 og Binder 1 viste ikke nogen effekt, men på baggrund af paneltestene udført hos B&J, blev der arbejdet videre med en kombination af Binder 1 og hydrofobiserende midler. Her viste Binder 1 i kombination med den siloxanbaserede binder i topcoaten en overraskende god effekt mod overfladebegroning. Disse resultater danner grobund for videre udvikling af en optimeret formulering med anvendelse af en kombination af Binder 1 og den siloxanbaserede binder.

5. Kombination af flere komponenter

5.1 Blanding af Binder 1 og 710

På baggrund af de opnåede eksponeringsresultater med Binder 1 og 710 blev en ny serie påbegyndt med blanding af Binder 1 og 710 i forskellige forhold for at se, om der kan opnås synergieffekt ved at kombinere de to teknologier. For at opnå hurtige resultater blev det valgt at benytte 752-træolien som topcoat. Forsøgsplanen ses herunder og eksponeringsrækken ses af billede 6. Eksponeringsforsøgene vil blive fulgt løbende hos Beck & Jørgensen i løbet af 2019 lig forsøgene gennemgået i kap 7.

Forsøgsplan		Råvare		Top coat						
Primer	Vægt % forhold tørstof		752 træ olie alkyd emulsion							
	710	Binder 1								
710 (uden fungicid)	100	0	X							
710/Binder 1 (uden fungicid)	59	41		X						
710/Binder 1 (uden fungicid)	83	17			X					
710/Binder 1 (uden fungicid)	14	86				X				
710/Binder 1 (uden fungicid)	32	68					X			
710 + F (med fungicid)	100	0						X		
Ingen primer	0	0							X	X

Panel nummer	2018-10	2018-11	2018-12	2018-13	2018-14	2018-15	2018-16	2018-17	2018-18
--------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------



Billede 6: Eksponeringsrækken for blanding af Binder 1 og 710 med påbegyndt eksponering 6-8-2018, 45 ° syd.

5.2 Test af siloxanbaseret binder i topcoat

Da der blev opnåede meget positive resultater i BS 3900-test med siloxanbaseret binder, blev det besluttet at teste denne mod en række standardfungicider i 950-topcoaten, da denne i de udendørs eksponeringsforsøg viste store tegn på problemer med overfladebegroning. Forskellige leverandører blev derfor kontaktet, og deres bedste forslag bliver testet sammen med den siloxanbaserede binder og sammenlignet med den nuværende standard.

Eksponeringen bliver både mod syd og mod nord for at vurdere både overfladebegroning og algevækst. Forsøgsplanen ses herunder og eksponeringsrækkerne ses i billede 7. Eksponeringsforsøgene vil blive fulgt løbende i 2019.

Kode	Aktive	Lav tilsætning vægt %	Top coat								
			DK-5 951								
75103	IPBC	0,00	X								
75710	IPBC Terbutryn	1,00		X							
LP2017-47	Fungicid 1	1,00			X						
LP2017-15	Fungicid 2 IPBC	0,45				X					
LP2018-32	Fungicid 3	1,00					X				
LP2018-37	IPBC	0,70						X			
LP2018-36	Terbutryn	0,40							X		
LP2018-30	Silicone resin	1,00								X	

Panel nummer	2018-29	2018-31	2018-33	2018-35	2018-37	2018-59	2018-39
--------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

Kode	Aktive	Høj tilsætning vægt %	Top coat								
			DK-5 951								
75103	IPBC	0,15	X								
75710	IPBC Terbutryn	1,44		X							
LP2017-47	Fungicid 1	2,00			X						
LP2017-15	Fungicid 2 IPBC	0,60				X					
LP2018-32	Fungicid 3	1,50					X				
LP2018-37	IPBC	1,01						X			
LP2018-36	Terbutryn	0,58							X		
LP2018-30	Silicone resin	2,50								X	

Panel nummer	2018-30	2018-32	2018-34	2018-36	2018-38	2018-60	2018-40
--------------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

Standard tilsætning





Billede 7: Eksponeringsrækker for siloxanbaseret binder i topcoat. Syd: 45°; nord: 90°.

a) Start på eksponering 20-7-2018 syd, b) Start på eksponering 20-10-2018 syd, c) Start på eksponering 20-7-2018 nord, d) Start på eksponering 20-10-2018 nord.

6. Karakterisering af indtrængningsevne

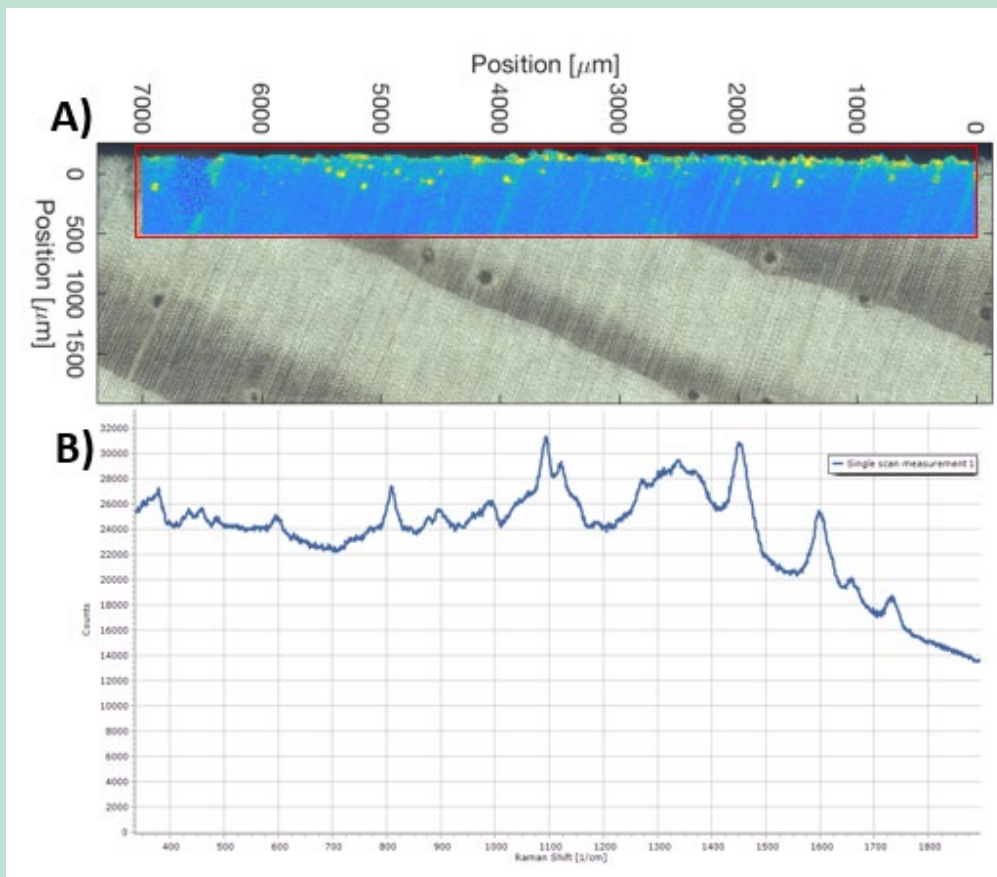
6.1 Bestemmelse af indtrængning vha. Ramanspektroskopi og lysmikroskopi

Da der er sammenhæng mellem ydeevne og indtrængningsdybden af en grunder i træoverfladen, blev der i projektet udviklet to metoder til at måle indtrængningsevnen. Den første metode er baseret på Ramanspektroskopi, mens den anden metode er baseret på lysmikroskopi.

6.1.1 Ramanspektroskopi

Et grundersystem blev påført på standardiserede fyrtræspaneler, der blev skåret over, slebet ned og lysmikroskopibilleder af tværsnit blev taget, se FIGUR 6A. På billedet ses hhv. vårvæd og høstvæd tydeligt, og vinkelret på træårene ses marvstråler i træet. Et givent område udvælges, hvor det ønskes, at der optages Ramanspektre (området afgrænset af den røde firkant). Et eksempel på et Ramanspektrum er vist i FIGUR 6B. Inden for det udvalgte område optages Ramanspektre med en rumlig opløsning på ca. 5 mikrometer, svarende til >100.000 spektre for det valgte område, hvilket der i alt tager ca. 12 timer at optage. Hvert spektrum sammenholdes med et referencespektrum af grundersystemet, der er blevet påført. Hvis der er høj koncentration af signalet fra referencespektret i et spektrum fra et givent punkt, er dette afbilledet med en gul farve i FIGUR 6A. Modsat, hvis signalet fra referencespektret ikke ses, er dette angivet med en blå farve. Således er fordelingen af grundersystemet afbilledet i FIGUR 6A.

Denne metode udmærker sig ved, at indtrængningsevnen bestemmes baseret på kemiske spektre, hvilket giver stor sikkerhed om resultaterne. Endvidere kan indtrængningen af flere komponenter undersøges samtidigt, da hver kemisk forbindelse har et unikt spektrum; et såkaldt 'fingeraftryk'. Dog indebærer metoden tidskrævende databehandling og adgang til et *state-of-the-art* Ramanspektrometer.

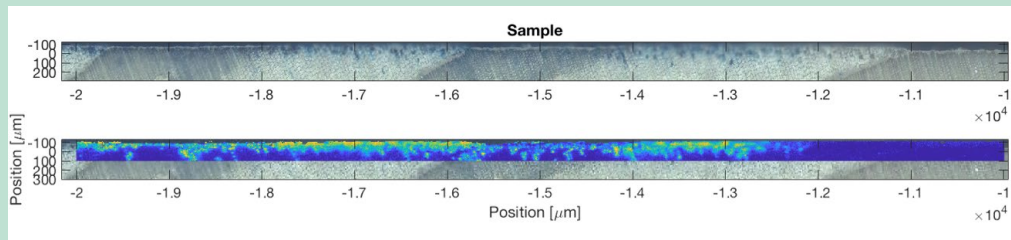


FIGUR 6. A) Mikroskopibillede af tværsnit af træ. Inden for området afgrænset af den røde firkant er der optaget >100.00 Raman-spektre, der er sammenholdt med et referencespektrum af grundersystemet, der er blevet undersøgt. Gul farve afspejler høj koncentration af grundersystemet, mens blå farve afspejler, at grundersystemet ikke er til stede. **B)** Et eksempel på et enkelt Ramanspektrum.

6.1.2 Lysmikroskopi

En alternativ og mere simpel metode at bestemme indtrængningen på blev også udviklet baseret på lysmikroskopi. Til et grundersystem blev der tilsat 5 % blå farvestof (Dorazol Turquoise R liq), som efterfølgende blev påført på standardiserede fyrtræspaneler. Paneler blev skåret over, slebet ned og tværsnit blev undersøgt vha. lysmikroskopi, se FIGUR 7. På billedet (FIGUR 7 øverst) ses det, hvor dybt det blå farvestof er trukket ned, og hvordan det fordeler sig. Antages det at grundersystemer trækker ned på samme måde som det blå farvestof, kan metoden anvendes til at bestemme indtrængningen af grundersystemet. Til at verificere denne antagelse, blev der målt Ramanspektroskopi på samme prøve, og signalet fra grundersystemet ses i FIGUR 7 nederst. Det ses, at der overordnet set er en god overensstemmelse mellem fordelingen af det blå farvestof og signalet fra grundersystemet.

Denne metode udmærker sig ved at være hurtigere end metoden baseret på Ramanspektroskopi, og metoden kræver ikke mere avanceret udstyr end et godt mikroskop. Dog er metoden mindre nøjagtig og beror på antagelsen om, at det blå farvestof og grundersystemer har ca. samme indtrængningsevne.

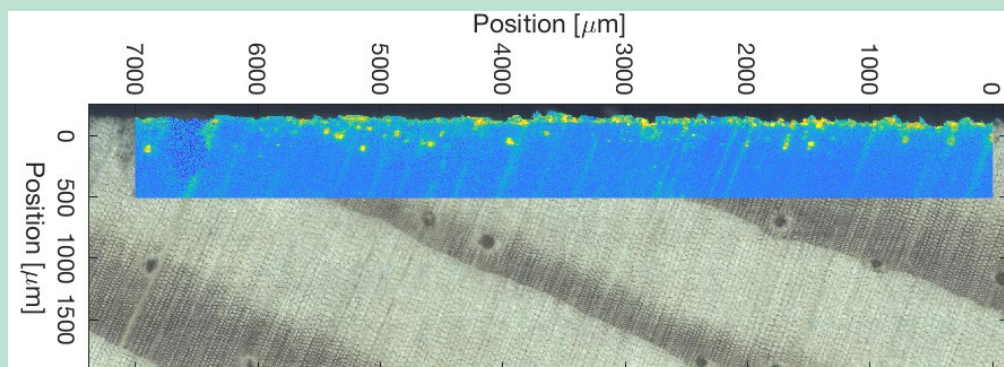


FIGUR 7. På det øverste mikroskopibillede ses fordelingen af det blå farvestof i træet, mens der på billedet nedenunder ses Ramansignalet fra Binder 1. Det ses, at der er en rimelig overensstemmelse.

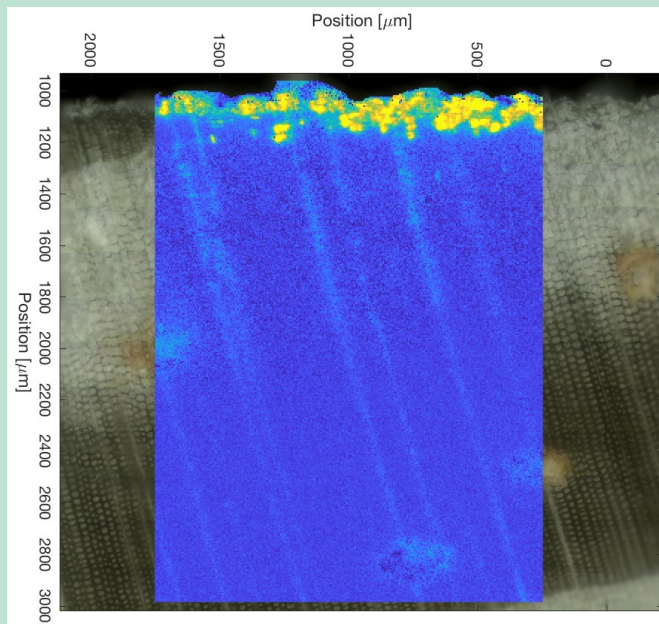
6.2 Forbedring af indtrængning

Til at forbedre indtrængningsevnen af Binder 1 blev der i projektet undersøgt to forskellige parametre, a) koncentrationen af tørstofindholdet i grundersystemet og b) indflydelsen på befugtningsmidler.

Tre formuleringer blev fremstillet, hvor tørstofindholdet af Binder 1 var hhv. 5, 10 og 20 wt%, hvilket udgør det samlede tørstofindhold i hver af formuleringerne. Efterfølgende blev grundersystemet påført træpaneler, således at der samlet blev påført samme mængde Binder 1 på hvert af panelerne. Indtrængningsevnen blev studeret vha. Ramanspektroskopimetoden, og resultatet for hhv. 5 og 20 wt% er vist i FIGUR 8 og FIGUR 9.



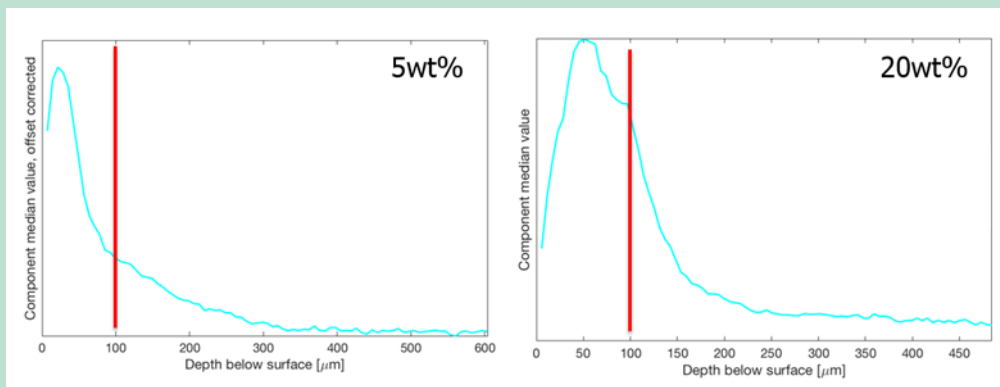
FIGUR 8. Indtrængning af Binder 1 i prøven med 5 wt% tørstofindhold.



FIGUR 9. Indtrængning af Binder 1 i prøven med 20 wt% tørstofindhold.

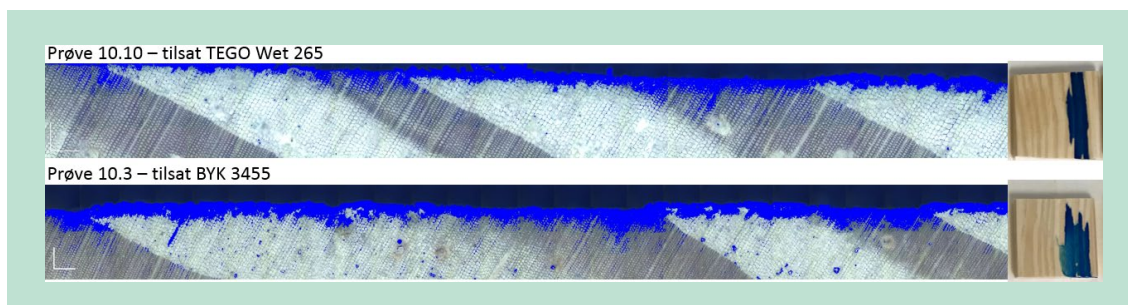
For begge prøver ses to mekanismer for indtrængningen. I overfladen ses høj koncentration af Binder 1, der lader til at agglomerere. Herudover ses det for begge prøver, at Binder 1 samtidig trænger betydeligt længere ind via marvstrålerne, >2 mm for prøven med 20 wt% Binder 1.

Baseret på målingerne vist i FIGUR 8 og FIGUR 9 er den gennemsnitlige intensitet ved en given indtrængningsdybde plottet for de to prøver i FIGUR 10. Her ses det, at der opnås en bedre indtrængning for 20 wt% end for 5 wt%. For begge prøver 'drukner' signalet fra Binder 1, der er trukket ind i marvstrålerne, da der ved dybder >250 µm er store områder uden Binder 1.



FIGUR 10. Intensiteten af indtrængningen som funktion af dybden for prøver med hhv. 5 og 20 wt% Binder 1. Skalaen på y-aksen er en arbitrær enhed. Den røde linje er indsat ved 100 µm for at tydeliggøre, at der er en større mængde binderen at finde i denne dybde for prøven med 20 wt% sammenlignet med 5 wt%.

Befugtningsmidlernes indflydelse på indtrængningen blev også undersøgt. En serie med ti forskellige befugtningsmidler blev formuleret, og indtrængningsevnen blev studeret vha. lysmikroskopimetoden for udvalgte prøver. To af disse prøver er vist her, se FIGUR 11. Det ses, at den blå farve trænger dybere ind for prøven kaldet 10.3 end prøve 10.10. Yderst til højre i FIGUR 11 ses fotografier af panelerne taget ovenfra, før de blev skåret over. For 10.10 ses en kraftig blå farve, mens for 10.3 er farven lysere. Den lysere farve er i overensstemmelse med, at farven er trukket dybere ned i træet.



FIGUR 11. Sammenligning af to prøver med forskellige befugtningsmidler, navngivet 10.10 og 10.3. Den blå farve fra farvestoffet er blevet fremhævet vha. billedbehandling for at tydeliggøre denne. Skala-baren nederst i venstre hjørne er 250 μm . Til højre ses billeder af de to paneler taget ovenfra.

Sammenfattende kan der baseret på arbejdet med indtrængningsstudier konkluderes, at der er udviklet og verificeret to nye metoder til bestemmelse af indtrængning: En hurtigmetode baseret på lysmikroskopi, som principielt kan foretages i almindelige laboratorier, samt en mere avanceret og mere nuanceret metode baseret på ramanspektroskopi. Disse er værdifulde for hhv. hurtig screening og detaljeret evaluering af, hvordan ændringer i formuleringen påvirker indtrængningsevnen, hvilket vurderes afgørende for hindring af vækst.

Ved at anvende disse metoder er det dokumenteret, at brugen af befugtningsmidler samt koncentrationen af tørstof i produkterne har indflydelse på indtrængningsevnen. Konkret er det vist, at for Binder 1 er der opnået bedre indtrængning ved brug af 20 wt% end 5 wt%.

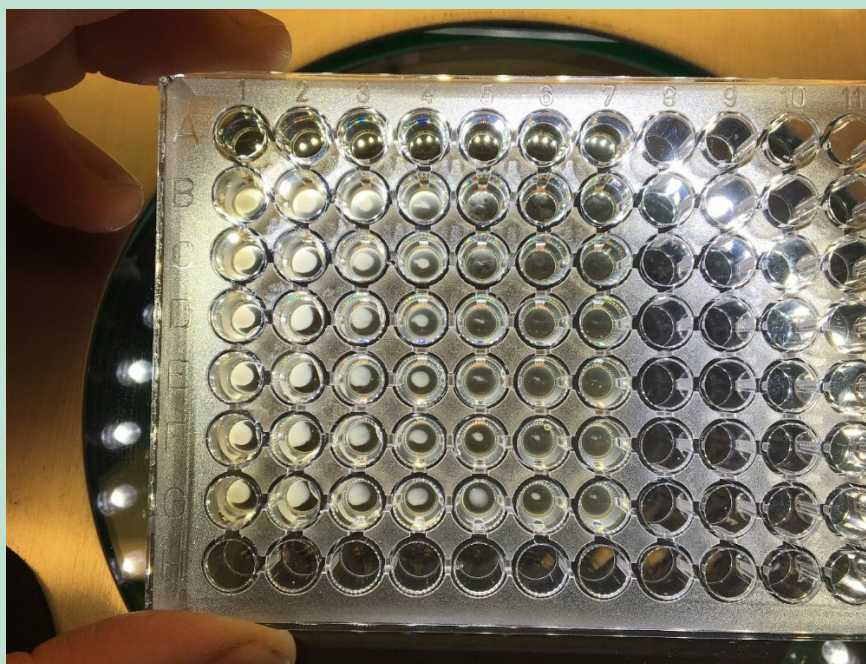
7. Evaluering af væksthæmmende enzymer

7.1 Valg og tests af enzymer

Til projektet blev der udvalgt et endo-beta-glucanase, som ifølge producenten (MegaZyme) har en dokumenteret effekt ved pH 8,5, som er en typisk pH for en standard træmaling. Enzymet nedbryder specifikt glucaner, som kun er tilstede i svampeceller, men ikke dyreceller.

Screening af enzymet i vækstmedie, hvor svampen inokuleres og spindes ned efter tre dage, viser, at enzymet hæmmer testsvampen, hvis det tilføres i mængder af 0,5 % enzymprodukt. Der observeres dog ikke en fuldstændig hæmning. For at få et kvantitativt overblik over enzymets effektivitet og mulige egenskaber som et alternativt antimikrobielt additiv, udføres vækstinhiberingstest på pladelæser.

Efter 24 timers inkubering af *R. rubra* i maltvækstmedie i 96-brønds plader, hvor der var tilsat forskellige mængder af glucanase, var der tydelig vækst (sediment) i brøndene med lav enzymtilsætning og inokulering (brøndene B1-G1, B2-G2 og B3-G3, FIGUR 12). Derimod er væksten ikke så kraftig i brøndene med $\geq 5 \mu\text{L}$ enzymtilsætning (B4-G4, B5-G5, B6-G6 og B7-G7). Især i brøndene med 15 og 20 μL tilsætning af enzym (7,5 % og 10 % enzym) er der tydelige tegn på vækstinhibering. Jo mere inokulum, desto mindre inhibering.



FIGUR 12. Closeup af billede længst t.h. ovenfor, dvs. 96-brøndsplade efter 24 timers inkubering ved 25 °C, 600 RPM. Cellerne er sedimenteret på bunden af brøndene, og der kan konstateres kraftig vækst i søjle 1, 2 og 3 (op til 2,5 μL enzyme per 200 μL). I søjle 4 og fremefter kan vækstinhibering konstateres. Inhibering er kraftigst ved højt enzym og lav inoculum (fx B7, C7 og D7). Alle de negative kontroller er fri for vækst (enzyme, milliQ og medie, men ikke tilsat inoculum).

Konklusion på test er, at enzymet har en effekt på udvalgte model-gær- og skimmelsvampe, men koncentrationerne vurderes at være for høje ift. formulering. Den valgte endo-beta-glucanase er blot én blandt hundredvis af kommercielle glucanaser. Så teorien om, at et glucaseenzym specifikt kan hæmme svampeceller uden at påvirke dyre- eller planteceller, er ikke tilbagevist. Tværtimod kan der observeres en hæmmende effekt, og andre glucanaser kunne være meget interessante at afprøve.

Efter fund af et brugbart enzym kræves det, at der tages stilling til, om enzymet kræver stabilisering, samt om der skal tages forbehold for eventuel udvaskning af enzymet for at det kan være anvendeligt som et træbeskyttelsesmiddel.

7.2 Stabilisering af enzymer vha. indkapslingsteknologi

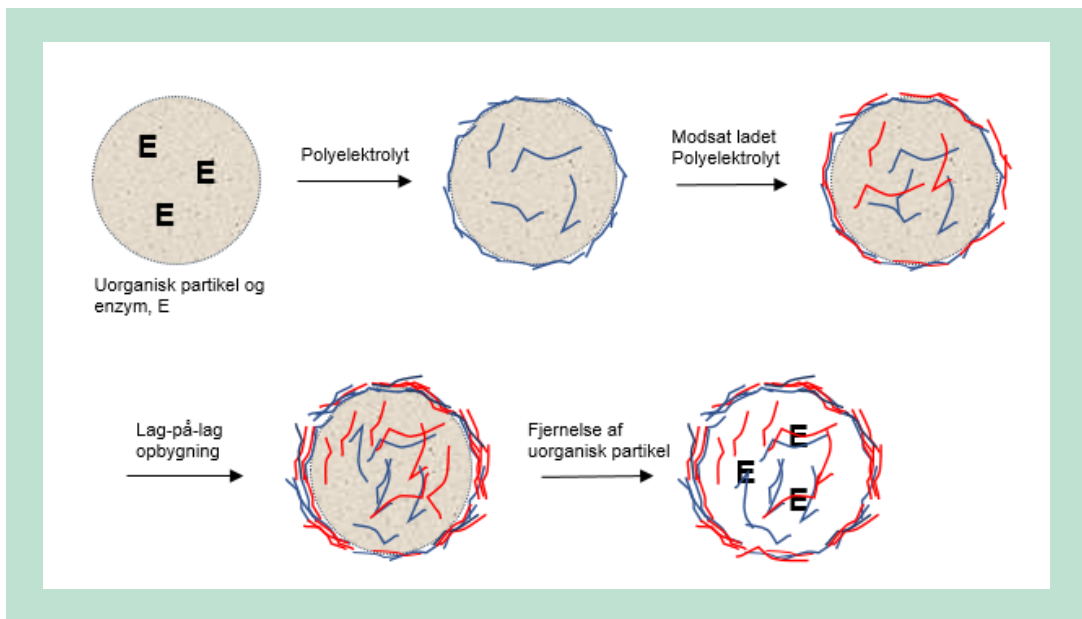
For at sikre stabilisering af enzymet i træbeskyttelsen, blev der udvalgt en indkapslingsteknologi. Til at vælge den specifikke indkapslingsteknologi, blev der lagt vægt på følgende parametre:

- Metoden skal bidrage til stabilitet af enzymet og reducere udvaskning
- Kapslerne skal være kompatible med topcoaten, fx pH>7
- Enzymet skal blive frigivet løbende fra kapslerne i topcoatens levetid

Teknologien, som blev valgt, består af lukkede mikrokapsler, som åbnes og derved frigiver enzymet ved eksponering for UV-lys. Dermed muliggøres, at enzymet bliver tilgængeligt henover tid. Teknologien blev videreudviklet fra en metode udviklet af Yi og Sukhorukov⁷ og består af en lag-på-lag-opbygning af polyelektrolytter, som er hhv. positivt og negativt ladede polymerkæder. En forsimplet skitsering af processen er illustreret i FIGUR 13.

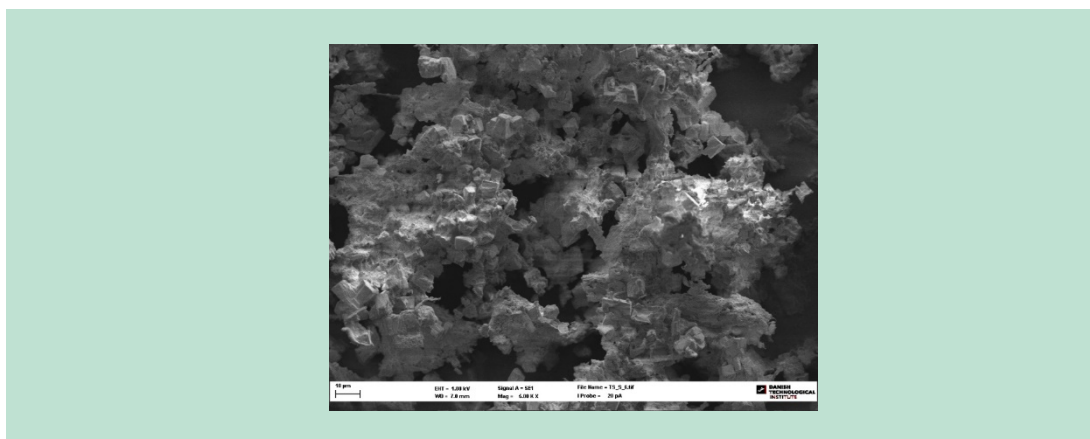
Først blev metoden gentaget som beskrevet i artiklen af Yi og Sukhorukov, hvorefter metoden blev evalueret med et enzym. Enzymet blev blandet med CaCO₃-partikler, som blev coated skiftevis med polyelektrolytterne X og Y. I alt blev der lagt tre lag på. Herefter blev der tilsat ethylendiamintetraeddikesyre (EDTA), der opløser CaCO₃, inden partiklerne blev vasket og tørret til et fast pulver. Når partiklerne bestråles med UV-lys, nedbrydes de og kan frigive enzymet. Nedbrydningen af kapslerne skyldes, at polyelektrolytten X indeholder azobenzengrupper. Nedbrydningsraten og frigivelseshastigheden kan justeres ved at ændre parametre som skaltykkelse og hærdetid.

⁷ Yi, Q. and Sukhorukov, *Soft Matter*, 2014, 10, 1384



FIGUR 13. Illustration af indkapslingsteknologien med polyelektrolytter.⁸ E refererer til enzym.

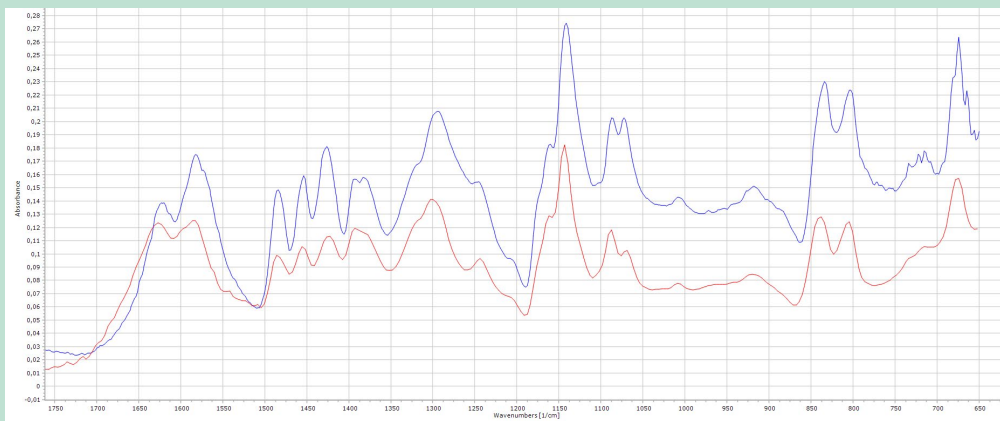
De fremstillede partikler blev efterfølgende karakteriseret ved hjælp af scanningelektronmikroskopi (SEM) og infrarød (IR) spektroskopi, se hhv. Figur 14 og FIGUR 15. SEM bekræftede, at det var lykket at indkapsle udgangsmaterialet, da der ses en synlig belægning ovenpå materialet.



FIGUR 14. Elektron mikroskopibillede af de indkapslede enzymer.

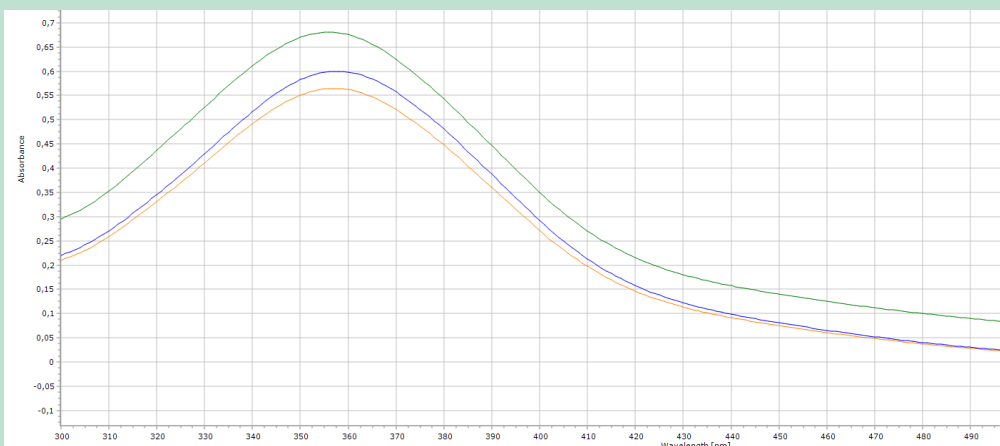
Ved hjælp af IR-spektroskopi på partiklerne, var det muligt at eftervise tilstedeværelsen af polyelektrolyterne på overfladen, da spektrene af hhv. de indkapslede partikler og polyelektrolyt X var sammenlignelige (se FIGUR 15). Kombineret IR- og SEM-analyse bekræfter, at indkapslingsteknologien er brugbar over for enzymer.

⁸ Marturano, V. Cerruti, P. et al., Polymers, 2017, 9, 8.



FIGUR 15. IR-spektrum af de indkapslede enzymer (rød) samt den ene polyelektrolyt (blå).

Stabiliteten af kapslerne overfor UV-lys blev efterfølgende testet. Partiklerne blev bestrålet i ni minutter ved hjælp af en UV-lampe (ved bølgelængden 260 nm), svarende til 1100 mW/cm, hvorefter de blev tilsat demineraliseret vand. Efterfølgende blev prøverne karakteriseret med spektrofotometri (FIGUR 16). Den gule graf (FIGUR 16) består af polyelektrolyt X, og toppen med maximal absorbans ved ~355 nm stammer fra indkapslingen. For den blå og grønne graf, som er prøver, der er bestrålet i hhv. X og Y timer, ses en øget absorbans ved 355 nm. Dette antyder, at kapslerne er blevet brudt og det aktive enzym er blevet frigivet som ønsket.



FIGUR 16. Spektrofotometri målt for tre prøver mellem 300 og 500 nm. Den gule prøve er indkapslet X, der ikke er belyst med UV-lys, mens den blå og grønne graf refererer til prøver, der er belyst i hhv. X og Y timer.

Sammenfattende kan det konkluderes, at fremstillingen af enzymer i lukkede kapsler lykkedes og at det aktive enzym kan frigives som funktion af UV-belysning. Stabiliteten af enzymet i en færdig formulering blev ikke undersøgt yderligere.

8. Opsamling

Overordnet set er der i projektet arbejdet med tre aspekter:

- a) Udvikling af træbeskyttelse ved brug af modifikationer af klassiske kemiske teknologier
- b) Udvikling af værktøjer til at forståelse for indtrængning af træbeskyttelse i overfladen af træet
- c) Vurdering af enzymeres potentiale for at hindre mikrobiel vækst i træbeskyttelse.

Størstedelen af ressourcerne i projektet har været investeret i den første del, hvor mange forskellige systemer er screenet og nogle udvalgt til tests og udvikling. Der er identificeret lovende teknologier/komponenter, der kan bidrage til en samlet god miljøvenlig løsning, som samtidig har de nødvendige egenskaber. Resultaterne tyder på, at der er ikke én teknologi, der kan løse problemstillingen, men kombinationer af flere forskellige virker lovende. Derfor er der også optimisme i forhold til, at det er muligt at udvikle og lancere nye kommercielle produkter baseret på nogle af disse teknologier. Forventeligt vil dette ske i løbet af 2022.

Den anden del af projektet har primært bidraget med udvikling af to værktøjer til bestemmelse af indtrængning af træbeskyttelse i overfladen. Dette vurderes særligt relevant, når vi tager i betragtning, at den samlede løsning er en kombination af flere teknologier. Med værktøjet er det nemlig muligt at kortlægge præcist, hvor enkelte komponenter befinder sig. Dette vurderes således relevant i forhold til udvikling og finjustering af nye recepter. Værktøjet baseret på ramanspektroskopi kan i øvrigt også anvendes til udvikling i en række andre produkter end træbeskyttelse.

Endeligt er der i den tredje del blevet arbejdet med brugen af enzymer til at hindre mikrobiel vækst. Formålet med denne del var *ikke* at kunne integrere denne teknologi i et nyt produkt inden for få år, men derimod at vurdere om teknologien har potentiale på længere sigt. Baseret på resultaterne i projektet, vil der ikke blive arbejdet videre med denne del, da den observerede effekt af tilførslen af enzymerne ikke umiddelbart var tilstrækkelig stor. Konceptet vurderes at have potentiale, men at der kræves mange ressourcer til denne udvikling for at øge effektiviteten, selektiviteten og stabiliteten af enzymer i en kompleks matrice. Med denne baggrund blev indsatsen på enzymudviklingen nedprioriteret i dette projekt.

Fungicidfri grunder

I træbeskyttende produkter tilsættes fungicider som eksempelvis 3-iodo-2-propynyl-butylcarbammat (IPBC) og propiconazol for at bekæmpe og undgå svampevækst i overfladen af træet. Fungiciderne har uønskede miljø- og sundhedseffekter. Derfor er der i nærværende projekt arbejdet med at udvikle et fungicidfrit grundersystem samt en topcoat, der påføres oven på grunderen, med reduceret mængde fungicid. Produkterne skal kunne indgå i en 2ØKO-behandling i forhold til Dansk Vinduesindustri krav.

For at udvikle nye fungicidfri produkter er nye tekniske løsningsforslag blevet screenet, hvilket inkluderer screening hos leverandører, i den videnskabelige litteratur og i en kombination af disse. Efterfølgende er udvalgte ideer blevet implementeret i nye formuleringer, der er blevet testet både i accelererede tests samt under real-life forhold. Baseret på de indledende resultater er kombinationer af de mest lovende teknikker blev udviklet i nye recepter, som igen er blevet testet. Parallelt med alt dette arbejde er det forsøgt at opnå en øget forståelse for fx indtrængnings-egnen af produkterne i træets overflade, hvilket forventes at have en stor indflydelse på produktets egenskaber. Til at opnå dette er der blevet udviklet en ny metode baseret på både lysmikro-skopi såvel som Ramanspektroskopi.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C
www.mst.dk