

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Franc BUDIJA

**IZDELAVA IN KARAKTERIZACIJA ZAMREŽENIH
PREMAZOV IZ UTEKOČINJENEGA TOPOLOVEGA
LESA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Ljubljana, 2010

Popravki:

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Franc BUDIJA

**IZDELAVA IN KARAKTERIZACIJA ZAMREŽENIH
PREMAZOV IZ UTEKOČINJENEGA TOPOLOVEGA LESA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

**PREPARATION AND CHARACTERISATION OF
CROSSLINKED COATINGS FROM LIQUEFIED POPLAR
WOOD**

DOCTORAL DISSERTATION

Ljubljana, 2010

Doktorska disertacija je zaključek doktorskega podiplomskega študija bioloških in biotehniških znanosti na znanstvenem področju lesarstva na Biotehniški fakulteti Univerze v Ljubljani.

Eksperimentalno delo je bilo opravljeno v:

- Laboratorijih Katedre za pohištvo in Katedre za patologijo in zaščito lesa, Oddelka za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani
- Laboratorijih Katedre za anorgansko kemijo Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerze v Ljubljani
- Laboratorijih Katedre za analizno kemijo Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerze v Ljubljani

Senat Univerze v Ljubljani je na svoji seji dne 12. januarja 2008, po odločitvi Senata Biotehniške fakultete in Senata Oddelka za lesarstvo, odobril naslov disertacije in za mentorja imenoval prof. dr. Marka Petriča.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: Prof. dr. Miha HUMAR

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član: Prof. dr. Marko PETRIČ

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Članica: Doc. dr. Romana CERC KOROŠEC

Univerza v Ljubljani, Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Doktorand:

Franc Budija

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Dd
DK UDK 630*813.4:630*829.1
KG utekočinjen les/topolovina/dietilen glikol/glicerol/samozamrežen premaz/površinska obdelava/karakterizacija/FT-IR/GC-MS/HPLC/TG/DSC
AV BUDIJA, Franc, univ. dipl. inž. les.
SA PETRIČ, Marko (mentor)
KZ SI-1000 LJUBLJANA, Rožna dolina, C. VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Podiplomski študij bioloških in biotehniških znanosti
LI 2010
IN IZDELAVA IN KARAKTERIZACIJA ZAMREŽENIH PREMAZOV IZ UTEKOČINJENEGA TOPOLOVEGA LESA
TD Doktorska disertacija
OP XIII, 132 str., 33 pregl., 89 sl., 5 pril., 144 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Utekočinjanje biomase je izredno kompleksen postopek razgradnje lignoceluloznih materialov z reakcijo, izvedeno s solvolitičnim reagentom in katalizatorjem pri povišani temperaturi. Utekočinjali smo topolovino, smrekovino, celulignin, celulozo in slamo. Za utekočinjanje biomase smo uporabili dva reagenta, najprej dietilen glikol (DEG) in kasneje glicerol. Razvili in optimirali smo dva postopka utekočinjenja biomase. Prvi postopek utekočinjenja je potekal v tankostenskih epruvetah, drugi pa v večji reaktorski posodi (1000 mL). Ugotovili smo, da je pri ustreznih razmerah možno z visokim izkoristkom utekočiniti vse naštete vrste biomase. Ocenili smo teoretično razmerje med DEG in topolovino, ki je potrebno za uspešno utekočinjanje. Če iz utekočinjenega lesa odparimo presežni DEG, pride do zmanjšanja hidroksilnega števila. V odparjenem DEG smo s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) dokazali prisotnost zelo uporabne levulinske kisline v koncentraciji 12 %. V kondenzatih hlapnih frakcij postopkov utekočinjanja biomase smo odkrili prisotnost furfurala, ki predstavlja pomembno surovino za sintezo mnogih derivatov. Odkrili smo sposobnost samozamreženja utekočinjene biomase in produkta med kislino in glicerolom, kadar ju izpostavimo povišani temperaturi. Na osnovi analize spektrov FT-IR sklepamo, da je na novo nastali polimer iz utekočinjene topolovine najverjetnejše mreža polieter ketonov, ki vsebuje tudi aromatske spojine. Novo sintetizirane polimere smo uporabili v prototipnih premazih. Površinskim sistemom iz teh premazov smo določili najpomembnejše karakteristike, ki definirajo uporabne in ostale lastnosti. Naše raziskave dokazujo izjemen potencial uporabe utekočinjene biomase kot možnega substituta naftnih derivatov.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dd
DC UDC 630*813.4:630*829.1
CX liquefied wood/poplar wood/diethylene glycol/glycerol/selfcrosslinked coating/surface finishing/characterisation/FT-IR/GC-MS/HPLC/TG/DSC
AU BUDIJA, Franc
AA PETRIČ, Marko (supervisor)
PP SI-1000 LJUBLJANA, Rožna dolina, C. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Postgraduate Study Program of Biological and Biotechnical Sciences
PY 2010
TI PREPARATION AND CHARACTERISATION OF CROSSLINKED COATINGS FROM LIQUEFIED POPLAR WOOD
DT Doctoral Dissertation
NO XIII, 132 p., 33 tab., 89 fig., 5 ann., 144 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Biomass liquefaction is a very complex process of decomposition of lignocellulosic materials using a solvolitic reagent and catalyst at an elevated temperature. We liquefied poplar wood, spruce wood, cellulignine, cellulose and straw. We used two reagents for liquefaction: diethylene glycol (DEG) and later also glycerol. We developed and optimized two liquefaction processes: the first performed in thin walled test tubes and the second in a larger (1000 mL) reaction vessel. We found out that the biomass could be liquefied at proper conditions with high liquefaction yields. We estimated the theoretical mass ratio between the wood and DEG, required for the reaction. After finished liquefaction process the excessive DEG was removed from the reaction mixture the reduction of -OH numbers was detected. Presence of levulinic acid in the DEG distillate was confirmed using high performance liquid chromatography (HPLC); its mass concentration in the DEG distillate was 12 %. In the volatile products, created during the liquefaction reactions, we confirmed the presence of furfural, which could be used for synthesis of various derivatives. Self-crosslinking ability of the liquefied biomass and the product from glycerol and sulphuric acid was discovered at elevated temperature, and confirmed with FT-IR investigations. FT-IR spectra showed that liquefied poplar wood in glycerol formed a poly ether ketone network with the presence of minor amounts of aromatic compounds. New polymers were used in prototype coatings. These coating systems were tested for properties defining their application possibilities and other important parameters. Our results open a completely new chapter in more effective usage of liquefied biomasses as a substitute for petroleum.

KAZALO VSEBINE

| | str. |
|--|-------------|
| KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA... | III |
| KEY WORDS DOCUMENTATION..... | IV |
| KAZALO VSEBINE..... | V |
| KAZALO PREGLEDNIC..... | IX |
| KAZALO SLIK | X |
| KAZALO PRILOG..... | XIII |
| OKRAJŠAVE IN SIMBOLI | XIV |
| | |
| 1 UVOD | 1 |
| 2 PREGLED OBJAV | 3 |
| 2.1 NAJPOMEMBNEJŠE KEMIČNE KOMPONENTE LESA | 3 |
| 2.1.1 Celuloza | 3 |
| 2.1.2 Hemiceluloze | 4 |
| 2.1.3 Lignin..... | 5 |
| 2.2 PROCESI PRETVORB BIOMASE | 6 |
| 2.2.1 Neposredni sežig lesne biomase | 8 |
| 2.2.1.1 Preliminarna brezplamenska faza | 8 |
| 2.2.1.2 Glavna faza | 9 |
| 2.2.2 Biokemična pretvorba lesne biomase..... | 9 |
| 2.2.3 Toplotno-kemične pretvorbe lesne biomase | 10 |
| 2.2.3.1 Konvencionalna, hitra in flash piroliza..... | 10 |
| 2.2.3.2 Uplinjevanje | 11 |
| 2.3 UTEKOČINJANJE LESA | 12 |
| 2.3.1 Neposredno utekočinjanje | 12 |
| 2.3.1.1 Katalitične reakcije - vpliv kislega katalizatorja v vodi..... | 13 |
| 2.3.1.2 Katalitične reakcije - vpliv bazičnega katalizatorja v vodi | 13 |
| 2.3.1.3 Nekatalitično utekočinjanje | 14 |
| 2.3.1 Utekočinjanje biomase z reakcijo solvolize | 15 |
| 2.3.1.1 Polihidroksi alkoholi za utekočinjanje lesa | 16 |
| 2.4.1 Mehanizmi utekočinjenja s polihidroksi alkoholi..... | 18 |
| 2.4.1.1 Vpliv uporabljene biomase in alkoholov na karakteristike produkta..... | 18 |
| 2.4.1.2 Vpliv pogojev utekočinjenja na število hidroksilnih skupin v utekočinjeni biomasi..... | 19 |
| 2.4.1.3 Mehanizem razgradnje lignina | 19 |
| 2.4.1.4 Mehanizem razgradnje celuloze in hemiceluloz..... | 20 |
| 2.5 UPORABA UTEKOČINJENEGA LESA ZA IZDELAVO POLIMEROV | 22 |
| 2.5.1 Poliuretanski, epoksidni in poliestrski polimeri..... | 22 |
| 2.5.2 Lepila | 24 |
| 3 MATERIALI IN METODE..... | 26 |
| 3.1 MATERIALI..... | 26 |
| 3.1.1 Topila | 26 |
| 3.1.1.1 Dietilen glikol..... | 26 |
| 3.1.1.2 Glicerol | 27 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 3.1.1.3 | Piridin | 28 |
| 3.1.1.4 | 1,4-dioksan | 29 |
| 3.1.2 | Katalizatorji..... | 30 |
| 3.1.2.1 | 1,4-Diazabicklo[2.2.2]oktan za sintezo | 30 |
| 3.1.2.2 | Dibutilkositrov dilavrat za sintezo..... | 30 |
| 3.1.2.3 | N,N-dimetilcikloheksilamin | 31 |
| 3.1.2.4 | Žveplova kislina 95 %-97 %..... | 32 |
| 3.1.3 | Izocianati..... | 32 |
| 3.1.3.1 | Difenilmetan 4,4-diizocianat (mešanica di-in triizocianatov) | 32 |
| 3.1.3.2 | Utrjevalec za vodne produkte YCM402 (Renner Italia S.p.a)..... | 33 |
| 3.1.3.3 | Toluen 2, 4-diizocianat | 33 |
| 3.1.3.4 | Heksametilen diizocianat..... | 34 |
| 3.1.4 | Ostale kemikalije | 35 |
| 3.1.4.1 | Natrijev hidroksid | 35 |
| 3.1.4.2 | Imidazol..... | 35 |
| 3.1.4.3 | Anhidrid ftalne kisline | 36 |
| 3.1.4.4 | Kalijev hidrogen ftalat | 36 |
| 3.1.4.5 | Fenolftalein indikator | 37 |
| 3.1.4.6 | Diklorometan | 38 |
| 3.1.5 | Biomasa uporabljena za utekočinjanje..... | 38 |
| 3.1.5.1 | Topolovina in smrekovina | 38 |
| 3.1.5.2 | Kostanjev izluženec »celulignin« | 38 |
| 3.1.5.3 | Celuloza..... | 39 |
| 3.1.5.4 | Slama | 39 |
| 3.1.6 | Premazna sredstva..... | 39 |
| 3.1.6.1 | Premaz 1 | 39 |
| 3.1.6.2 | Premaz 2 | 39 |
| 3.1.6.3 | Premaz 3 | 39 |
| 3.1.6.4 | Poliuretanski premazi 4, 5 in 6 | 40 |
| 3.1.7 | Lesni vzorci za nanašanje premazov..... | 40 |
| 3.2 | METODE | 41 |
| 3.2.1 | Optimizacija utekočinjenja sistema DEG-topolovina v tankostenskih epruvetah..... | 41 |
| 3.2.1.1 | Sejalna analiza iverja | 41 |
| 3.2.1.2 | Utekočinjanje topolovine z DEG v tankostenskih epruvetah in določevanje izkoristka utekočinjenja | 41 |
| 3.2.1.3 | Določevanje vpliva razmerja med topolovino in DEG na DUL ob konstantni temperaturi 150 °C .. | 43 |
| 3.2.1.4 | Določevanje vpliva temperature reakcije na DUL ob konstantnem razmerju les:DEG = 1:5 | 43 |
| 3.2.1.5 | Filtracija..... | 43 |
| 3.2.2 | Optimizacija utekočinjenja sistema DEG-topolovina v reaktorski posodi..... | 43 |
| 3.2.2.1 | Utekočinjanje topolovine z DEG v reaktorski posodi | 43 |
| 3.2.2.2 | Določevanje izkoristka utekočinjenja sistema topolovina-DEG..... | 44 |
| 3.2.2.3 | Določevanje nezreagiranega DEG..... | 45 |
| 3.2.2.4 | Določevanje hidroksilnih števil | 46 |
| 3.2.2.5 | Določevanje koncentracije raztopine NaOH | 48 |
| 3.2.3 | Utekočinjanje topolovine, smrekovine, celulignina, celuloze in slame z glicerolom v reaktorski posodi | 48 |

| | | |
|---------------|---|-----------|
| 3.2.4 | Določevanje vsebnosti levulinske kisline v destilatu s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC)..... | 49 |
| 3.2.5 | Snemanje nihajnih FT-IR spektrov | 50 |
| 3.2.6 | Določitev hlapnih spojin v destilatih, ki so nastali med reakcijami utekočinjanja | 51 |
| 3.2.7 | Analize s termogravimetrijo (TG), visokotlačno diferenčno dinamično kalorimetrijo (HP DSC) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) | 54 |
| 3.2.8 | Nanašanje premaznih sredstev in utrjevanje površinskih sistemov na osnovi utekočinjene biomase ter kontrolnih komercialnih premazov..... | 56 |
| 3.2.8.1 | Nanos premaznih sredstev 1 - 6 | 56 |
| 3.2.8.2 | Utrjevanje površinskih sistemov..... | 57 |
| 3.2.9 | Preučevanje tekočih in utrjenih premazov na osnovi utekočinjene biomase | 58 |
| 3.2.9.1 | Merjenje dinamične viskoznosti | 58 |
| 3.2.9.2 | Določanje deleža nehlapnih snovi | 59 |
| 3.2.10 | Ugotavljanje odpornosti površinskih sistemov, izpostavljenih umetno pospešenemu staranju | 60 |
| 3.2.10.1 | Vplivi umetno pospešenega staranja (UPS) na površinske sisteme | 60 |
| 3.2.10.2 | Določanje barve in barvnih sprememb | 61 |
| 3.2.10.3 | Določanje sijaja in sprememb sijaja | 62 |
| 3.2.10.4 | Merjenje kontaktnih kotov vode | 63 |
| 3.2.11 | Ugotavljanje odpornostnih in ostalih lastnosti sistema samozamreževalni utrjen premaz – substrat | 64 |
| 3.2.11.1 | Odpornost površine proti hladnim tekočinam (SIST EN 12720:97) | 64 |
| 3.2.11.2 | Odpornost površine proti suhi toploti po SIST EN 12722:97 in vlažni toploti po SIST EN 12721 .. | 64 |
| 3.2.11.3 | Prožnost tvorjenih premaznih sistemov | 65 |
| 3.2.11.4 | Debelina suhega filma | 65 |
| 3.2.11.5 | Preiskave utrjenih filmov z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) | 65 |
| 3.2.11.7 | Določanje suhe oprijemnosti | 67 |
| 4 | REZULTATI IN RAZPRAVA | 68 |
| 4.1 | REZULTATI RAZISKAV ZA OPTIMIZACIJO UTEKOČINENJA SISTEMA TOPOLOVINA-DEG V TANKOSTENSKIH EPRUVETAH | 68 |
| 4.1.1 | Vpliv masnega razmerja med topolovino in DEG na delež utekočinjenega lesa (DUL) ob konstantni temperaturi | 68 |
| 4.1.2 | Vpliv temperature utekočinjanja na delež utekočinjenega lesa (DUL) pri konstantnem razmerju topolovina : DEG | 69 |
| 4.1.2.1 | Določevanje vsebnosti nezreagiranega DEG po končani reakciji utekočinjenja | 71 |
| 4.1.2.2 | Določevanje hidroksilnih števil | 71 |
| 4.1.3 | Optimizacija utekočinjenja sistema topolovina-DEG v reaktorski posodi | 72 |
| 4.1.3.1 | Vpliv časa reakcije na delež utekočinjenega odvzetega produkta (DUP) in delež utekočinjenega lesa (DUL) pri konstantni temperaturi 180 °C in razmerju les:DEG = 1:5 | 72 |
| 4.2 | UTEKOČINJANJE TOPOLOVINE, SMREKOVINE, CELULIGNINA, CELULOZE IN SLAME Z GLICEROLOM V REAKTORSKI POSODI | 73 |
| 4.2.1 | Vpliv razmerja med topolovino in glicerolom (1:2, 1:3, 1:4, 1:5) na delež utekočinjenega produkta (DUP) pri T= 180 °C | 73 |
| 4.2.2 | Vpliv temperature na delež utekočinjenega produkta (DUP) pri razmerju med topolovino in glicerolom 1:3 | 74 |
| 4.2.3 | Ugotavljanje najprimernejšega časa utekočinjanja smrekovine, celulignina, celuloze in slame z glicerolom v reaktorski posodi pri 180 °C in razmerju med biomaso in glicerolom 1:3 | 76 |

| | |
|--|------------|
| 4.2.4 Splošna primerjava postopkov utekočinjanja v tankostenskih eprovetah in reaktorski posodi | 77 |
| 4.3 DOLOČEVANJE LEVULINSKE KISLINE V TEKOČI ZMESI, KI SMO JO ODPARILI IZ UTEKOČINJENE ZMESI LES-DIETILEN GLIKOL (DEG) | 77 |
| 4.4 DOLOČITEV HLAPNIH SPOJIN V DESTILATU Z GC-MS..... | 82 |
| 4.5 PROUČEVANJE LASTNOSTI TEKOČIH IN UTRJENIH PREMAZOV | 88 |
| 4.5.1 Spektri FT-IR utrjene in tekoče utekočinjene topolovine z reakcijskim topilom DEG | 88 |
| 4.5.2 Spektri FT-IR tekoče in utrjene, z reakcijskim topilom glicerol utekočinjene biomase | 90 |
| 4.5.2.1 Mehanizem utrjevanja in FT-IR spektri tekočega in trdega produkta, nastalega z reakcijo med glicerolom in H ₂ SO ₄ ter glicerola..... | 90 |
| 4.5.2.2 Primerjava spektrov FT-IR tekočega, v glicerolu utekočinjenega topolovega lesa in tekočega produkta, nastalega pri reakciji med glicerolom in H ₂ SO ₄ | 93 |
| 4.5.2.3 Spektri FT-IR tekoče in utrjene v glicerolu utekočinjene biomase..... | 94 |
| 4.5.2.4 Tekoči in utrjeni poliuretanski sistemi..... | 95 |
| 4.5.3 Termogravimetrična (TG) analiza in diferencialna dinamična kalorimetrija (DSC) v glicerolu utekočinjene topolovine in produkta med glicerolom in žveplovo kislino..... | 97 |
| 4.5.3.1 Algoritem "Model free kinetics" | 100 |
| 4.5.3.1 Termogravimetrične krivulje termično različno obdelanih vzorčkov..... | 101 |
| 4.5.4 Barvna obstojnost površinskih sistemov pri umetno pospešenem staranju | 103 |
| 4.5.5 Dinamične viskoznosti, deleži nehlapnih snovi, pH-vrednosti, suha oprijemnost, odpornostne lastnosti | 106 |
| 4.5.6 Trdota premazov 1 in 2 | 110 |
| 4.5.7 Odpornostne lastnosti sistemov PUR | 111 |
| 5 SKLEPI | 113 |
| 6 POVZETEK | 118 |
| 7 SUMMARY | 121 |
| 8 VIRI | 124 |
| ZAHVALA | |
| PRILOGE | |

KAZALO PREGLEDNIC

| | |
|--|-----|
| Preglednica 1: Primerjava neposrednega utekočinjanja in pirolize. | 13 |
| Preglednica 2: Reakcijski mediji pri utekočinjanju biomase. | 15 |
| Preglednica 3: Uporabljeni polihidroksi alkoholi in njihove mešanice za utekočinjanje biomase. | 16 |
| Preglednica 4: Uporabljeni biomasa pri utekočinjanju s polihidroksi alkoholi. | 17 |
| Preglednica 5: Lastnosti uporabljenega dietilen glikola. | 26 |
| Preglednica 6: Lastnosti uporabljenega glicerola. | 27 |
| Preglednica 7: Lastnosti uporabljenega piridina. | 29 |
| Preglednica 8: Lastnosti uporabljenega 1,4-dioksana. | 29 |
| Preglednica 9: Lastnosti uporabljenega 1,4-Diazabiciklo[2.2.2]oktana. | 30 |
| Preglednica 10: Lastnosti uporabljenega dibutilositrovega dilavrata. | 31 |
| Preglednica 11: Lastnosti uporabljenega <i>N,N</i> -dimetilcikloheksilamina. | 31 |
| Preglednica 12: Lastnosti uporabljeni žveplove(VI) kisline. | 32 |
| Preglednica 13: Lastnosti uporabljenega difenilmelan 4,4- diizocianata. | 33 |
| Preglednica 14: Sestava utrjevalca za vodne produkte YCM402. | 33 |
| Preglednica 15: Lastnosti uporabljenega toluen 2,4-diizocianata. | 34 |
| Preglednica 16: Lastnosti uporabljenega heksametilen diizocianata. | 34 |
| Preglednica 17: Lastnosti uporabljenega natrijevega hidroksida. | 35 |
| Preglednica 18: Lastnosti uporabljenega imidazola. | 35 |
| Preglednica 19: Lastnosti uporabljenega anhidrida ftalne kisline. | 36 |
| Preglednica 20: Lastnosti uporabljenega kalijevega hidrogen ftalata. | 37 |
| Preglednica 21: Lastnosti uporabljenega fenolftaleina. | 37 |
| Preglednica 22: Lastnosti uporabljenega diklorometana. | 38 |
| Preglednica 23: Destilati analizirani z GC-MS. | 51 |
| Preglednica 24: Karakteristični trakovi v nihajnih (FT-IR) spektrih lesa. | 53 |
| Preglednica 25: Ciklus naprave za UPS na BF v Ljubljani. | 60 |
| Preglednica 26: Ocene in opis poškodb pri testu odpornosti proti hladnim tekočinam ter opis nastalih poškodb pri izpostavitvi suhi in vlažni topotli. | 64 |
| Preglednica 27: Mase in hidroksilna števila utekočinjenega lesa z DEG, utekočinjenega lesa pri katerem smo nezreagirali DEG odstranili, odparjenega DEG ter izračunan prispevek odparjenega DEG k hidroksilnemu številu ($\text{OH} = \text{Hidroksilno število}$). | 72 |
| Preglednica 28: Povprečni delež nastalih destilatov glede na skupno maso. | 82 |
| Preglednica 29: Stopnja zamreženja utekočinjenega topolovega lesa v glicerolu v odvisnosti od časa utrjevanja pri 130°C določena z algoritem »Model free kinetics«. | 101 |
| Preglednica 30: Povprečne vrednosti barvnih koordinat, sijaja ter spremembe barve in sijaja pred in po UPS na površinskih sistemih 2-G, 3-G, 1-GK, 2-T in 2-T1. | 103 |
| Preglednica 31: Povprečni utežni deleži elementne sestave kristalov in oklice kristalov, nastalih na površini sistemov 2-G in 3-G. | 105 |
| Preglednica 32: Vsebnost nehlapnih snovi (NV), vrednosti pH premazov in vrednosti dinamične viskoznosti (η). | 107 |
| Preglednica 33: Kontaktni kot vode na površinskih sistemih, debelina suhega filma ter vrednosti suhe oprijemnosti premazov na sistemih 2-G, 3-G, 1-GK, 2-T, 2-T1. | 107 |
| Preglednica 34: Ocene odpornosti proti hladnim tekočinam, suhi in vlažni topotli in prožnost (DS - dnevna svetloba, TK - temna komora). | 109 |
| Preglednica 35: Ocene odpornosti poliuretanskih površinskih sistemov proti hladnim tekočinam, suhi in vlažni topotli, sijaj in prožnost. | 112 |

KAZALO SLIK

| | |
|---|----|
| Slika 1: Intra in inter molekularne vezi med celuloznimi fibrilami..... | 3 |
| Slika 2: Monomerne enote lesnih hemiceluloz..... | 4 |
| Slika 3: Glavni trije monolignoli v nativnem ligninu..... | 5 |
| Slika 4: Predlagana shema strukture lignina..... | 5 |
| Slika 5: Tehnološke možnosti pretvorbe biomase..... | 6 |
| Slika 6: Prirejena shema možnih pretvorb biomase v: temeljne intermediate, izhodne surovine, sekundarne kemikalije, intermediate ter izdelke..... | 7 |
| Slika 7: Mehanizem razgradnje celuloze..... | 21 |
| Slika 8: Dietilen glikol..... | 26 |
| Slika 9: Glicerol..... | 27 |
| Slika 10: Transesterifikacija triglicerida z metanolom..... | 28 |
| Slika 12: 1,4-dioksan..... | 29 |
| Slika 13: 1,4-Diazabiciklo[2.2.2]oktan..... | 30 |
| Slika 14: Dibutilkositrov dilavrat..... | 30 |
| Slika 15: <i>N,N</i> -Dimetilcikloheksilamin..... | 31 |
| Slika 16: Žveplova kislina..... | 32 |
| Slika 17: Difenilmelan 4,4-diizocianat..... | 32 |
| Slika 18: Toluen 2,4-diizocianat..... | 33 |
| Slika 19: Heksametilen diizocianat..... | 34 |
| Slika 20: Imidazol..... | 35 |
| Slika 21: Anhidrid ftalne kisline..... | 36 |
| Slika 22: Kalijev hidrogen ftalat..... | 36 |
| Slika 23: Fenolftalein..... | 37 |
| Slika 24: Diklorometan..... | 38 |
| Slika 25: Laboratorijski sejalnik..... | 41 |
| Slika 26: Utekočinjanje lesa v tankostenskih epruvetah..... | 42 |
| Slika 27: Utekočinjanje topolovine v reaktorski posodi..... | 44 |
| Slika 28: Potek utekočinjanja topolovine v reakcijskem topilu DEG..... | 45 |
| Slika 29: Rotavapor povezan z membransko črpalko..... | 46 |
| Slika 30: Zaestritev pod refluksom pri temperaturi 115 °C v oljni kopeli..... | 47 |
| Slika 31: Potek utekočinjanja biomase v glicerolu..... | 49 |
| Slika 32: Sistem HPLC (Thermo Separation Products) s kolono Hypersil BDS C8..... | 50 |
| Slika 33: Perkin elmer spectrum one..... | 51 |
| Slika 34: Plinski kromatograf Agilent Technologies 7890 (Agilent, ZDA) sklopljen s kvadropolnim masnim spektrometrom Agilent Technologies 5975C (Agilent, ZDA)..... | 52 |
| Slika 35: Mettler Toledo TGA/SDTA 851 termoanalizator in vzorec utekočinjenega lesa v platinastem lončku..... | 54 |
| Slika 36: Mettler Toledo DSC827e in Mettler Toledo DSC822 ^e | 55 |
| Slika 37: Pokrov lončka (levo), lonček (v sredini), zaprešan lonček s preluknjanim pokrovčkom (desno)..... | 55 |
| Slika 38: Videz površine po utrjevanju drugega nanosa premaza 2..... | 56 |
| Slika 39: Reometer ARES G2-TA Instruments (levo) in vzorec med aluminijastima diskoma (desno)..... | 58 |
| Slika 40: pH-meter S20 SevenEasy s pH elektrodo inlab power pro..... | 60 |
| Slika 41: Spektrofotometer X-Rite SP 62..... | 61 |
| Slika 42: Sistem CIELAB..... | 61 |
| Slika 43: Merilec sijaja X-Rite AcuGloss TRI..... | 62 |
| Slika 44: Vrstični elektronski mikroskop LV SEM (JEOL 5500 LV) z EDS analizatorjem (levo) in vzorec, pripravljen za opazovanje (desno)..... | 66 |
| Slika 45: Naleganje Königovega nihala na vzorec..... | 67 |
| Slika 46: Vpliv masnega razmerja med topolovino in DEG na delež utekočinjene topolovine (DUL) pri temperaturi utekočinjanja T=150 °C..... | 68 |
| Slika 47: Vpliv razmerja med topolovino in DEG na delež utekočinjene topolovine (DUL)..... | 69 |
| Slika 48: Vpliv časa reakcije pri 150 °C na delež utekočinjene topolovine ter izguba mase produkta v odvisnosti od časa reakcije. Interval pri posameznem času predstavlja maks. in min. izračunan DUL..... | 70 |

| | |
|--|----|
| Slika 49: Deleži utekočinjenega odvzetega produkta (DUP) v odvisnosti od časa reakcije ter povprečni delež utekočinjenega lesa (DUL) pri optimalnem času 95 min. Interval pri 95 min predstavlja maks. in min. izračunan DUL..... | 73 |
| Slika 50: Vpliv razmerja med topolovino in glicerolom na delež utekočinjenega produkta (DUP)..... | 74 |
| Slika 51: Vpliv temperature na delež utekočinjenega produkta (DUP) topolovine v glicerolu, pri masnem razmerju med lesom in glicerolom 1:3..... | 75 |
| Slika 52: Vrednosti DUL topolovine pri optimalnih pogojih (90 min in 180 °C). Interval pri izbranem času predstavlja max. in min. odstopanja DUL od povprečne vrednosti..... | 75 |
| Slika 53: Delež utekočinjenega produkta (DUP) smrekovine, celulignina, celuloze in slame (T=180 °C, biomasa:glicerol=1:3)..... | 76 |
| Slika 54: Nihajna (FT-IR) spektra (A) odparjene zmesi iz produkta utekočinjenja topolovina – DEG (spekter a) in DEG pred reakcijo (spekter b) ter razlike med spektrom v območju valovnih števil 1738 cm ⁻¹ - 1700 cm ⁻¹ (B)..... | 78 |
| Slika 55: Kromatogram standarda levulinske kisline (A) in odparjene zmesi iz produkta utekočinjenja topolovina – DEG (B)..... | 79 |
| Slika 56: Poenostavljena prirejena shema pretvorbe biomase v levulinsko kislino..... | 80 |
| Slika 57: Mehanizem razgradnje 5-hidroksimetilfurfurala (HMF) v levulinsko in mravljično kislino ter nastanek stranskega produkta..... | 80 |
| Slika 58: Potencialno zanimivi derivati levulinske kisline)..... | 81 |
| Slika 59: Nihajni (FT-IR) spektri spektri utekočinjene topolovine (DEG, 3 % H ₂ SO ₄), posnete pri različnih časih trajanja reakcije (15, 30, 45, 60, 75, 95, 105, 130 min)..... | 82 |
| Slika 60: Kromatogram destilata reakcije med DEG in H ₂ SO ₄ pri T=180 °C in 95 min..... | 83 |
| Slika 61: Kromatogram destilata reakcije DEG+topolovina+H ₂ SO ₄ , (T= 180 °C, 95 min, les:DEG=1:5)..... | 83 |
| Slika 62: Mehanizem ciklične dehydratacije DEG v 1,4-dioksan..... | 84 |
| Slika 63: Furfural..... | 84 |
| Slika 64: Možne uporabe furfurala za sintezo spojin..... | 85 |
| Slika 65: Kromatogram destilata reakcije med glicerolom in H ₂ SO ₄ pri T=180 °C in 95 min..... | 86 |
| Slika 66: Kromatogram destilata reakcije med glicerolom, H ₂ SO ₄ in topolovino pri T=180 °C in 95 min, les:glicerol=1:3..... | 86 |
| Slika 67: Kromatogram destilata reakcije med glicerolom, H ₂ SO ₄ in smrekovino pri T=180 °C in 95 min, les:glicerol=1:3..... | 87 |
| Slika 68: Kromatogram destilata reakcije med glicerolom, H ₂ SO ₄ in celulozo pri T=180 °C in 95 min, celulzo:glicerol=1:3..... | 87 |
| Slika 69: Kromatogram destilata reakcije med glicerolom, H ₂ SO ₄ in slamo pri T=180 °C in 95 min, celuloza:glicerol=1:3..... | 88 |
| Slika 70: Nihajna (FT-IR) spektra utrjenega (spekter a) in tekočega (spekter b) utekočinjenega topolovega lesa brez DEG ter spekter odparjene zmesi iz produkta utekočinjenja topolovina – DEG (spekter c), (1, 2, in 3)-območja, ki označujejo karakteristične spremembe..... | 89 |
| Slika 71: Nihajna (FT-IR) spektra produkta, nastalega z reakcijo glicerola in H ₂ SO ₄ (spekter a) in glicerola čistoče p.a. (spekter b)..... | 90 |
| Slika 72: Mehanizem delovanja H ₂ SO ₄ na glicerol pri povišani temperaturi (180 °C)..... | 91 |
| Slika 73: Alifatski polieter keton (APEK) (n= 2-10000)..... | 91 |
| Slika 74: Nihajni (FT-IR) spekter tekočega (APK) (spekter a) in utrjenega (APEK) (spekter b) produkta nastalega z reakcijo glicerola in H ₂ SO ₄ | 92 |
| Slika 75: Nihajni (FT-IR) spekter tekoče utekočinjene topolovine (spekter a) in tekočega produkta nastalega z reakcijo glicerola in H ₂ SO ₄ (APK) (spekter b)..... | 93 |
| Slika 76: Nihajni (FT-IR) spekter tekoče (spekter a) in utrjene (spekter b) utekočinjene topolovine..... | 94 |
| Slika 77: Nihajni (FT-IR) spektri tekočih in utrjenih premazov 4 in 5 (modra in črna črta) ter tekočega in utrjenega premaza 6 (zelena in rdeča črta)..... | 96 |
| Slika 78: Dinamična termogravimetrična krivulja (zgoraj) in DSC krivulja (spodaj) utekočinjene topolovine v glicerolu pri 1 baru..... | 97 |
| Slika 79: HP-DSC krivulja (modra) utekočinjene topolovine v glicerolu in produkta med glicerolom in H ₂ SO ₄ (spodaj) temperaturnem območju od 20 °C do 350 °C..... | 99 |
| Slika 80: HP-DSC krivulja utekočinjene topolovine v glicerolu (termično neobdelane in termično obdelane (130 °C, 24 ur)) in produkta med glicerolom in H ₂ SO ₄ (termično neobdelanega in termično obdelanega (130 °C, 24 ur))..... | 99 |

| | |
|---|-----|
| Slika 81: Dinamična termogravimetrična krivulja utekočinjene topolovine v glicerolu v primerjavi s termično obdelanimi vzorci (24 ur, 48 ur in 72 ur na 130 °C). | 102 |
| Slika 82: Dinamična termogravimetrična krivulja produkta med kislino in glicerolom v primerjavi s termično obdelanimi vzorci (24 ur, 48 ur in 72 ur na 130 °C). | 102 |
| Slika 83: SEM-posnetek površine sistemov 3-G pred UPS (levo) in 3-G po UPS (desno) pri 35 kratni povečavi. | 104 |
| Slika 84: Posnetek SEM kristalov na površini sistema 3-G pri 250 kratni povečavi (levo) ter pri 2500 kratni povečavi. | 105 |
| Slika 85: Utrjen premaz 2 v prečnem prerezu, ter adhezijski lom. | 108 |
| Slika 86: Adhezijski lom premaza 1 v dveh (levo) in treh nanosih (desno). | 108 |
| Slika 87: Adhezijski in kohezijski lom premaza 3 v dveh nanosih. | 109 |
| Slika 88: Povprečne vrednosti trdote premazov 1 in 2 v odvisnosti od časa izpostavitve laboratorijskim (Lab) razmeram in razmeram v eksikatorju (Eks). | 111 |
| Slika 89: SEM-posnetek površine sistemov 4-PUR (levo) in 6-PUR (desno) pri 250-kratni povečavi. | 112 |

KAZALO PRILOG

Priloga 1: Premaz 1, nanesen na smrekovo podlago v dveh nanosih; pred UPS (levo) in po UPS (desno)

Priloga 2: Premaz 1, nanesen na smrekovo podlago v treh nanosih; pred UPS (levo) in po UPS (desno)

Priloga 3: Premaz 2, nanesen na smrekovo podlago v enim nanosu; pred UPS (levo) in po UPS (desno)

Priloga 4: Premaz 3, nanesen na smrekovo podlago v dveh nanosu; pred UPS (levo) in po UPS (desno)

Priloga 5: Premaz 3, nanesen na smrekovo podlago sušeno 24 ur na 130°C v dveh nanosih; pred UPS (levo)
in po UPS (desno)

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

#- Dodana oznaka pri slikah pomeni, da smo prosili za dovoljenje za objavo, vendar negativnega odgovora nismo dobili

1 UVOD

Slovenija je leta 1998 podpisala Kjotski protokol in se s tem zavezala, da bo v letih od 2008 do 2012 zmanjšala emisije toplogrednih plinov (ogljikovega dioksida (CO_2), metana (CH_4), didušikovega oksida (N_2O), fluoriranih ogljikovodikov (HFC), perfluoriranih ogljikovodikov (PFC) in žveplovega heksafluorida (SF_6)) skupaj za 8 % v primerjavi z letom 1986 (Zakon..., 2002). Koncentracija ogljikovega dioksida se je v atmosferi od leta 1750 povečala za 34 %. Sedanja (2010) koncentracija le-tega v ozračju je verjetno najvišja v zadnjih 20 milijonih let, zato ga je treba zmanjšati.

Uporaba biomase kot obnovljivega vira pridobiva na veljavi zaradi vse večjega zavedanja o posledicah, ki nastajajo zaradi brezbrižnega izkoriščanja fosilnih goriv, kot so premog, nafta in naravni plin. Ena izmed najpomembnejših posledic takega ravnanja je globalno segrevanje ozračja zaradi povečane koncentracije ogljikovega dioksida in ostalih toplogrednih plinov, ki nastajajo pri izgorevanju fosilnih goriv ter pri drugih procesih. Ti plini preprečujejo ohlajanje Zemlje s sevanjem, kar povzroča zviševanje globalnih temperatur, krčenje alpskih ledenikov, povišanje gladine morske vode, med drugim tudi zaradi topljenja ledenikov, kisel dež, rekordne temperature, poplave, suše, spremembe morskih tokov ter tako zelo hitre spremembe v naravi v primerjavi s stanjem, ki smo ga bili navajeni do sedaj. Zaradi teh dejstev se človeštvo nagiba k izkoriščanju obnovljivih virov energije.

Les želimo uporabiti kot naraven, obnovljiv material, z bolj ali manj nespremenjenimi mehanskimi, fizikalnimi ter estetskimi lastnostmi. Te lastnosti se lahko spreminjači zaradi delovanja biotičnih (bakterije, glive, insekti) in abiotičnih dejavnikov (visoke in nizke temperature, veter, voda, žarki UV, kemikalije, plini), zato je potrebno les površinsko obdelati in zaščititi. Vendar lahko tudi premazna sredstva za površinsko obdelavo in zaščito lesa obremenjujejo okolje z emisijami lahkoklapnih organskih spojin (HOS). Za zmanjšanje teh vplivov so komercialno že precej časa dosegljivi UV sušeči premazi, praškasti premazi ter laki na vodni osnovi, ki so okoljsko sprejemljivejši, saj vsebujejo le malo organskih topil (ali so celo brez njih) ter visok delež snovi, ki na površini tvorijo tanke plasti (filme). Druga vrsta za okolje sprejemljivejših premaznih sredstev so laki, ki vsebujejo večji delež naravnih olj.

Kljub večji okoljski sprejemljivosti omenjenih lakov pa so veziva v njih običajno sintetične snovi, ki so največkrat derivat nafte in drugih fosilnih goriv. Eden od možnih prispevkov k zmanjšanju uporabe fosilnih virov bi bila veziva na osnovi naravnih polimernih snovi oz. obnovljivih virov – biomase. S tem bi nadomestili deriveate fosilnih virov. Premazno sredstvo z vezivi na osnovi obnovljivih virov naj bi imelo odpornostne in ostale karakteristike vsaj enakovredne klasičnim komercialno dosegljivim premazom.

Pojem biomasa opredeljuje organsko, nefosilno snov biološkega izvora. V to skupino uvrščamo: les in lesne ostanke (lesna biomasa), ostanke iz kmetijstva, nelesnate rastline uporabne za proizvodnjo energije, ostanke pri proizvodnji industrijskih rastlin, sortirane odpadke iz gospodinjstev, odpadne gošče oz. usedline ter organsko frakcijo mestnih komunalnih odpadkov, odpadne vode živilske industrije, alge in vodne rastline (Pogačnik in Krajnc, 2000).

V skupino lesne biomase, ki jo je smotrno uporabljati za namene snovne pretvorbe, uvrščamo: manj kvaliteten les iz gozdov, les iz površin v zaraščanju, les iz kmetijskih in urbanih površin, lesne ostanke primarne in sekundarne predelave lesa (lesni prah, žaganje, žamanje, ostružki, kosovni odpadki ...).

Lesno biomaso je možno s primernimi tehnološkimi procesi uporabiti neposredno (npr. sežiganje) ali jo pretvoriti v trdne, plinaste in tekoče sekundarne energijske ali snovne nosilce, katere je možno uporabiti za organsko sintezo. Za sintezo bio-polimerov je najprimernejši tako imenovan utekočinjen les, ki je produkt termokemične reakcije biomase z dodatki ali brez njih in s svojimi reaktivnimi mesti predstavlja največkrat eno komponento v dvo ali več-komponentnih sistemih. Pri utekočinjanju biomase gre za izredno kompleksne procese razgradnje lignoceluloznih materialov, katerih mehanizem je v veliki meri neraziskan in neznan, tudi zaradi izredne variabilnosti vhodne surovine. Kljub temu je ta proces zelo zanimiv, saj lahko na ta način večino biomase s precej visokim izkoristkom pretvorimo v tekoč, v kemijskem smislu največkrat manj variabilen ali homogenejši produkt. Iz literature je razvidno, da v nadaljevanju utekočinjen les vstopa v reakcije sinteze polimerov kot ena komponenta v večkomponentnem sistemu.

Cilj tovrstnih raziskav je optimirati utekočinjanje lesne biomase z večbaznimi alkoholi ter kljub nepoznavanju mehanizma utekočinjenja izdelati in okarakterizirati okolju prijazne premaze, ki v svoji formulaciji vsebujejo vse produkte utekočinjanja lesa. V disertaciji bomo osvetlili najpomembnejše karakteristike novih prototipnih premazov, ki definirajo uporabne in ostale lastnosti na novo tvorjenih biopolimerov.

Glede na zastavljen cilj dela smo postavili naslednje hipoteze:

- Z optimizacijo sistema dietilen glikol (DEG) – topolovina lahko dosežemo maksimalni izkoristek reakcije ter tako izdelamo utekočinjen les.
- Dodatek katalizatorja ali katalizatorjev v utekočinjen les bo imel sinergističen učinek in tako skrajšal čas utrjevanja prototipnega premaza.
- Spremenjeno vezivo in različna razmerja med sestavinami premaza vplivajo na najpomembnejše lastnosti sistema substrat – premaz.
- Prototipni utrjen premaz v trenutni fazи razvoja bo slabše odporen proti staranju in tako tudi manj trajen od lesa, premazanega s komercialnimi premazi.

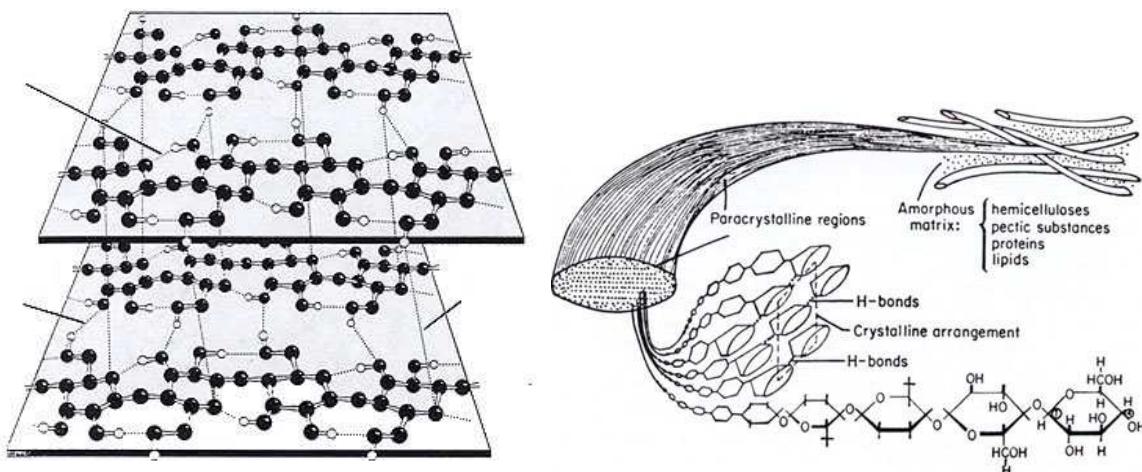
2 PREGLED OBJAV

2.1 NAJPOMEMBNEJŠE KEMIČNE KOMPONENTE LESA

2.1.1 Celuloza

Celuloza je homopolisaharid, sestavljen iz β -D-glukopiranoznih enot, ki so med seboj povezane z (1-4) glukozidno vezjo. Delež celuloze se med iglavci in listavci ne razlikuje preveč in znaša med 40 % do 50 % lesa. Celulozne molekule so popolnoma linearne in nerazvezane in imajo močno tendenco k ustvarjanju intra in intermolekularnih vodikovih vezi. Agregirane celulozne molekule tvorijo mikrofibrile, le te pa so sestavljene iz izmeničnih kristaliničnih in amorfnih območij, katerih delež variira v odvisnosti od lesne vrste. Dimer je celobioza, dve (1-4) vezani β -D-glukozni enoti. Verige celuloze tvorijo plasti, ki so med seboj povezane s šibkimi van der Waalsovimi vezmi (Hon in Shiraishi, 2001; Fengel in Wegener, 1989; Horvath, 2006).

Mikrofibrile se združujejo v fibrile. Zaradi fibrilarne strukture in močnih vodikovih vezi ima celuloza visoko natezno trdnost ter odpornost proti mnogim topilom, razredčenim kislinam in bazam. Kristalinična področja celuloze so najbolj odporni deli celuloze, medtem ko so amorfni deli celuloze bolj dovetni za biološki razkroj in kemično tretiranje. Stopnja polimerizacije celuloze znaša od 1000 do 15000 in je odvisna od vrste lesa ter stopnje razpada, ki jo uporabljeni metoda povzroči (Yawalata, 2001).

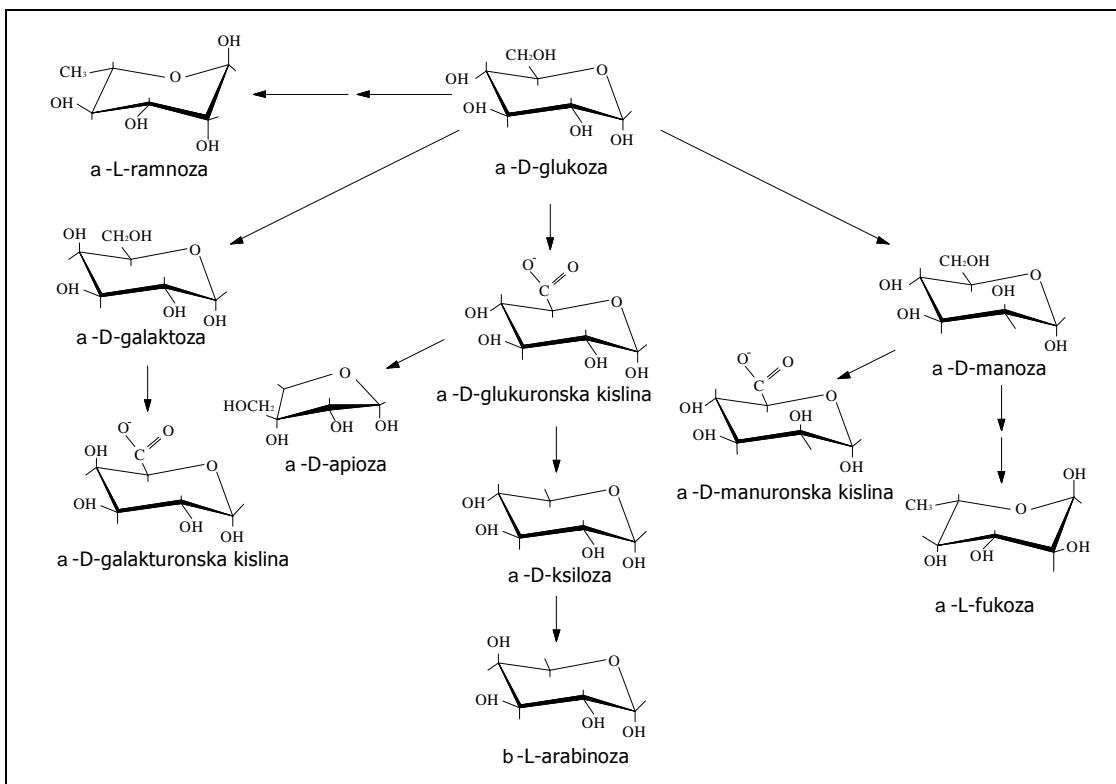


Slika 1: Intra in inter molekularne vezi med celuloznimi fibrilami (# Lecture Eighteen ..., 2010).

Figure 1: Intra-chain, inter-chain and inter-sheet hydrogen bonding in the cellulose fibrils (# Lecture Eighteen ..., 2010).

2.1.2 Hemiceluloze

Hemiceluloze so heteropolimeri - heteropolisaharidi, sestavljeni iz D-ksiloze, D-manoze, D-galaktoze, D-glukoze, L-arabinose in L-ramnoze, 4-O-metil-D-glukuronske kisline, D-glukuronske kisline in galakturonske kisline (slika 2). D-ksiloza, D-manoza, D-galaktoza, D-glukoza in L-arabinose so sladkorji, ki jih najdemo v večini lesnih vrst, medtem ko L-ramnoza obstaja samo v hemicelulozah nekaterih listavcev (Yawalata, 2001).



Slika 2: Monomerne enote lesnih hemiceluloz (# Lecture Eighteen ..., 2010).

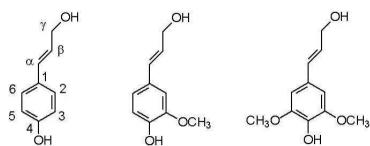
Figure 2: Monomer components of wood hemicelluloses (# Lecture Eighteen ..., 2010).

Hemiceluloze, izolirane iz iglavcev in listavcev, se med seboj razlikujejo. Hemiceluloze iglavcev v osnovi vsebujejo galaktoglukomanane (do 20 %), arabinogalaktane (manjše količine) in tudi ostale polisaharide v manjših količinah.

Hemiceluloze listavcev v glavnem sestavljajo glukuroksilan (15 %-30 %), glukomanan (2 %-5 %) in ostali polisaharidi. Stopnja polimerizacije hemiceluloz je od 100-300, so veliko manj urejene kot celuloza in so amorfne, kar je posledica njihove razvejanosti in nelinearne zgradbe. Zato se ne združujejo v mikrofibre, ampak se z vodikovimi vezmi vežejo na celulozne mikrofibre in jih povežejo v trden pletež (Torelli, 2000). Hemiceluloze so dvodimenzionalni polimeri, ki se enostavno raztapljamaju v alkalnih topilih, delno tudi v vodi (Yawalata, 2001).

2.1.3 Lignin

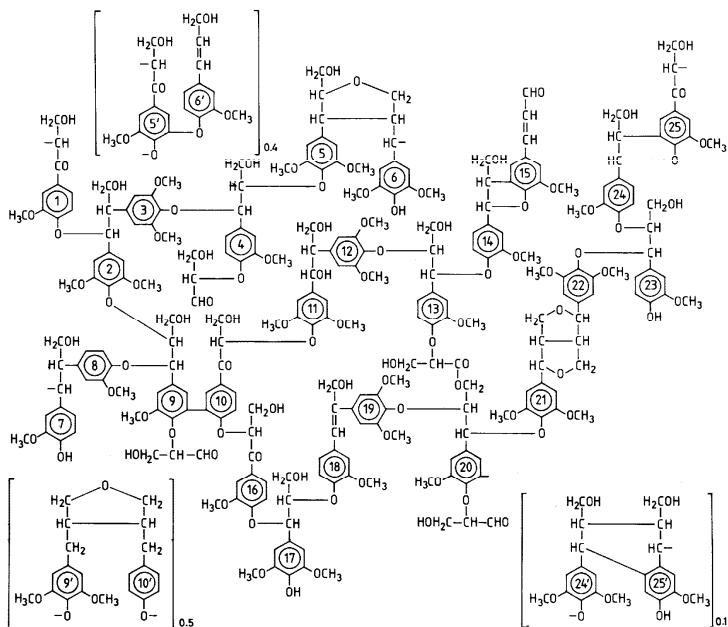
Lignin je kompleksen, amorfen fenilpropanoidni polimer, ki v glavnem nastane z oksidativno kondenzacijo treh monomernih p-hidroksi cinamil alkoholov: p-kumarilnega koniferilnega, ter sinapilnega (slika 3). Ti alkoholi se med seboj razlikujejo v stopnji metoksilacije (Fengel in Wegener, 1989). Kadar se ti monolignoli vključijo v lignin, jih imenujemo p-hidroksifenilne, gvajacilne in siringilne enote. Poleg tega so v ligninski polimer vključene tudi druge komponente, npr. hidroksi cinamil aldehidi, hidroksi cinamil acetati, hidroksi cinamil p-hidroksibenzoati, hidroksi cinamil p-kumarati, hidroksi cinamatni estri (Raes in sod., 2003).



Slika 3: Glavni trije monolignoli v nativnem ligninu (Freudenberg in Neish, 1968).

Figure 3: The three common monolignols (Freudenberg and Neish, 1968).

Lignin kot kompleksna makromolekula s tridimenzionalno strukturo nima pravilno razvrščenih in ponavljačih se enot kot celuloza ali hemiceluloze. Zato je mogoče njegovo strukturo predstaviti le z modeli (slika 4) (Fengel in Wegener, 1989).

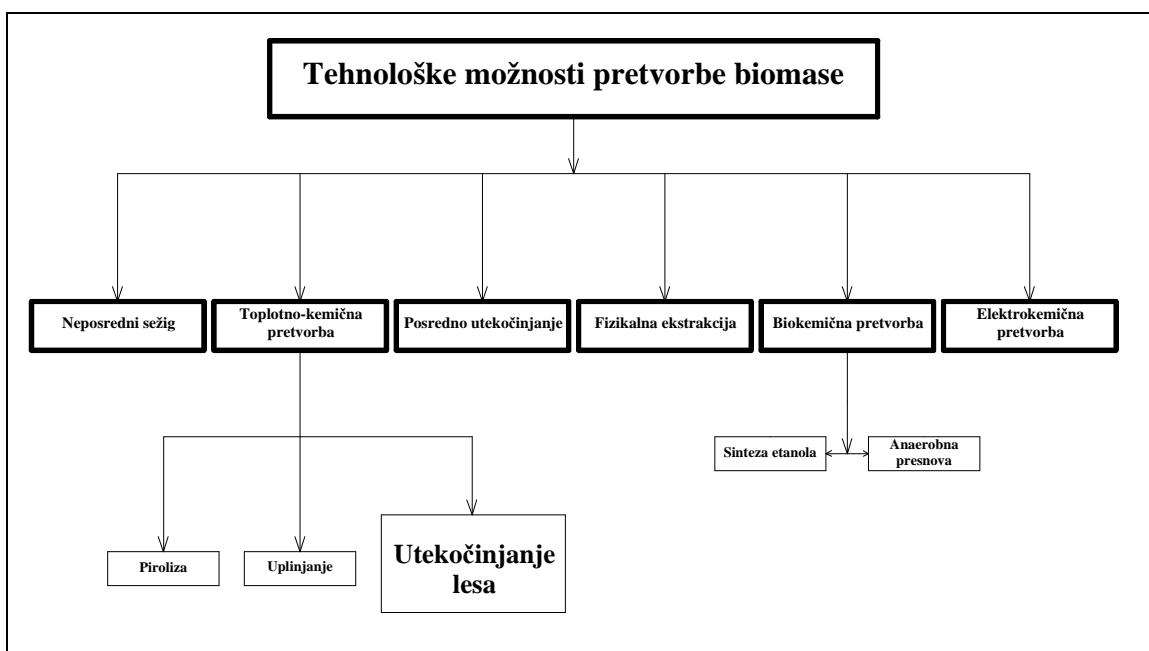


Slika 4: Predlagana shema strukture lignina (Nimz, 1974).

Figure 4: Schematic representation of lignin (Nimz, 1974).

2.2 PROCESI PRETVORB BIOMASE

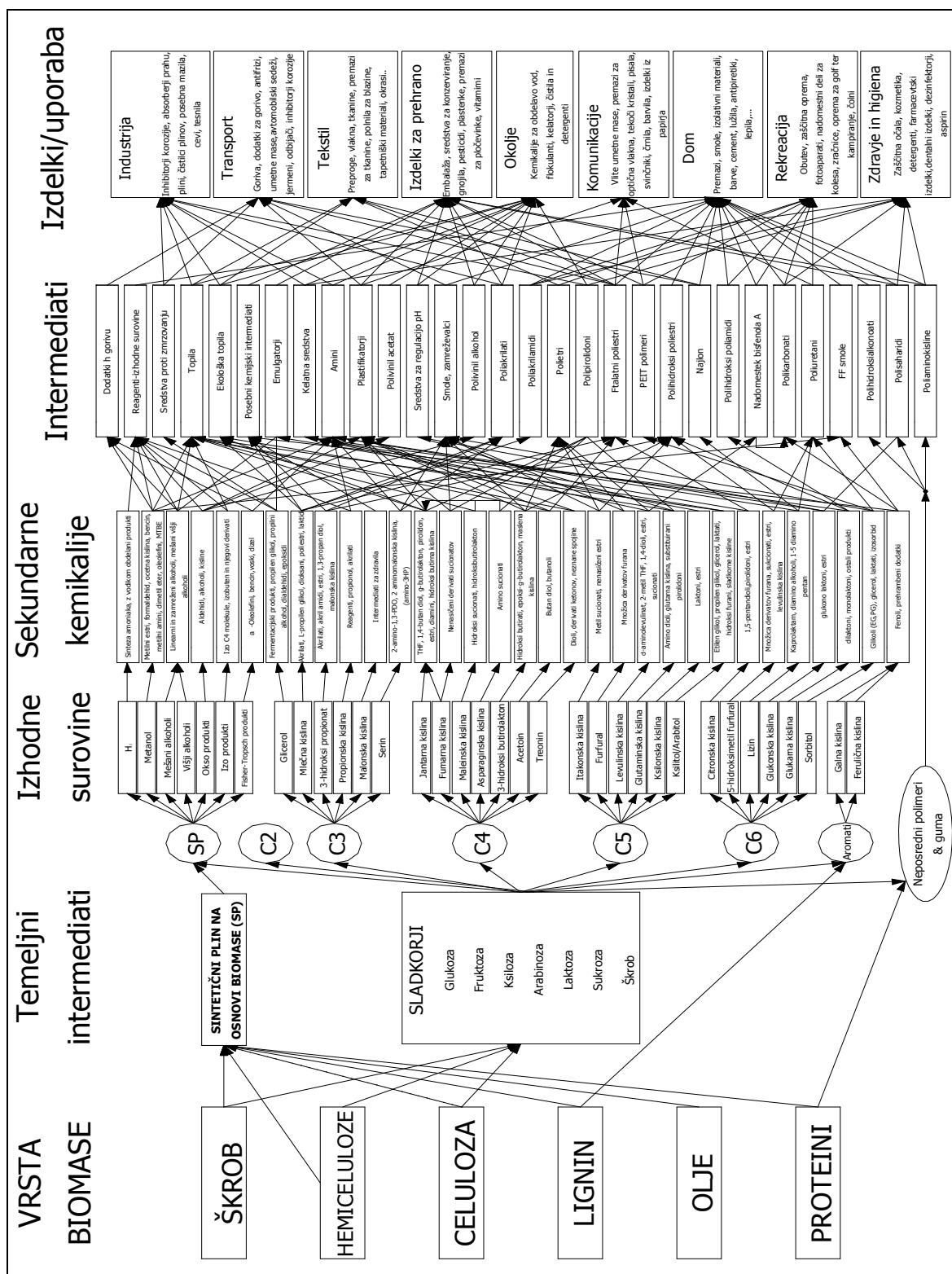
Lesno biomaso je možno z različnimi tehnološkimi procesi pretvoriti v različne oblike snovi, odvisno od karakteristik vhodnega materiala in oblike agregatnega stanja (plini, tekoča goriva, trdna). Možnosti uporabe biomase kot vira surovin so na splošno razdeljene v šest kategorij (slika 5). Najpomembnejša načina pretvorbe sta biokemični in toplotno-kemični (ob uporabi kemikalij in temperature ter tlaka), (Küçük in Demirbas, 1997).



Slika 5: Tehnološke možnosti pretvorbe biomase.

Figure 5: Classification of biomass conversion technologies.

Na sliki 6 so prikazane nekatere najzanimivejše surovine, ki jih lahko pridobimo iz biomase (škrob, hemiceluloze, celuloza, lignin, olja, proteini) s kombinacijami biokemičnih in termokemičnih pretvorb. Glede na število ogljikovih atomov (C₂–C₆) ter agregatno stanje pridobljenih temeljnih intermediatov iz biomase, lahko iz le-teh pridobimo izhodne surovine, ki nam služijo za izdelavo sekundarnih kemikalij, ki jih lahko pretvorimo v končne izdelke in uporabimo (Werpy in Petersen, 2004).



Slika 6: Prijeljena shema možnih pretvorb biomase v: temeljne intermediate, izhodne surovine, sekundarne kemikalije, intermediate ter v izdelke (Werpy in Petersen, 2004).

Figure 6: Modified model of a biobased product flow-chart for biomass feedstocks (Werpy in Petersen, 2004).

2.2.1 Neposredni sežig lesne biomase

Naravni polimeri, les in lignocelulozni materiali ob izpostavitvi ognju ali drugemu viru intenzivne toplotne irreverzibilno spremenijo strukturo ali zgorijo, odvisno od razmer in časa izpostavitve. Pri gorenju se sprošča toplota in pride do pojava kemiluminescence. Obseg sprememb je odvisen od dovedene toplotne, razmer ter časa izpostavitve (White in Dietenberger, 2001).

Neposredni sežig lesne biomase največkrat uporabljamo za pridobivanje toplotne energije (ogrevanje) in pare, ki jo posredno uporabljamo za proizvodnjo električne energije (Küçük in Demirbas, 1997). Povprečna kalorična vrednost lesa je za absolutno suh les 19 MJ/kg, vendar je le-ta odvisna od vsebnosti vlage, količine pepela in ekstraktivov ter velikosti kosov, ki jih sežigamo (žagovina, sekanci, polena). Lesna skorja različnih drevesnih vrst ima v povprečju nekoliko višje kalorične vrednosti (18,7 MJ/kg–22,7 MJ/kg) od lesa, vendar vsebuje tudi več pepela in umazanij. Prednosti lesne biomase za namene sežiganja so na splošno nizka vsebnost pepela in žvepla (Fengel in Wegener, 1989).

V idealnem primeru predstavlja gorenje popolno oksidacijo trdnega organskega dela goriva v plina CO_2 in H_2O v ustreznem razmerju glede na kemijsko strukturo goriva. Ogljik, vodik in kisik so glavni elementi lesne biomase, ki z eksotermno reakcijo reagirajo med gorenjem v prej omenjena CO_2 in H_2O . Količina ogljika in vodika pozitivno prinaša k skupni kalorični vrednosti, medtem ko vsebnost kisika negativno (Obernberger in sod., 2006).

Sežig biomase je sestavljen iz treh faz: (Kashiwagi, 2001)

1. preliminarne brezplamenske faze,
2. glavne faze; piroliza (termični razpad v odsotnosti kisika) in uplinjanje (prisotnost kisika),
3. končna oksidacija nastalega oglja in nastalih plinov, nastanek pepela.

2.2.1.1 Preliminarna brezplamenska faza

Faza vključuje dehydratacijo in izparevanje tekočih in hlapnih komponent lesa ter segrevanje le-tega do temperature, ki zaznamuje začetek toplotnega razkroja. Segrevanje lesa (naravnih polimerov) do temperature 105 °C ima za posledico izhlapevanje vode in intenzivno sušenje. Reakcije, ki potekajo v tej fazi, so večinoma endotermne (Lingens in sod., 2005).

2.2.1.2 Glavna faza

Faza vključuje toplotni razkroj produktov (pirolizo) in njihov vžig (oksidacijo) ter gorenje vnetljivih plinov, razširitev plamena, povečanje toplotnega fluksa in izgubo mase lesa.

Pri temperaturi od 150 °C do 200 °C pride do počasnega termičnega razpada komponent lesa, kar ima za posledico sprostitev plinastih produktov. Vezi med glavnimi komponentami lesa (lignin, celuloza in polioze) začnejo popuščati in les porumeni.

Degradacija lignina je eksotermna reakcija in se začne pri 160 °C. Toplotna razgradnja lignina (hidroliza) vodi v nastanek fenolnih substanc zaradi cepljenja etrskih vezi in vezi ogljik-ogljik, kar ima za posledico nastanek oglja (Bartkowiak in Zakrzewski, 2004). Med 150 °C in 300 °C se cepijo α - in β -aril alkil etrske vezi. Pri temp. okoli 300 °C se začnejo razcepljati tudi alifatske stranske vezi aromatskega obroča, na koncu se cepijo še vezi ogljik-ogljik znotraj strukture lignina (LeVan, 1989).

Toplotna stabilnost polisaharidov z nizko molekulsko maso (hemiceluloze) je nižja od stabilnosti celuloze, zato se začne pri temperaturi 180 °C do 260 °C hidroliza le-teh, kar v večji meri povzroči nastanek negorljivih plinov, v manjši meri pa nastanek katraniziranih produktov (Kashiwagi, 2001; LeVan, 1989). Deacetiliranje hemiceluloz povzroča nastanek ocetne kisline. Polioze listavcev vsebujejo več ksilanov od iglavcev. Pentozani (ksilani) so najmanj toplotno stabilni, zato so le-ti najbolj dovetni za procese hidrolize in dehidratacije. Plini, ki nastajajo pri teh procesih, so sestavljeni iz negorljivega CO₂ (70 %) in gorljivega CO (30 %). Reakcije, ki potekajo, so lahko eksotermne ali endotermne, odvisno od dostopnosti kisika. Eksotermne reakcije, ki povzročajo nastanek večjih emisij plinov, se začnejo pri temperaturi od 200 °C do 260 °C in lahko pomenijo začetek lokalnega vžiga ogljikovodikov z nizkotočkovnih vnetišč.

Razgradnja celuloze se začne v temperaturnem območju od 260 °C do 350 °C in je primarno odgovorna za nastanek gorljivih hlapnih zmesi (Shafizadeh, 1984). Razgradnjo celuloze spremljajo dehidratacija, hidroliza, oksidacija, dekarboksilacija in transglikozilacija. Termični razpad, ki vodi do depolimerizacije celuloze, lahko pospešijo voda, kisline in kisik. Z višanjem temperature se stopnja polimerizacije celuloze zmanjšuje, posledično nastajajo prosti radikali, karbonilne, karboksilne in hidroperoksidne skupine. Stopnja razgradnje se stopnjuje z višanjem temperature (LeVan, 1989).

2.2.2 Biokemična pretvorba lesne biomase

Biokemična pretvorba je proces, pri katerem mikroorganizmi pretvorijo biomaso v plin (CO₂/CH₄), kompost ali gnojilo, vodo ali etanol (C₂H₅OH). Biokemična pretvorba vključuje tri osnovne korake (Küçük in Demirbas, 1997):

- (1) aerobno fermentacijo, katere produkti so kompost, ogljikov dioksid in voda,

- (2) anaerobno fermentacijo, pri kateri se proizvedejo gnojilo, metan in ogljikov dioksid,
- (3) alkoholno fermentacijo, pri kateri nastanejo etanol, ogljikov dioksid in drugi stranski produkti fermentacije.

2.2.3 Toplotno-kemične pretvorbe lesne biomase

Trije najpomembnejši procesi toplotno-kemične pretvorbe biomase so konvencionalna, hitra in »flash« piroliza, neposredno utekočinjenje in uplinjevanje.

2.2.3.1 Konvencionalna, hitra in »flash« piroliza

Konvencionalna piroliza (majhna hitrost segrevanja $0,1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ – $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, nizke do srednje visoke temperature in dolgi zadrževalni časi od $5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ do $30\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) je kompleksna nepopolna toplotna razgradnja lesnih komponent biomase s končno temperaturo okoli $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ brez prisotnosti ali pri omejenem dostopu oksidanta (npr: kisik) (Küçük in Demirbas, 1997).

Rath in sodelavci (2003) opisujejo pirolizo kot vsoto neodvisnih reakcij treh glavnih komponent lesa v prej omenjenih razmerah.

Produkte, ki nastanejo, delimo na hlapno frakcijo, ki je sestavljena iz plinov (nekondenzirajoči plini), tekoče frakcije in na trdni ostanek, ki vsebuje anorganske komponente (oglje, pepel) (Demirbas, 2002).

Tekoča pirolizna frakcija je sestavljena iz vodne in nevodne faze (Demirbas, 2004). Vodna faza vsebuje širok spekter oksidiranih organskih spojin z nizko molekulsko maso. Nevodna faza pa je sestavljena iz vodi netopnih organskih, v glavnem aromatskih spojin visoke molekulske mase. Nevodno fazo imenujemo tudi bio olje ali katran in je tudi ekonomsko najzanimivejša.

Težka in lahka frakcija bio olja se lahko uporabi za izdelovanje impregnacijskih sredstev ter v zdravstvene namene (gvajakol). Težka frakcija se uporablja tudi za izdelovanje kreozota. Lesni špirit / alkohol, pridobljen na ta način, vsebuje do 60 % metanola, ki se lahko uporablja tudi kot sredstvo za denaturacijo etanola (Fengel in Wegener, 1989).

Piroliza lesne biomase je kompleksen proces, odvisen od razmer, pri katerih se izvaja. Na izkoristek in sestavo produktov, nastalih pri pirolizi, imajo največji vpliv vrsta biomase, kemična in struktturna sestava (npr: začetna vlažnost lesa, vrsta lesa), velikost vzorca, temperatura, temperaturni gradient pirolize, atmosfera, tlak in nastavitev reaktorja (Demirbas, 2004). Konvencionalni proces pirolize lesa so raziskovali ločeno v diskretnih temperaturnih območjih (conah). Cona A vključuje temperaturo do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, kjer površina lesa dehidratira, kar ima za posledico sproščanje vodne pare, ogljikovega dioksida, mravljične kisline, ocetne kisline in glioksala. S povišanjem temperature na $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $260\text{ }^{\circ}\text{C}$

°C (cona B) se dodatno sprošča še ogljikov monoksid. Reakcije, ki potekajo v tej fazi, so večinoma endotermne, produkti so v glavnem nekondenzirajoči plini.

Piroliza (cona C) se začne pri temperaturah med 262 °C in 500 °C. Reakcije, ki potekajo tukaj, so eksotermne, sproščajo se vnetljivi plini kot so ogljikov monoksid (cepitev ogljikovih vezi), metan, formaldehid, mravljinčna kislina, ocetna kislina, metanol in vodik. V tej stopnji pa nastaja tudi oglje. Primarni produkti lahko reagirajo med seboj. Če temperaturo dvignemo nad 500 °C (cona D), pride do izrazitih sekundarnih reakcij, kjer se formira oglje (karbonizacija). Višja lesna vlažnost ali vlažnost v reaktorju se odražata v večjem deležu oglja.

Postopek pirolize je možno prilagoditi glede na želene končne produkte v pirolitskih reaktorjih (Demirbas, 2001). Nizka temperatura, visoka hitrost segrevanja in kratki zadrževalni časi povečajo delež tekočih produktov. Za visok delež oglja sta potrebna nizka temperatura in nizko temperaturno razmerje. Za visok delež plinov so potrebni visoka temperatura, nizko temperaturno razmerje in dolgi zadrževalni časi (Demirbas, 2001). Mehanizem razgradnje celuloze, hemiceluloz in lignina kot osnovnih gradnikov lesa pri procesu pirolize je zelo kompleksen, v osnovi se najprej razgradijo hemiceluloze (196 °C – 256 °C) nato celuloza (236 °C–346 °C) in na koncu lignin (276 °C–496 °C), (Demirbas, 2000).

Pri hitri pirolizi je hitrost segrevanja mnogo višja, v primerjavi s konvencionalno pirolizo in znaša od 10 °C/s do 200 °C/s. Hitra piroliza je učinkovitejša metoda, če želimo iz biomase pridobivati tekoče frakcije in pline. Delež dobljene tekoče frakcije je višji zaradi hitrejšega naraščanja temperature. V povprečju pri hitri pirolizi dobimo 60 %–75 % tekočih bio olj, 15 %–25 % trdnega oglja in 10 %–20 % nekondenzirajočih plinov. Razmerja med produkti so odvisna od uporabljenih surovine (Bahng in sod., 2009).

Flash piroliza je izboljšana metoda hitre pirolize, kjer je hitrost segrevanja še hitrejša in znaša več kot 1000 °C/s, z zadrževalnimi časi nekaj sekund. Zaradi hitrejšega segrevanja in kratkih zadrževalnih časov je treba za boljši izkoristek najprej pripraviti surovino manjših dimenzijs (Bahng in sod., 2009).

2.2.3.2 Uplinjevanje

Uplinjevanje je oblika pirolize, ki se izvaja pri visokih temperaturah (1000 °C) v uplinjevalnikih, z namenom pridobiti plinaste produkte ter majhen delež oglja in pepela. Plini, ki nastanejo, so mešanica ogljikovega monoksida, vodika in metana, skupaj z ogljikovim dioksidom in dušikom. Nastale pline je možno uporabiti za proizvodnjo električne energije s pomočjo tehnologije plinskih turbin (Demirbas, 2001). Upliniti je možno najrazličnejšo biomaso (les, oglje, kokosove olupke, riževe lupine).

2.3 UTEKOČINJANJE LESA

Tretji proces, ki sodi v sklop postopkov toplotno-kemične pretvorbe lesa, je utekočinjanje lesa. Ker pa je utekočinjanje lesa ena najpomembnejših tem v tej disertaciji, ga obravnavamo posebej v svojem poglavju. Alternativna pot konvencionalne, hitre in flash pirolize za namen pridobitve tekočih olj (energijskih nosilcev ali prekurzorjev za kemijsko sintezo) iz lesa je njegovo utekočinjanje (Rezzoug in Capart, 2002). Bouvier in sod. (1988) glede na končne produkte definirajo dve glavni poti utekočinjanja lesa:

1. razstavljanje/razklop lesa v polimere. Osnovni pomen razklopa lesa je pridobiti osnovne lesne polimere (lignin, celuloza, hemiceluloze) kot surovino v kemijski sintezi,
2. toplotno-kemično pretvorbo lesnih polimerov v produkte z nizko molekulsko maso, ki bi lahko služili kot nadomestek fosilnim gorivom - nafti.

Literaturnih podatkov o termokemičnih pretvorbah biomase je v izobilju. Zato smo dosegljive in relevantne literaturne informacije o utekočinjanju lesa smiselno razdelili na dva bistvena sklopa, ki zajemata:

1. katalitično in nekatalitično neposredno utekočinjanje,
2. utekočinjanje biomase z reakcijo solvolize.

2.3.1 Neposredno utekočinjanje

Neposredno utekočinjanje je toplotno-kemični proces, pri katerem organsko snov (lesno biomaso) spremenimo v tekoči produkt z višjo uporabno vrednostjo. Ker je les pri sobni temperaturi bolj ali manj odporen proti razgradnji s kemikalijami, je treba dovesti dodatno toplotno, če želimo doseči ali pospešiti procese razpadanja. Pri tem v tekočem mediju z ustreznim katalizatorjem pri povišani temperaturi in pri ustrezнем tlaku porušimo makrostrukturo lesa. Prisotne lesne polimere nato pretvorimo v nestabilne in reaktivne fragmente, ki so sestavljeni iz luhkih molekul, ki imajo tendenco k repolimerizaciji v kompleksne oljne zmesi ustrezne molekulske mase. Kemizem nastalih produktov je zato močno odvisen od temperature in narave reakcijskega medija. Pri neposrednem utekočinjanju kot medij največkrat uporabimo vodo (nekatalitično utekočinjanje) ali vodo z dodanim katalizatorjem (katalitično utekočinjanje), ki je lahko kisle ali bazične narave, pri ustreznom tlaku in temperaturi (Zhong in Wei, 2004). Razlika med neposrednim utekočinjanjem in pirolizo je uporabljena temperatura reakcije, ki je nižja ($252\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $327\text{ }^{\circ}\text{C}$) od temperature pri procesu pirolize, vendar so uporabljeni ustrezno višji tlaki od (5 MPa do 20 MPa), (preglednica 1), prav tako pa pri pirolizi ni potreben katalizator. Tudi

kinetika nastanka oljnih zmesi je pri pirolizi drugačna od kinetike zmesi, ki nastanejo s homogeno reakcijo v plinski fazi (Bouvier in sod., 1988; Demirbas, 2000). Izdelava reaktorjev za neposredno utekočinjanje je tudi kompleksnejša in posledično dražja kot tistih za pirolizo, zato slednjo bolj pogosto uporablajo za opisane namene (Demirbas, 2001).

Preglednica 1: Primerjava neposrednega utekočinjanja in pirolize (Demirbas, 2000).

Table 1: Comparison of direct liquefaction and pyrolysis (Demirbas, 2000).

| Proces: | Temperatura (°C) | Tlak (MPa) | Sušenje |
|----------------------------|------------------|------------------------|------------|
| Neposredno utekočinjanje | 252–327 | 5–20 | nepotrebno |
| Piroliza | 377–527 | 0,1–0,5 | potrebno |
| Solvolitično utekočinjanje | 180–250 | 0,1 (atmosferski tlak) | nepotrebno |

2.3.1.1 Katalitične reakcije - vpliv kislega katalizatorja v vodi

V kislem mediju pod 120 °C hemiceluloze depolimerizirajo v furfural in derivate organskih kislin. Celuloza se pri tej temperaturi ne spremeni. Pri povišani temperaturi (200 °C–220 °C) pride do kisle hidrolize glukozidnih vezi, kar ima za posledico depolimerizacijo celuloze. Tudi glukoza se pri tej temperaturi pretvori v hidroksi-metil furfural. Pri 160 °C–180 °C se cepijo L-etrskie vezi, tvorijo se benzilijevi ioni (Bouvier in sod., 1988).

2.3.1.2 Katalitične reakcije - vpliv bazičnega katalizatorja v vodi

V bazičnem mediju reakcije hidrolize ogljikovih hidratov potekajo pri višjih temperaturah, pod 140 °C pride do cepljenja glukozidnih vezi celuloze. Toplotni razkrok ogljikovih hidratov postane značilen pri 250 °C, lignina pa pri 280 °C. Hidroksilne skupine pospešijo delignifikacijo s cepljenjem etrskih vezi, kar prispeva k raztpljanju lignina in njegovega kompleksa z ogljikovimi hidrati (Bouvier in sod., 1988). Alkalne ali bazične soli kot so natrijev karbonat (Na_2CO_3) in kalijevev karbonat (K_2CO_3), lahko delujejo kot katalizatorji pri hidrolizi makromolekul kot sta celuloza in hemiceluloza in iz katerih nastanejo manjši fragmenti. Ti fragmenti nato s kemičnimi reakcijami kot so dehydratacija, dehidrogeniranje, deoksigeniranje in dekarboksiliranje razpadejo v še manjše molekule. Te molekule nato kondenzirajo, tvorijo obroče in polimerizirajo, kar ima za posledico nastanek novih zmesi, predvsem aromatskih (Demirbas, 2000a). Zhong in Wei, (2004) sta preučevala vpliv kalijevega karbonata (K_2CO_3) na izkoristek reakcije utekočinjenja z destilirano vodo in deleža ostanka lesa vrste *Cunninghamia lanceolata* Lamb. v

temperaturnem območju od 260 °C do 360 °C. Ugotovila sta, da 10 % dodatek katalizatorja glede na maso vhodne surovine signifikantno poveča izkoristek reakcije. Najvišji izkoristek (v acetonu topni del težkih olj ali utekočinjenega lesa) se je pojavil pri temperaturi 340 °C in je znašal 32 %, brez dodatka katalizatorja pa 21 %. Prav tako se je zmanjšal delež ostanka (v acetonu netopni del) v povprečju z 28 % na 12 %. Pri utekočinjanju drugih lesnih vrst (*Fraxinus mandshurica* Rupr., *Pinus massoniana* Lamb., *Populus tomentosa* Carr.) sta ugotovljala tudi vpliv deleža lignina na izkoristek reakcije in prišla do sklepa, da je vpliv katalizatorja na izkoristek reakcije neznačilen pri lesni vrsti *Populus tomentosa* Carr. Pri lesni vrsti *Fraxinus mandshurica* Rupr. pa je vpliv katalizatorja celo nepomemben, kar pripisujeta dejству, da ta lesna vrsta vsebuje najmanjši delež lignina. Katalizator lahko signifikantno zmanjša kondenzacijo in repolimerizacijske sekundarne reakcije vmesnih produktov, ki nastanejo z razgradnjo lignina, kar posledično vodi k višjim izkoristkom težkih olj in manjšemu deležu ostanka. Reakcijski mehanizem utekočinjanja alkalno katalitskih sekundarnih reakcij lahko reduciramo tudi z dodatkom CO, H₂ in zmesi CO/H₂ (Bouvier in sod., 1988). Demirbas in sod., (2005) so v primerjalni študiji utekočinjanja ugotovljali izkoristek katalitičnega in nekatalitičnega utekočinjanja. V avtoklavu so pri temperaturi 277 °C do 377 °C utekočinili vrste *Picea orientalis* (L.) Link, *Quersus pedunculata* Ehrh. in *Fagus orientalis* L. Kot bazični katalizator so uporabili NaOH. Ugotovili so, da je izkoristek utekočinjenja za les vrste *Picea orientalis* (L.) Link pri katalitičnem utekočinjanju 82 %, pri nekatalitičnem pa 49 %. Prav tako je sestava »utekočinjenega lesa« močno odvisna od strukturne sestave vhodnega materiala ter reakcijskih razmer.

2.3.1.3 Nekatalitično utekočinjanje

V vodnem mediju brez dodatka katalizatorja se izkoristek reakcije povečuje z zviševanjem temperature, z nadalnjim zviševanjem temperature pa se izkoristek postopno zmanjšuje. To nakazuje na potek dveh hkratnih reakcij, vključenih v potek utekočinjenja: hidrolize in repolimerizacije (Qu in sod., 2003). V začetni fazи se lesni polimeri razgradijo in depolimerizirajo v manjše spojine, katere se nato lahko preuredijo s kondenzacijo, ciklizacijo in polimerizacijo v novo mešanico spojin. Z večjim deležem lignina se izkoristek reakcije utekočinjenja zmanjšuje (Demirbas, 2000a; Qu in sod., 2003; Zhong in Wei, 2004). V glavnem je sprejeto, da pri termični dekompoziciji lignina nad 252 °C nastajajo prosti fenoksilni radikali. Ti radikali imajo tendenco k tvorbi trdnega ostanka pri sekundarnih reakcijah kondenzacije ali repolimerizacije (Demirbas, 2000a). Qu in sodelavci (2003) so raziskovali vpliv reakcijskega časa in razmerja med vodo in lesom (*Cunninghamia lanceolata* Lamb.) na izkoristek reakcije ter prišli do sklepa, da se s podaljševanjem reakcijskega časa izkoristek reakcije zmanjšuje ne glede na vrsto vhodnega materiala. Izkoristek reakcije se je prav tako zmanjševal, če so povečevali razmerje med vodo in lesom.

2.3.1 Utekočinjanje biomase z reakcijo solvolize

Solvolitično utekočinjanje največkrat uporabljamo, kadar želimo spremeniti lesne polimere v uporabne tekoče produkte in jih nato uporabiti kot surovino za sintezo novih večkomponentnih biopolimernih materialov (Kurimoto in sod., 1999, 2001a; Rezzoug in Capart, 2002; Lee in sod., 2005). To je ireverzibilna reakcija biomase - lesa (lesnih polimerov) z organskim ali anorganskim topilom in katalizatorjem pri zmerni temperaturi (od 120 °C do 250 °C) in ob atmosferskem tlaku. Pri tem porušimo in spremeniemo molekularno strukturo lesa. Reakcijski mediji, ki se uporablajo pri solvolitičnem utekočinjanju biomase, so prikazani v preglednici 2.

Preglednica 2: Reakcijski mediji pri utekočinjanju biomase.

Table 2: Reaction media used for biomass liquefaction.

| Reakcijski medij | Vir |
|--|--|
| Voda | (Minowa in sod., 1998) |
| Sub in superkritična voda | (Qian in sod., 2007) |
| Fenoli | (Acemioglu in Alma, 2002; Alma in Baştürk, 2006; Lee in sod., 2002a; Lin in sod., 1997 a,b,c, 2001; Shenyuan in sod., 2006; Zhang in sod., 2006; Maldas in Shiraishi, 1997; Mun in Jang, 2009; Alma in Kelley, 2000; Guan-hui in Jin-tian, 2008) |
| Superkritični fenol | (Lee in Ohkita, 2003) |
| Sintetični plin (H ₂ : 68,1 %, CO: 30,1 %, C ₁ -C ₄ : 0,9 % in CO ₂ : 0,9 %) | (Wang in sod., 2007; 2007a) |
| Etilenkarbonat (ciklični karbonati) | (Mun in sod., 2001; Yamada in Ono, 1999; Xie in Chen, 2005) |
| Dioksan | (Mun in sod., 2004) |
| Sub in superkritična zmes 1,4-dioksana in vode | (Li in sod., 2009), |
| Etanol, superkritični alkoholi | (Yamazaki in sod., 2006) |
| Ionske tekočine | (Honglu in Tiejun, 2006) |
| Tetralin | (Lalvani in sod., 1993) |
| Tetralin in toluen | (Wang in sod., 2007a) |
| Dibazni estri | (Wei in sod., 2004) |
| Resorcinol | (Kishi in sod., 2006) |
| Polihidroksi alkoholi | Glej poglavje 2.3.1.1 |

2.3.1.1 Polihidroksi alkoholi za utekočinjanje lesa

Z alifatskimi alkoholi (C_1-C_7) ali polioli lahko selektivno utekočinimo osnovne lesne polimere lignin, celulozo in hemiceluloze. Različni avtorji so uporabili širok spekter polihidroksi alkoholov in njihovih zmesi (preglednica 3) za utekočinjanje mnogih vrst biomase (preglednica 4).

Preglednica 3: Uporabljeni polihidroksi alkoholi in njihove zmesi za utekočinjanje biomase.

Table 3: Polyalcohols and their mixtures used for wood liquefaction.

| Vrsta alkohola | Vir |
|---|--|
| Polietilen glikol 400 (PEG 400) | (Kurimoto in sod., 1999) (Yamada in sod., 2001a) (Ueno in sod., 2002) |
| Zmes PEG 400 in glicerol <ul style="list-style-type: none">• 95/5 %, 90/10 %, 70/30 % | (Kurimoto in sod., 1999), (Kurimoto in sod., 2000), (Kurimoto in sod., 2001a,b), (Lee in Lin, 2008) |
| • 80/20 % | (Lee in sod., 2002b) (Kobayashi in sod., 2004) (Asano in sod., 2007), (Shin in sod., 2009) |
| • 66/34 % | (Lin in Hse, 2005) |
| • 70/30 % | (Yamada in sod., 2001) |
| Benzen-1,3-diol ali resorcinol | (Kishi in sod., 2006) |
| Etilen glikol in etilen karbonat <ul style="list-style-type: none">• 90/10 % in 80/20 %• 20/80 %• 90/10 % | (Yamada in sod., 2007) (Yu in sod., 2008) (Shin in sod., 2009) |
| Etilen karbonat | (Yamada in sod., 2007), (Mun in sod., 2001), (Wang in sod., 2008) (Yu in sod., 2008) |
| Etilen glikol | (Yamada in Ono, 2001) (Zhang in sod., 2007) (Yu in sod., 2008) |
| Dietilen glikol | (Budija in sod., 2009) |
| Glicerol | (Yamada in sod., 2001) (Budija in sod., 2009) |
| Propilen glikol | (Kržan in sod., 2005) |

Preglednica 4: Uporabljena biomasa pri utekočinjanju s polihidroksi alkoholi.

Table 4: Biomass used for wood liquefaction with polyalcohols.

| Vrsta biomase | Vir |
|--|---|
| Časopisni papir | (Shin in sod., 2009) |
| Benziliran les | (Wei in sod., 2004) |
| Japonska kriptomerija (<i>Cryptomeria japonica</i> D. Don), Japonski macesen (<i>Larix leptolepis</i> Gordon), Japonski rdeči bor (<i>Pinus densiflora</i>), Kalifornijski bor (<i>Pinus radiata</i> D. Don), Japonska bukev (<i>Fagus crenata</i> Blume) Japonski hrast (<i>Quercus mongolica</i> Fisch var. <i>grosseserrata</i> Reehd et Wils). | (Kurimoto in sod., 1999), (Kurimoto in sod., 2001a) |
| Japonska kriptomerija | (Kurimoto in sod., 2000) (Yamada in sod., 2001) (Asano in sod., 2007) (Yamada in sod., 2007) |
| Zahodna čuga (<i>Tsuga heterophylla</i>) | (Lee in sod., 2005) |
| Koruzni škrob | (Lee in sod., 2005) |
| Skorja japonske kriptomerije | (Ueno in sod., 2002) |
| α - celuloza | (Yamada in sod., 2001) (Yamada in sod., 2007) |
| Metasekvoja (<i>Metasequoia Glyptostroboides</i>) | (Honglu in Tiejun, 2006) |
| Z zaščitnim pripravkom CCA impregniran les | (Lin in Hse, 2005) |
| Koruzna stebla, storži (corn stover) | (Yu in sod., 2006) (Wang in sod., 2008) |
| Koruzna drozga (Distillers Dried Grains) | (Yu in sod., 2008) |
| Celuloza Bazični lignin (alkali lignin) Parjen lignin (steamed lignin) | (Kobayashi in sod., 2004) |
| Bombažna celuloza | (Yamada in Ono, 2001) |
| Breza (<i>Platiphylla Sukatchev</i> var. <i>japonica</i> Hara) | (Yamada in Ono, 2001) |
| Sladkorni trs | (Zhang in sod., 2007) |
| Tajska akacija in Kitajska jelka | (Lee in Lin, 2008) |
| Odpadni papir | (Lee in sod., 2002b) |
| Lipovina (<i>Tilia spp</i>) | (Kržan in sod., 2005) |

Najučinkovitejši katalizator pri utekočinjenju biomase je H_2SO_4 . Večina avtorjev, naštetih v preglednicah 3 in 4, ga je uporabljala v masnem deležu 3 % glede na maso alkohola.

Ueno in sod., (2002) so uporabljali tudi NaHSO_3 v kombinaciji s H_2SO_4 . Yu in sodelavci (2006) so preizkušali učinkovitost HCl (2 %), H_3PO_4 (6 %), ZnCl_2 (3 %). Ugotovili so, da pri temperaturi 170 °C noben od naštetih katalizatorjev ni sprožil reakcije utekočinjenja koruzne biomase, tudi po štirih urah trajanja poskusa.

2.4.1 Mehanizmi utekočinjenja s polihidroksi alkoholi

2.4.1.1 Vpliv uporabljene biomase in alkoholov na karakteristike produkta

Kurimoto in sodelavci (1999) so proučevali lastnosti utekočinjenega lesa štirih vrst listavcev in treh vrst iglavcev (preglednica 4). Proučevali so vpliv uporabe PEG 400 in kombinacij PEG 400 in glicerola v različnih razmerjih (95/5 %, 90/10 %, 70/30 %) pri temperaturi reakcije 150 °C na izkoristek utekočinjenja ter na spremembe v številu hidroksilnih skupin. Ugotovili so, da se je v primeru uporabe PEG 400 v prvih 15 min utekočinilo 40 %–55 % lesa vseh vrst. S podaljševanjem časa reakcije se je izkoristek utekočinjanja hitreje zmanjševal pri iglavcih (po 60 min–90 min trajanja reakcije) kot pri listavcih (90–120 min). Po preteklu tega časa pa se je izkoristek naglo zmanjšal pri vseh testiranih vrstah. Pri iglavcih pa so bile ugotovljene razlike v hitrostih utekočinjenja med časi od 30 do 90 min. Ker se je v začetnih 30 min utekočinilo 60 %–70 % lesne biomase, predvidevajo, da je ostanek utekočinjanja v prvih 30 min najverjetneje celuloza. Predvidevajo, da ima celuloza, ne glede na lesno vrsto enako reaktivnost pri enakih pogojih reakcije. Ugotavljajo, da se zaradi tega, razlik pri utekočinjanju iglavcev ne da pojasniti samo s kemijsko sestavo le-teh, ampak obstaja tudi vpliv spojin, ki so se utekočinile prej in imajo posledičen vpliv na nadaljnji potek utekočinjenja in tako na izkoristek utekočinjenja. Yao in sodelavci (1996) poročajo, da je začetni hiter porast izkoristka utekočinjenja posledica depolimerizacije komponent lignina, hemiceluloz in hitro dostopne celuloze, nadaljnji počasni porast izkoristka pa pripisujejo težko dostopni celulozi. Zmanjševanje izkoristka utekočinjenja po 120 min so definirali kot rekondenzacijo nastalih spojin. Poročajo tudi, da ima največji vpliv na to nezaželeno reakcijo razkrojen lignin. Razliko v hitrosti rekondenzacije med iglavci in listavci pripisujejo višji reaktivnosti gvajacil propanskih enot iglavcev v primerjavi s siringil propanskimi enotami, ki so dominantne v listavcih in so tudi manj reaktivne. Opazen vpliv na hitrost in izkoristek utekočinjanja ima vrsta lesa, če kot reagent za utekočinjanje uporabimo PEG 400. Avtorji Yamada in sodelavci (2001) poročajo o rekondenzaciji celuloze v sistemu PEG 400, ki ni vseboval lignina.

Pri uporabi kombinacij PEG 400 in glicerola za utekočinjanje biomase poročajo o pozitivnem vplivu dodatka glicerola (optimalno 10 %), saj je preprečil pojav rekondenzacije produkta in hkrati izboljšal tudi izkoristek reakcije pri istih opazovanih časih (Kurimoto in sod., 1999). Prav tako o pozitivnem vplivu dodatka glicerola poročajo

Yamada in sodelavci (2001). V njihovih raziskavah so najboljše rezultate dobili pri utekočinjenju japonske cedre v mešanici PEG 400:glicerol v utežnem razmerju 7:3. V tem poskusu je bila količina ostanka manjša kot 1 % in je tudi s podaljševanjem trajanja reakcije ostala konstantna.

Yamada in Ono (2001) sta utekočnjala celulozo in brezovino v etilen glikolu pri 150 °C ter ugotovila, da jo je z 98 % izkoristkom možno utekočiniti v 180 min. Pri utekočinjanju celuloze pa je za podoben izkoristek potreben čas 700 min, kar kaže, da ima celuloza v sistemu etilenglikol/H₂SO₄ (150 °C) nižjo reaktivnost kot les.

2.4.1.2 Vpliv pogojev utekočinjenja na število hidroksilnih skupin v utekočinjeni biomasi

Hidroksilno število polimera je v miligramih izražena masa kalijevega hidroksida, ki ustreza številu hidroksilnih skupin, vsebovanih v 1 gramu snovi (mg KOH/g). Predstavlja merilo za koncentracijo hidroksilnih skupin v polimeru. Pri reakciji utekočinjenja ob prisotnosti H₂SO₄ se hidroksilne skupine porabljajo zaradi reakcije alkohola z lesom in zaradi reakcije polikondenzacije alkohola, ki jo katalizira H₂SO₄. Pri proučevanju spremjanja števila hidroksilnih skupin so Kurimoto in sodelavci (1999) ugotovili padajočo linearno zvezo med hidroksilnim številom utekočinjenih lesov v PEG 400 v odvisnosti od časa reakcije. Stopnja znižanja le-teh se je gibala od 0,81 mg KOH/g min do 1,26 mg KOH/g min. Prav tako so zasledili znižanje števil OH zmesi PEG 400 in H₂SO₄ (0,31 mg KOH/g min). To znižanje pripisujejo dehidrataciji in termično-oksidativnemu razpadu PEG 400 zaradi H₂SO₄. Opaženo večje znižanje hidroksilnih števil utekočinjenih lesov pripisujejo intenzivni reakciji med PEG 400 in lesnimi komponentami in posledično porabljanju njihovih prostih skupin. Stopnja zniževanja hidroksilnega števila je bila pri lesu iglavcev višja v primerjavi z listavci. To razliko pripisujejo povišani reaktivnosti nekondenziranih mest C-5 gvajacil propanskih enot lignina iglavcev v primerjavi s siringil propanskimi enotami lignina listavcev. Ko se je število -OH znižalo na 150 mg KOH/g - 100 mg KOH/g, je nastopila reakcija rekondenzacije utekočinjenja. Če so za utekočinjanje uporabili PEG 400 in 10 masnih % glicerola glede na PEG, niso opazili sprememb hidroksilnih števil utekočinjenih lesov pri časih reakcije nad 60 minut. Prav tako niso opazili velikih razlik hidroksilnih števil utekočinjenih lesov v odvisnosti od različnih lesnih vrst (Kurimoto in sod., 1999).

2.4.1.3 Mehanizem razgradnje lignina

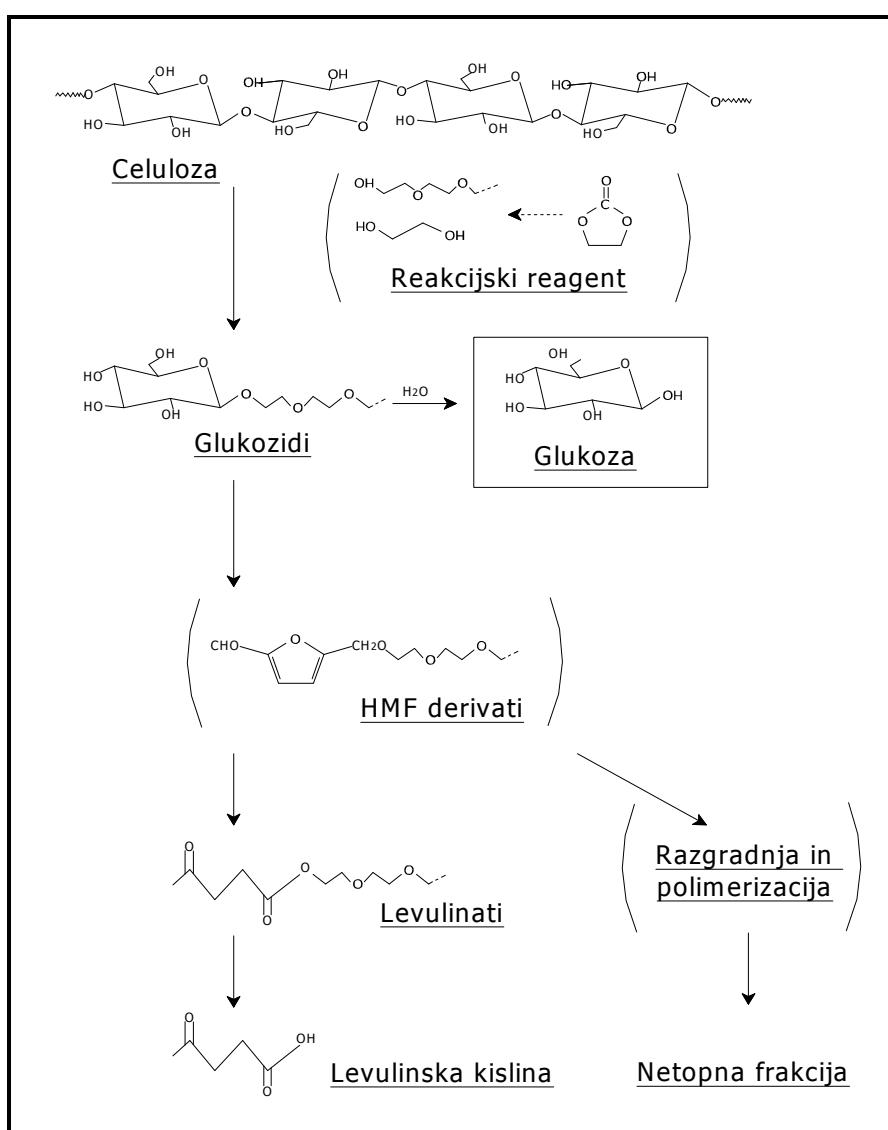
Produkte, ki nastanejo pri utekočinjanju lignina, je zaradi visoke molekulske mase in izredno kompleksne strukture zelo težko identificirati in okarakterizirati (Zhang in sod., 2007). Neposredno so se z mehanizmom degradacije lignina, vendar v fenolu, ukvarjali (Lin in sod., 1997 a, b, c; 2001 a), kjer so kot model lignina uporabili β-O-4 lignin.

Utekočinjanje lignina v zmesi PEG 400/glicerol v masnem razmerju 80/20 so proučevali Kobayashi in sodelavci (2004). Utekočinili so parjen (steamed) lignin in bazičen lignin (alkali lignin) ter celulozo in brezovino. Iz spektrov FT-IR so ugotovili, da se relativne intenzitete utekočinjenega parjenega lignina pri trakovih okrog 1500 cm^{-1} in 1600 cm^{-1} , ki pripadajo vibracijam aromatskih spojin, med utekočinjanjem v odvisnosti od časa reakcije ne spreminja. Zato ugotavlja, da med reakcijo utekočinjenja ne prihaja do odpiranja aromatskih obročev. Utekočinjali so tudi mešanico celuloze, parjenega lignina in bazičnega lignina ter ugotovili, da reakcija poteka zelo podobno kot pri utekočinjanju brezovine, vendar počasneje. Razliko pripisujejo dejству, da les vsebuje amorfno celulozo in hemiceluloze, ki so lahko dostopne in se hitreje utekočinijo. Pri uporabi zmesi pa je kristalinična celuloza tista, ki upočasni utekočinjanje. Rezultati tudi kažejo, da v nobenem primeru ni prišlo do repolimerizacije, kadar so posamično utekočinili parjen lignin, bazičen lignin ali celulozo. Repolimerizacija se je pojavila, ko so utekočinjali mešanico celuloze in/ali obeh ligninov ter les. Zato so prišli do sklepa, da je rekondenzacija (povečanje netopnega dela v topilu N,N-dimetilformamidu), najverjetnejše posledica vzajemne reakcije med depolimerizirano celulozo in aromatskimi derivati lignina ali pa nukleofilne substitucije celuloze, ki jo povzroči fenoksidni ion.

2.4.1.4 Mehanizem razgradnje celuloze in hemiceluloz

V literaturi je možno zaslediti preučevanje razgradnje utekočinjene α -celuloze kot modelne substance v polihidroksi alkoholih. Yamada in Ono (2001) sta poskušala okarakterizirati produkte, ki so nastali po utekočinjanju α -celuloze z etilen glikolom. Tako sta okarakterizirala različne vodi topne in netopne frakcije utekočinjene α -celuloze. Rezultati kažejo, da se celuloza med utekočinjanjem z etilen glikolom razgradi na glukozide. V frakcijah sta ugotovila prisotnost etilenglikol glukozidov (2-hidroksietil- α - β -d-glukopiranozid). Najvišjo koncentracijo sta izmerila pri času reakcije 60 min. Po tem času se je koncentracija etilen-glikol glukozidov zelo zmanjšala in se zato najverjetnejše pretvorila v druge spojine (levulinate). Z metodo $^{13}\text{C-NMR}$ sta v eni od frakcij pri času utekočinjenja 60 min zaznala signale, ki pripadajo strukturi levulinske kislino. Iz dvodimenzionalnega spektra NMR sta potrdila tudi estrsko vez med etilen glikolom in levulinsko kislino. Nastane 2-hidroksietil levulinat. Kot možen mehanizem nastanka levulinske kislino sta predlagala razgradnjo glukozidov, njihovo vezavo z etilen glikolom in posledično nastanek levulinske kislino, ki je povezana z etilen glikolom z estrsko vezjo. Tako tudi ugotavlja, da se kemična struktura utekočinjene celuloze močno spreminja v odvisnosti od časa reakcije. Yamada in sodelavci (2007) so utekočinjali α -celulozo v različnih sistemih reakcijskih topil (etilen karbonat, etilen karbonat/etilen glikol, PEG 400). Rezultati jasno kažejo, da imajo vse opravljene reakcije podoben mehanizem razgradnje celuloze, ker pri vseh reakcijah nastajajo glukozidi in posledično levulinati iz le-teh. Vsebnost in hitrost tvorbe glukozidov pa je močno odvisna od pogojev reakcije. Za

proizvodnjo levulinske kisline je potrebno, da se kot intermediat tvori 5-hidroksimetil furfural (HMF). Mehanizem razgradnje celuloze s polihidroksi alkoholi, kot ga predlagajo Yamada in sodelavci (2007), je prikazan na sliki 7. Mehanizem nastanka levulinske kisline iz lignoceluloznih materialov so raziskovali tudi Girisuta in sodelavci (2006), ki tudi predlagajo nastanek levulinske kisline iz heksozanov hemiceluloz in iz celuloze. Mehanizem pretvorbe heksozanov je opisan podobno kot mehanizem razgradnje celuloze v glukozne enote in nato preko 5-hidroksimetil furfurala (HMF) v levulinsko in mravljinčno kislino. Iz pentozanov hemizeluloz pa nastaja furfural, ki je prav tako nepogrešljiv pri organski sintezi najrazličnejših polimerov.



Slika 7: Mehanizem razgradnje celuloze (Yamada in sod., 2007).

Figure 7: Mechanism of cellulose degradation and decomposition during the solvolysis reaction (Yamada et al., 2007).

2.5 UPORABA UTEKOČINJENEGA LESA ZA IZDELAVO POLIMEROV

2.5.1 Poliuretanski, epoksidni in poliestrski polimeri

Hidroksilna skupina je funkcionalna skupina alkoholov. Ključne karakteristike pri pripravi poliolov kot ene od komponent za izdelavo poliuretanov so funkcionalnost hidroksilnih skupin, ekvivalentna teža hidroksilnih skupin (hydroxyl equivalent weight) in njihov tip (primarne, sekundarne). Pri pripravi poliuretanov utekočinjen les prevzame vlogo poliola in kot tak vstopa kot ena od komponent v dvo ali več komponentni sistem. Zato je poznvanje števila -OH skupin v utekočinjenem lesu ena ob bistvenih karakteristik, ki jih moramo poznati pri pripravi poliuretanske smole z želenimi mehanskimi in ostalimi lastnostmi. Ker ne poznamo kemijske strukture utekočinjenega lesa in ker ga lahko kombiniramo z izocianati, je treba poznati in upoštevati tudi relativno reaktivnost izocianatov (Gilles, 2007) v stiku s spojinami z aktivnimi hidroksilnimi skupinami (voda, poliol, ostale spojine, ki so posledica razgradnje lesa), ki jih vsebuje utekočinjen les. Raziskave, ki bi osvetlila to tematiko, v literaturi nismo zasledili.

Utekočinjen les je ob ustreznih razmerah (vrsta lesa, uporabljeno topilo, dodatek katalizatorja, zadostno število hidroksilnih mest in njihova zasedenost, čas reakcije) primeren za sintezo poliuretanskih premaznih formulacij. Kurimoto in sodelavci (2001) so pripravili poliuretanske filme iz utekočinjenih lesov v sistemu topil PEG 400 - glicerol v utežnem razmerju 90/10 (preglednica 4). Utekočnjene lesove so kombinirali s polimernim metilendifenil diizocianatom (pMDI) pri razmerju funkcionalnih skupin [NCO : OH] 1:1 in 1:1,2. Pri filmih, pripravljenih pri razmerju 1:1,2, so ugotovili višje vrednosti modula elastičnosti in natezne trdnosti ter manjše vrednosti maksimalnega raztezka. To pripisujejo višji stopnji zamreženja zaradi večje količine dodanega pMDI. Če je razmerje [NCO / OH] večje od 1, dodani izocianat reagira z vodo in tvori spojine, ki povisujejo trdoto poliuretana. V povprečju so nastali poliuretanski filmi vsebovali 24 % lesa. Ugotovili so tudi, da so mehanske lastnosti (modul elastičnosti, natezna trdnost in maksimalni raztezek) poliuretanskih smol z dodatkom utekočinjenega lesa variirale v odvisnosti od vrste lesa, ki so jo uporabili za utekočinjanje. Prav zato avtorji predlagajo, da kadar pripravljamo poliuretanske smole z dodatkom utekočinjenega lesa in imamo na razpolago utekočinjen les več različnih vrst, je pri pripravi polimerov smiselno uporabiti zmes le-teh, z namenom doseganja optimalnih lastnosti poliuretana. Kurimoto in sodelavci (2002) so ugotavljali trajnost poliuretanskih filmov, pripravljenih identično kot v prejšnjih raziskavah (Kurimoto in sod., 2001a). Ugotavljali so izgubo mase poliuretanskih filmov, pripravljenih pri razmerju [NCO : OH] 1 in 1,2, ki so se starali pri 100 % relativni zračni vlažnosti in pri dveh temperaturah (60 °C ali 80 °C) (odpornost proti hidrolizi). Ugotovili so, da izkazujejo filmi iz utekočinjenega lesa v primerjavi s komercialnim poliuretanskim premazom, ki se mu masa ni znatno spremenila, pri obeh razmerjih funkcionalnih skupin [NCO : OH] in obeh temperaturah, večjo izgubo mase po 84 dnevih staranja. Glavni vzrok za izgubo mase

pripisujejo delcem, ki so nastali pri utekočinjanju lesa in se niso vključili v polimerno matrico. Izgube mase ne pripisujejo degradaciji tvorjenih polimernih verig. Utekočinjeno biomaso je možno kombinirati tudi z najrazličnejšimi izocianati in dodatki, z namenom izdelave poliuretanske pene (Yao in sod., 1996; Lee in sod., 2002b; Lee in Ohkita, 2003; Lee in sod., 2005; Wang in sod., 2008).

Yuping in sodelavci (2005) so raziskovali lastnosti in mikrostrukturo poliuretanskih smol, sintetiziranih iz utekočinjenega benziliranega lesa s toluen-diizocianatom (TDI) v odvisnosti od deleža utrjevalca trihidrometilen propan prepolimera (TMP). Ugotovili so, da se čas sušenja premaza krajša s povečevanjem deleža utrjevalca TMP, prav tako se povečuje trdota, ugotovljena s svinčnikom. Ugotovili so tudi, da imajo poliuretanske smole na osnovi utekočinjenega lesa višjo topotno stabilnost kot konvencionalne smole.

Asano in sodelavci (2007) poročajo o uspešni sintezi epoksidnih smol z utekočinjeno japonsko kriptomerijo (*Cryptomeria japonica* D. Don), ki so jo predhodno obdelali z ozonom. Utekočinjen les, pripravljen z mešanico reakcijskih topil PEG in glicerol pri masnem razmerju 80:20, so kombinirali z diglicidil etrom bisfenola A (DGEBA) in vodotopnim polietilen glikolom diglicidil etrom (EGDGE) pri dveh masnih razmerjih med utekočinjenim lesom in epoksi spojinami (1:0,5 ter 1:0,25). Zmesem so dodali tudi utrjevalec trietilen tetraamin ali citronsko kislino. Utrjevanje je potekalo v treh stopnjah: pri 90 °C (4 ure), 1 uro pri 120 °C in končno utrjevanje 3 ure pri 150 °C. Ugotovili so, da ima smola, pripravljena z utekočinjenim lesom in EGDGE v masnem razmerju 1:0,5, primerljive natezne trdnosti in raztezek kot komercialno dostopna poliestrska smola. Pri masnem razmerju 1:0,25 so dosegli nižje vrednosti natezne trdnosti in podoben raztezek. Z DGEBA v masnem razmerju 1:0,5 (utekočinjen les:DGEBA) so imele smole visok modul elastičnosti in visoko natezno trdnost, primerljivo vrednostim melamin formaldehidnih smol ali fenol-formaldehidnih smol, vendar nižji raztezek. Pri uporabi DGEBA in masnem razmerju (utekočinjen les:DGEBA) 1:0,25 so imele smole nižji modul elastičnosti, nižje vrednosti natezne trdnosti in manjši raztezek. Smola pri razmerju 1:0,25 je vsebovala približno 44 % lesa, smola, pripravljena pri razmerju 1:0,5 pa je imela vsebnost lesa 55 %. Kljub temu, da so smole izkazovale podobne vrednosti komercialno dostopnim formulacijam, avtorji ugotovljajo, da bi bile potrebne dodatne raziskave, s katerimi bi izboljšali postopek utrjevanja. Smole, pridobljene na opisan način, bi lahko uporabili pri tehnološkem postopku lepljenja, za izdelavo gumi podobnih materialov in pri postopku ulivanja.

Iz utekočinjenega lesa je možno sintetizirati tudi poliestrske smole. Yu in sodelavci (2006) so pripravili poliestrske smole iz utekočinjenih koruznih stebel. Le-te so utekočnjali v zmesi reakcijskih topil etilen glikol in etilen karbonat (90:10). Utekočinjeno biomaso so nato kombinirali z različnimi karboksilnimi kislinami ali njihovimi anhidridi pri razmerju OH:COOH = 1:1. Rezultati so pokazali, da so bile vse preizkušene karboksilne kisline sposobne reagirati z utekočinjeno biomaso. Lastnosti nastalih biopoliestrov so bile odvisne od uporabljenih kisline. V splošnem so bile poliestrske smole stabilne v mrzli vodi in topilih, imele so zadovoljive mehanske lastnosti ter bile lahko biorazgradljive.

Biopoliestre, izdelane iz koruzne biomase, lahko uporabimo kot polimerne filme, ki jih lahko tudi ojačamo s steklenimi vlakni. Uporabne so tudi kot embalažni material ali kot surovina v tekstilni industriji.

2.5.2 Lepila

Največkrat so utekočinjeno biomaso vključili v sintezo lepil pri pripravi fenol-formaldehidnih smol. Lee in Chen (2008) sta utekočinila japonsko kriptomerijo (*Cryptomeria japonica* D. Don) v reakcijskem topilu fenol ob dodatku kislinskih katalizatorjev H_2SO_4 in HCl. Utekočinjanje sta izvedla v reaktorju ob masnem razmerju fenol:les: H_2SO_4 = 2,5:1:0,125 pri temperaturi 130 °C in času 60 min. Pri HCl sta uporabila masno razmerje fenol:les:HCl = 3:1:0,3 ter čas (60 min), temperatura reakcije pa je bila nižja in sicer 110 °C. Z utekočinjeno kriptomerijo sta pripravila prepolimer - novolak s 37 % formaldehidom (formalin) v masnem razmerju 1:0,8. Ugotovila sta, da je v primeru H_2SO_4 izkoristek utekočinjenja 95 %, v primeru HCl pa je izkoristek znašal 82 %. Tudi prostega (nezreagiranega) fenola je bilo pri H_2SO_4 manj (21,8 %), pri HCl pa je delež prostega fenola presegal 50 %. Rezultati tudi kažejo, da je novolak fenol-formaldehidno smolo, pomešano z lesnim prahom, heksaminom in cinkovim stearatom pri masnem razmerju 60:30:10:1, možno utrditi z vročim stiskanjem pri 200 °C 10 min in tako proizvesti polimer z zadovoljivimi mehanskimi lastnostmi.

Wang in sodelavci (2009) so utekočinjali koruzna stebla v vroči zmesi fenola in vode v zaprtem reaktorju pri tlaku 2 MPa. Iz produkta so uspešno sintetizirali fenol-formaldehidne resolne smole z dodatkom katalizatorja NaOH. Ugotovili so, da je najprimernejša temperatura za dosego najvišjega izkoristka 350 °C, pri masnem razmerju fenol:voda = 1:4. Takrat so dosegli izkoristek 70 %.

Alma in Basturk (2006) sta utekočinjala vinski trs (grapevine cane) v fenolu ob dodatku H_2SO_4 pri 150 °C in trajanju reakcije 120 min. Izkoristek utekočinjanja vinskega trsa je znašal 92 %. Iz nastalega produkta sta uspešno sintetizirala fenol formaldehidno lepilo tipa resol.

Ahmadzadeh in sodelavci (2009) so pripravili novolak iz utekočinjenih ostankov predelave oljne palme. Le-te so utekočinili s fenolom in H_2SO_4 . Ugotovili so, da je najprimernejši čas za utekočinjanje take vrste biomase med 60 in 90 min, temperatura reakcije med 130 °C in 150 °C, masno razmerje med fenolom in biomaso = 1:3, ter dodatek H_2SO_4 približno 5 %. Ugotovili so, da so nekatere lastnosti novih novolačnih smol podobne komercialno dostopim.

Podobno sintezo novolačne smole, vendar iz utekočinjenega lesa drevesa iz družine mlečkovk, so izvedli tudi Pan in sodelavci (2009). Shenyuan in sodelavci (2006) so utekočinili bambus ter ga kombinirali s formaldehidom. Ugotovili so uporabno vrednost

lepile, kadar je bilo molsko razmerje med nezreagiranim fenolom v utekočinjenem bambusu in formaldehidom višje od 1,6.

Gai-Yun in sodelavci (2004) so utekočinili topolovino s fenolom in H_2SO_4 pri masnem razmerju 0,7:1:0,05. Temperatura reakcije je znašala 150 °C, optimalni čas utekočinjenja pa 90 min. Z utekočinjeno topolovino so sintetizirali fenol-formaldehidne smole in testirali strižno trdnost lepljencev, pripravljenih z omenjenimi smolami. Ugotovili so, da so bile pri množinskem razmerju med nezreagiranim fenolom v utekočinjeni topolovini nad 1,8 strižne trdnosti primerljive s kriteriji standarda JAS E1. Ugotovili so tudi, da dodani formaldehid ne zreagira le z nezreagirnim fenolom v utekočinjeni biomasi, temveč tudi z razgrajenimi lesnimi komponentami, ki nastanejo med reakcijo utekočinjenja.

Juhaida in sodelavci (2010) so utekočinili les vrste *Hibiscus cannabinus* L. v zmesi reakcijskih topil glicerol in PEG 1000 s H_2SO_4 . Utekočinjeno biomaso so kombinirali z izocianatom TDI (toluen-2,4-diizocianat), butan diolom in katalizatorjem trietilamin. Ugotovili so, da je bila najprimernejša formulacija lepila, ki je bila sposobna utrditi, sestavljena iz 55 % utekočinjene biomase, 42,5 % TDI ter 1 % katalizatorja. S pripravljenim reaktivnim poliuretanskim lepilom so poskušali zlepiti lesne elemente brazilskega kavčukovca. Ugotovili so, da je strižna trdnost novega lepila skoraj dvakrat manjša od komercialno dostopnega poliuretanskega lepila. Prav tako so ugotovili, da se med reakcijo utrjevanja tvorijo zračni mehurčki (ujet CO_2), ki so posledica burne reakcije med izocianatom in poliolom. Prav ti zračni mehurčki naj bi bili vzrok za slabo strižno trdnost spojev.

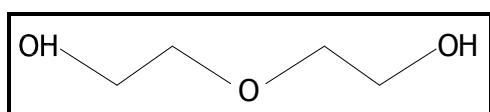
Kishi in sodelavci (2006) so utekočinili smrekovino (*Picea abies* (L.) Karsten) v resorcinolu v zaprti reaktorski posodi brez katalizatorjev pri temperaturi 250 °C in trajanju reakcije od 30 min do 6 ur ter v reaktorski posodi pri atmosferskem tlaku z dodatkom H_2SO_4 in času od 30 min do 4 ure. V obeh primerih je bilo masno razmerje med lesom in resorcinolom 1:2. Optimalni čas utekočinjenja pri atmosferskem tlaku je znašal dve uri, saj so dosegli 80 % izkoristek utekočinjena. Epoksidne smole na osnovi utekočinjene smrekovine so sintetizirali z epiklorhidrinom (E) in utekočinjeno smrekovino (UL), ob množinskem razmerju med E in UL 10. Sintetizirane smole so izkazovale dobre adhezivne sposobnosti ter visok modul elastičnosti, kar nakazuje visok potencial uporabe le-teh za izdelavo lesenih lepljenih kompozitov. Še večji potencial uporabe utekočinjenega lesa sta odkrila Xiaojun in Guangjie (2010), ki sta uspešno pripravila ogljikova vlakna na osnovi utekočinjene biomase. Mehanske lastnosti na novo sintetiziranih ogljikovih vlaken so bile primerne za splošno uporabo.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Topila

3.1.1.1 Dietilen glikol za sintezo



Slika 8: Dietilen glikol.

Figure 8: Diethylene glycol.

Preglednica 5: Lastnosti uporabljenega dietilen glikola.

Table 5: Properties of the used diethylene glycol.

| | |
|----------------------------|---|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 111-46-6 |
| Kemijska formula: | (HOCH ₂ CH ₂) ₂ O |
| Molska masa: | 106,12 g/mol |
| Simonimi: | 2,2'-dihidroksidietil eter, diglikol |
| Izgled : | Brezbarvna viskozna tekočina |
| Tališče | -9 °C |
| Vrelišče: | 242 - 247 °C (1013 hPa) |
| Gostota: | 1,1184 g/cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost (GC, površina %): | ≥99 % |

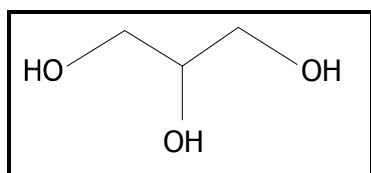
Dietilen glikol je pomemben stranski produkt pri proizvodnji etilen glikola (etan-1,2-diol, vrelišče 197,6 °C). Etilen glikol nastane s hidrolizo etilen oksida v prisotnosti H₂SO₄ enačba (1). Stranski produkti pri reakciji so dietilen glikol (enačba 2) in trietilen glikol (enačba 3). Ločevanje dietilen glikola od etilen glikola poteka z destilacijo (Speight, 2002).



Dietilen glikol se uporablja pri proizvodnji nenasičenih poliestrov in poliestrskih poliolov, ki se uporabljajo za izdelavo poliuretanskih smol. Prav tako se uporablja v tekstilni

industriji kot sredstvo za kondicioniranje in kot lubrikant pri proizvodnji sintetičnih in naravnih vlaken. Uporablja se tudi kot ekstrakcijsko topilo pri predelavi nafte in kot sušilo pri proizvodnji naravnega plina. Najdemo ga tudi v vlogi plastifikatorja in regulatorja površinske napetosti, uporablja se kot topilo, sredstvo za zniževanje zmrzišča, ter za proizvodnjo 1,4-dioksana (Speight, 2002).

3.1.1.2 Glicerol



Slika 9: Glicerol.

Figure 9: Glycerol.

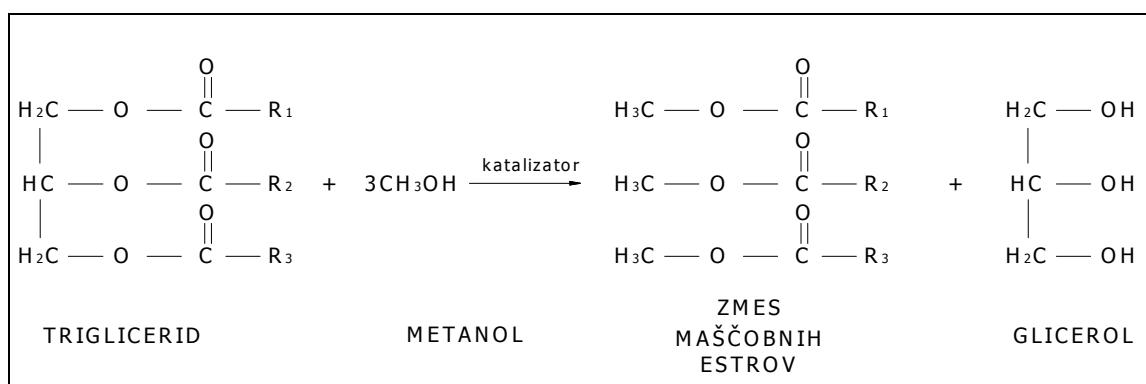
Preglednica 6: Lastnosti uporabljenega glicerola.

Table 6: Properties of the used glycerol.

| | |
|----------------------------|--|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 56-81-5 |
| Kemijska formula: | (HOCH ₂) ₂ CHOH |
| Molska masa: | 92,1 g/mol |
| Sinonimi: | Glicerin, 1,2,3-propantriol |
| Izgled : | Brezbarvna viskozna tekočina |
| Tališče | 18 °C |
| Vrelišče: | 290 °C (1013 hPa) (razpad) |
| Gostota: | 1,26 g/cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost (GC, površina %): | 99,5 % |

Glicerol je brezbarvna viskozna tekočina, sladkastega okusa, ki ga lahko pridobivamo iz naravnih ali iz petrokemičnih virov. Poznanih je več kot 1500 primerov možnih uporab glicerola v kozmetični industriji, pri izdelavi pripomočkov in sredstev za osebno telesno nego, v farmacevtski in prehrambeni industriji. Glicerol se široko uporablja pri izdelavi poliolov za izdelavo elastičnih pen in trših poliuretanskih pen. Uporablja se za izdelavo alkidnih smol, pri izdelavi regenerirane celuloze pa ima vlogo mehčala in plastifikatorja (Pagliaro in Rossi, 2008).

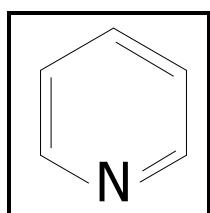
Glicerol je pri normalnih skladiščnih pogojih visoko stabilna kemikalija in nima negativnega vpliva na okolje (Pagliaro in Rossi, 2008). Ima tri hidrofilne hidroksilne skupine, ki so odgovorne za njegovo topnost v vodi in higroskopno naravo. Je zelo fleksibilna molekula, ki lahko tvori intra in intermolekularne vezi. Poznanih je več kot 126 možnih konformacijskih izomerov glicerola. Sinteza glicerola poteka iz epiklorhidrina, ki je derivat propilena oz. nafte. Tak način pridobivanja glicerola je okolju neprijazen zaradi uporabe fosilnega vira in ga izriva bioglycerol, ki je stranski produkt pri proizvodnji biodizla (Pagliaro in Rossi, 2008). Tradicionalni način proizvodnje biodizla poteka s transesterifikacijo med rastlinskim oljem in metanolom, ob dodatku KOH (slika 10). Pri tej reakciji nastaja stranski produkt, »bioglycerol«, ki predstavlja okoli 10 % mase glede na skupno maso reaktantov (Pagliaro in Rossi 2008). Ker bioglycerol največkrat vsebuje tudi »nečistoče« kot so metanol, voda, anorganske soli, maščobne kisline, nezreagirane mono, di in triglyceride, metilne estre in številne ostale substance v različnih razmerjih, ga je treba za nadaljnjo uporabo največkrat prečistiti. Vsebnost nečistoč v »bioglycerolu« je okoli 8 % (Helwani in sod., 2009) in je odvisna od postopka pridobivanja biodizla (Meher in sod., 2006).



Slika 10: Transesterifikacija triglycerida z metanolom.

Figure 10: Transesterification of triglycerides with methanol.

3.1.1.3 Piridin



Slika 11: Piridin.

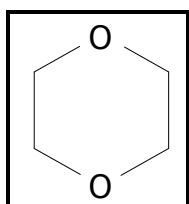
Figure 11: Pyridine.

Preglednica 7: Lastnosti uporabljenega piridina.

Table 7: Properties of the used pyridine.

| | |
|----------------------------|---|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 110-86-1 |
| Kemijska formula: | C ₅ H ₅ N |
| Molska masa: | 79,10 g/mol |
| Sinonimi: | Piridine-15N |
| Izgled : | Brezbarvna tekočina zelo neprijetnega vonja |
| Tališče | -42 °C |
| Vrelišče: | 115 °C |
| Gostota: | 0,982 g / cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost (GC, površina %): | ≥99,5 % |

3.1.1.4 1,4-dioksan



Slika 12: 1,4-dioksan.

Figure 12: 1,4-dioxane.

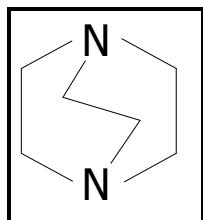
Preglednica 8: Lastnosti uporabljenega 1,4-dioksana.

Table 8: Properties of the used 1,4 dioxane.

| | |
|----------------------------|--|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 123-91-1 |
| Kemijska formula: | C ₄ H ₈ O ₂ |
| Molska masa: | 88,11 g/mol |
| Sinonimi: | Glikoletileter, 1,4-Dietilen dioksid, |
| Izgled : | Brezbarvna tekočina |
| Tališče | 12 °C |
| Vrelišče: | 101,5 °C (1013 hPa) |
| Gostota: | 1,03 g/cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost (GC, površina %): | ≥99,9 % |

3.1.2 Katalizatorji

3.1.2.1 1,4-Diazabicklo[2.2.2]oktan za sintezo



Slika 13: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan.

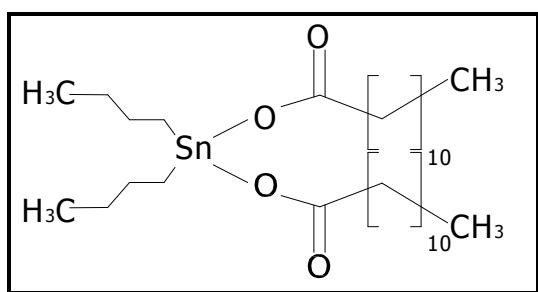
Figure 13: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane.

Preglednica 9: Lastnosti uporabljenega 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktana.

Table 9: Properties of the used 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane.

| | |
|-------------------|---|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 280-57-9 |
| Kemijska formula: | C ₆ H ₁₂ N ₂ |
| Molska masa: | 112,18 g/mol |
| Sinonimi: | Triethylendiamine, DABCO |
| Izgled : | Bel kristalinični prah |
| Tališče: | 158 °C - 160 °C |
| Gostota: | 1,14 g/cm ³ (25 °C) |
| Vsebnost: | ≥98 % |

3.1.2.2 Dibutilkositrov dilavrat za sintezo



Slika 14: Dibutilkositrov dilavrat.

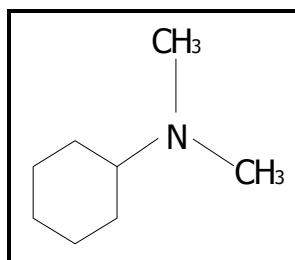
Figure 14: Dibutyltin dilaurate.

Preglednica 10: Lastnosti uporabljenega dibutilkositrovega dilavrata.

Table 10: Properties of the used 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane.

| | |
|-------------------|---|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 77-58-7 |
| Kemijska formula: | (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ Sn[OOC(CH ₂) ₁₀ CH ₃] ₂ |
| Molska masa: | 631,55 g/mol |
| Sinonimi: | Dibutil bis(lavroksiloski)kositer |
| Izgled : | Tekočina |
| Tališče: | 25 - 27 °C |
| Gostota: | 1,05 g/cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost: | ≥97 % |

3.1.2.3 N,N-dimetilcikloheksilamin



Slika 15: N,N-Dimetilcikloheksilamin.

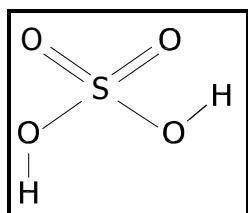
Figure 15: N,N-Dimethylcyclohexylamine.

Preglednica 11: Lastnosti uporabljenega N,N-dimetilcikloheksilamina.

Table 11: Properties of the used N,N-Dimethylcyclohexylamine.

| | |
|----------------------------|----------------------------------|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 98-94-2 |
| Kemijska formula: | C ₈ H ₁₇ N |
| Molska masa: | 127,23 g/mol |
| Sinonimi: | N-Cikloheksildimetilamin |
| Izgled : | Tekočina |
| Tališče | -60 °C |
| Gostota: | 0,85 g/cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost (GC, površina %): | ≥99 % |

3.1.2.4 Žveplova kislina 95 %-97 %



Slika 16: Žveplova kislina.

Figure 16: Sulphuric acid.

Preglednica 12: Lastnosti uporabljene žveplove(VI) kislina.

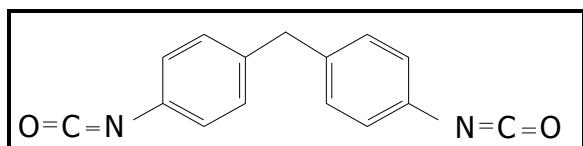
Table 12: Properties of the used sulphuric acid.

| | |
|---|---------------------------------|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 7664-93-9 |
| Kemijska formula: | H ₂ SO ₄ |
| Molska masa: | 98,08 g/mol |
| Sinonimi: | Žveplova(VI) kislina |
| Izgled : | Brezbarvna oljnata tekočina |
| Tališče | 3 °C |
| Vrelišče: | 335 °C |
| Gostota: | 1,836 g/cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost določena z nevtralizacijsko titracijo: | 95,0 % - 98,0 % |

Koncentrirana žveplova kislina je brezbarvna izredno korozivna oljnata tekočina z gostoto 1,836 g/cm. Tali se pri 3 °C, vrelišče pa doseže pri 335 °C. Uporablja se za proizvodnjo umetnih gnojil, barvil, detergentov, mil, plastičnih mas, kot čistilno sredstvo za olja in nafto, kot sušilno sredstvo za pline, pri izdelavi akumulatorjev. Žveplova kislina je močno oksidacijsko sredstvo in se uporablja za dehidratacijo (odstranjevanje vode) mnogih spojin.

3.1.3 Izocianati

3.1.3.1 Difenilmelan 4,4-diizocianat (mešanica di-in triizocianatov)



Slika 17: Difenilmelan 4,4-diizocianat.

Slika 17: Methylenebisphenylene diisocyanate.

Preglednica 13: Lastnosti uporabljenega difenilmetan 4,4- diizocianata.

Table 13: Properties of the used methylenediphenylene diisocyanate.

| | |
|-------------------------------|---|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 101-68-8 |
| Kemijska formula: | $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO})_2$ |
| Molska masa: | 250,26 g/mol |
| Sinonimi: | MDI |
| Izgled : | Brezbarvna tekočina |
| Tališče | ~10 °C |
| Vrelišče: | (1013 hPa) |
| Gostota: | 1,239 g/cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost (GC, površina %): | ~60 % |
| Vsebnost izomer diizocianata: | ~5 % |
| Vsebnost triizocianata: | ~30 % |

3.1.3.2 Utrjevalec za vodne produkte YCM402 (Renner Italia S.p.a)

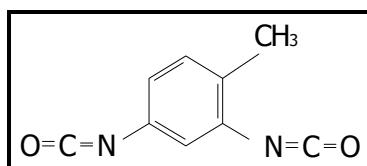
Utrjevalec za vodne produkte YCM402 (Renner Italia S.p.a) se pogosto uporablja za pospešitev utrjevanja v dvokomponentnih poliuretanskih formulacijah na vodni osnovi.

Preglednica 14: Sestava utrjevalca za vodne produkte YCM402.

Table 14: Composition of the YCM402 hardener.

| | Sestava: | Koncentracija-C (%) |
|-----------------------------|--|---------------------|
| Komponenta: CAS število: | 1-metoksi-2-propilacetat 98-94-2 | 28,5<= C <30 |
| Komponenta: CAS število: | heksametilen-1,6 diizocianat 108-65-6 | 0,2<= C <0,25 |
| Komponenta: CAS število: | 2-metoksipropil acetat 70657-70-4 | 0,1<= C <0,15 |
| Komponenta: CAS število | N,N-dimetilcikloheksilamin 98-94-2 | 0,9<= C <1 |

3.1.3.3 Toluen 2, 4-diizocianat



Slika 18: Toluen 2,4-diizocianat.

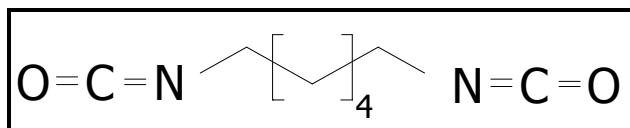
Figure 18: Toluene 2,4-diisocyanate.

Preglednica 15: Lastnosti uporabljenega toluen 2,4-diizocianata.

Table 15: Properties of the used toluene 2,4-diisocyanate.

| | |
|--|--|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 584-84-9 |
| Kemijska formula: | 2,4-(NCO) ₂ C ₆ H ₃ CH ₃ |
| Molska masa: | 174,16 g/mol |
| Sinonimi: | 4-Metil-m-fenilen diizocianat, TDI |
| Izgled : | Brezbarvna tekočina |
| Tališče | 12 - 14 °C |
| Vrelišče: | 247 °C (1013 hPa) |
| Gostota: | 1,22 g/cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost (GC, površina %): | ~80 % |
| Vsebnost Toluen - 2, 6 – diizocianata: | ~20 % |

3.1.3.4 Heksametilen diizocianat



Slika 19: Heksametilen diizocianat.

Figure 19: Hexamethylene diisocyanate.

Preglednica 16: Lastnosti uporabljenega heksametilen diizocianata.

Table 16: Properties of the used hexamethylene diisocyanate.

| | |
|----------------------------|--|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 822-06-0 |
| Kemijska formula: | OCN(CH ₂) ₆ NCO |
| Molska masa: | 168,20 g/mol |
| Sinonimi: | 1,6-Diisocyanatohexane, (HDI) |
| Izgled : | Brezbarvna tekočina |
| Tališče | -67 °C |
| Vrelišče: | 255 °C (1013 hPa) |
| Gostota: | 1,05 g / cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost (GC, površina %): | ≥99 % |

3.1.4 Ostale kemikalije

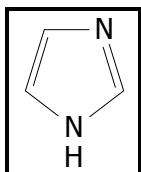
3.1.4.1 Natrijev hidroksid

Preglednica 17: Lastnosti uporabljenega natrijevega hidroksida.

Table 17: Properties of the used sodium hydroxide.

| | |
|--|--------------------------------|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 1310-73-2 |
| Kemijska formula: | NaOH |
| Molska masa: | 40,00 g/mol |
| Sinonimi: | Kavstična soda |
| Izgled : | Trdni peleti |
| Tališče | 323 °C |
| Vrelišče: | 1390 °C |
| Gostota: | 2,13 g/cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost, določena z nevtralizacijsko titracijo: | ≥99 % |

3.1.4.2 Imidazol



Slika 20: Imidazol.

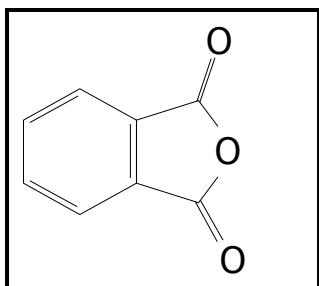
Figure 20: Imidazole.

Preglednica 18: Lastnosti uporabljenega imidazola.

Table 18: Properties of the used imidazole.

| | |
|---|--|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 288-32-4 |
| Molekulska formula: | C ₃ H ₄ N ₂ |
| Molska masa: | 68,08 g/mol |
| Sinonimi: | Glioksalin, Iminazol |
| Izgled : | Bel kristalinični prah |
| Tališče | 89 °C–90 °C |
| Vrelišče: | 256 °C |
| Gostota: | 1,030 g/cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost določena s perklorovo kislino: | ≥99 % |

3.1.4.3 Anhidrid ftalne kisline



Slika 21: Anhidrid ftalne kisline.

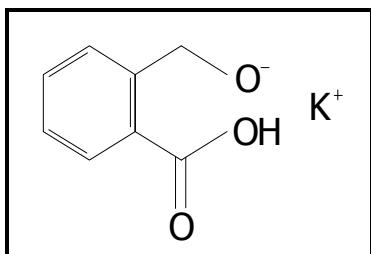
Figure 21: Phthalic anhydride.

Preglednica 19: Lastnosti uporabljenega anhidrida ftalne kisline.

Table 19: Properties of the used phthalic anhydride.

| | |
|----------------------------|--|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 85-44-9 |
| Molekulska formula: | C ₈ H ₄ O ₃ |
| Molska masa: | 148,12 g/mol |
| Sinonimi: | Isobenzofuran-1,3-dion |
| Izgled : | Beli kristali |
| Tališče | 131 °C |
| Vrelišče: | 285 °C |
| Gostota: | 1,527 g/cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost (GC, površina %): | ≥98 % |

3.1.4.4 Kalijev hidrogen ftalat



Slika 22: Kalijev hidrogen ftalat.

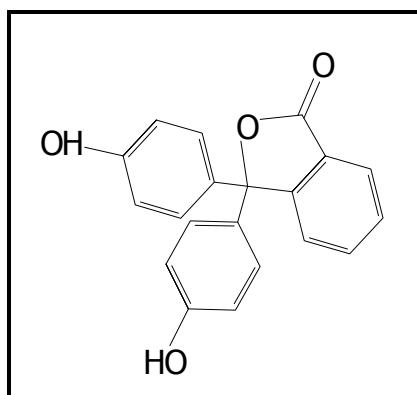
Figure 22: Potassium hydrogen phthalate.

Preglednica 20: Lastnosti uporabljenega kalijevega hidrogen ftalata.

Table 20: Properties of potassium hydrogen phthalate.

| | |
|----------------------------|--|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 877-24-7 |
| Kemijska formula: | C ₈ H ₆ O ₄ |
| Molska masa: | 204,22 g/mol |
| Sinonimi: | |
| Izgled : | Beli kristali |
| Tališče | 295 °C - 300 °C |
| Vrelišče: | / |
| Gostota: | 1,636g/cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost (GC, površina %): | ≥99,5 % |

3.1.4.5 Fenolftalein



Slika 23: Fenolftalein.

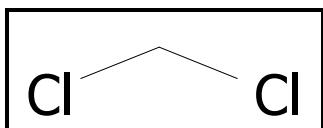
Figure 23: Phenolphthalein.

Preglednica 21: Lastnosti uporabljenega fenolftaleina.

Table 21: Properties of the used phenolphthalein.

| | |
|-------------------|--|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 77-09-8 |
| Kemijska formula: | C ₂₀ H ₁₄ O ₄ |
| Molska masa: | 318,33 g/mol |
| Izgled : | Beli kristali |
| Tališče | 258 °C– 262 °C |
| Gostota: | 1,30 g/cm ³ (20 °C) |

3.1.4.6 Diklorometan



Slika 24: Diklorometan.

Figure 24: Dichloromethane.

Preglednica 22: Lastnosti uporabljenega diklorometana.

Table 22: Properties of the used dichloromethane.

| | |
|----------------------------|--------------------------------|
| Proizvajalec: | Merck |
| CAS število: | 75-09-2 |
| Kemijska formula: | CH_2Cl_2 |
| Molska masa: | 84,93 g/mol |
| Sinonimi: | Metilen klorid |
| Izgled : | Brezbarvna tekočina |
| Tališče | -95 °C |
| Vrelišče: | 40 °C |
| Gostota: | 1,33 g/cm ³ (20 °C) |
| Vsebnost (GC, površina %): | ≥99,8 % |

3.1.5 Biomasa, uporabljena za utekočinjanje

3.1.5.1 Topolovina in smrekovina

Topolovino (*Populus nigra* L.) in smrekovino (*Picea abies* L. Karsten) smo dobili v vzhodni Sloveniji v občini Lendava. Pred postopkom utekočinjenja smo zračno suh les sušili (24 ur, 103 °C).

3.1.5.2 Kostanjev izluženec »celulignin«

Kostanjev izluženec ali celulignin je ostanek pridelave tanina iz kostanja. Ker v industriji še niso našli pravih odgovorov, kako ga razen za sežiganje učinkoviteje uporabiti v druge namene, smo ga uporabili kot surovino za utekočinjanje. Celulignin smo dobili iz podjetja Tanin Sevnica, d.d.

3.1.5.3 Celuloza

Kot vir celuloze smo uporabili rezano celulozno vato (25 cm × 20 cm) proizvajalca Tosama, tovarna sanitetnega materiala d.d., Domžale. Celulozna vata je beljena lesna celuloza brez prisotnosti prostega klora (peroksidno beljenje) in ustreza predpisu Hochgebleichter Verbandzellstoff iz DAB 10. Je mehko povezana koprena, papirnatega otipa in videza, več zloženih plasti je zvitih v balo. Pred reakcijo smo jo razrezali na trakove širine 1 cm in jo sušili 24 ur.

3.1.5.4 Slama

Očiščeno pšenično slamo smo dobili v vzhodni Sloveniji, v kraju Petičovci v občini Lendava. Pred reakcijo smo jo narezali s škarjami na kose krajše od 5 mm in jo sušili 24 ur pri 103 °C.

3.1.6 Premazna sredstva

3.1.6.1 Premaz 1

Premaz 1 smo pripravili z glicerolom, topolovino in H_2SO_4 . Utekočinjanje topolovine smo izvedli v reaktorski posodi pri optimalnem masnem razmerju topolovina:glicerol = 1:3, temperaturi 180 °C in času 90 min. Dodatek H_2SO_4 je znašal 3 % glede na maso glicerola. Po reakciji smo produkt prefiltrirali (glej poglavje 3.2.1.5 Filtracija).

3.1.6.2 Premaz 2

Premaz 2 je produkt 90 minutne reakcije glicerola s H_2SO_4 (3 % glede na maso glicerola). Reakcija je potekala pri 180 °C, 90 min.

3.1.6.3 Premaz 3

Komercialni premaz Tessarol aqua email proizvajalca Helios, Tovarna barv, lakov in umetnih smol Količevo, d.o.o., Količevo 65, Domžale.

3.1.6.4 Poliuretanski premazi 4, 5 in 6

Za sintezo poliuretanskih sistemov smo uporabili utekočinjen les brez dietilen glikola DEG, ki smo mu viskoznost ustrezn zmanjšali s trikratnim masnim dodatkom vode. Priprava utekočinjenega lesa brez DEG je podrobneje opisana v poglavju 3.2.2. Tako dobljeno mešanico smo dispergirali 30 minut (15000 vrt./min) z instrumentom IKA T25 Digital ultra-turrax. Optimalen dodatek vode smo določili s predhodnimi poskusi. Kot drugo komponento premaza smo uporabili utrjevalec za vodne produkte YCM402 (Renner Italia S.p.a). Premaz 4 sestavlja prva in druga komponenta v masnem razmerju 1:1 ter katalizator DABCO (2 % glede na skupno maso). Premaz 5 sestavlja prva in druga komponenta v masnem razmerju 1:1,5 ter katalizator DABCO (2 % glede na skupno maso). Lastnosti utrjenih premazov 4 in 5 smo primerjali z lastnostmi utrjenega premaza iz vodnega transparentnega dvokomponentnega laka YOM750 (premaz 6), ki smo ga pripravili po navodilih proizvajalca (Renner Italia S.p.a).

V nadaljnjih raziskavah smo pripravljen poliuretanski premaz samo delno okarakterizirali, ker smo večino raziskav usmerili v samozamrežen premaz, pripravljen iz utekočinjene topolovine v glicerolu.

3.1.7 Lesni vzorci za nanašanje premazov

Lesena podlaga, na katere smo nanašali premaze (1, 2 in 3) je bila izdelana iz smrekovine (*Picea abies* (L.) Karsten), dimenzijsi $375 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$. Smrekovi vzorci so bili brez grč, inklinacija branik je bila od 0° do 45° . Premaze 4, 5, 6 pa smo nanašali na bukovo (*Fagus sylvatica* L.) podlago enakih dimenzij kot so bile dimenzijsi vzorcev iz smrekovine.

3.2 METODE

3.2.1 Optimizacija utekočinjenja sistema DEG-topolovina v tankostenskih epruvetah

3.2.1.1 Sejalna analiza iverja

Ker smo želeli utekočinjati iveri podobnih dimenzij, smo uporabili sejalno analizo. Sejalna analiza je najbolj pogosto uporabljen način ločevanja iverja po velikosti. Posebej smo natehtali 500 g iverja topolovine, smrekovine in celulignina v zgornje sito ter 15 min sejali v vertikalnem laboratorijskem sejalniku (slika 25) skozi sita odprtin 14; 6; 4; 2; 1,5; 1,27; 1; 0,6 in 0,237 mm. Postopek smo ponovili trikrat. Odločili smo se, da bomo uporabili le frakcijo 0,237 mm, ker je ta predstavljala večinski delež žagovine. Iveri smo pred reakcijo sušili (24 ur, 103 °C) v laboratorijskem sušilniku.



Slika 25: Laboratorijski sejalnik.

Figure 25: Laboratory machine for seeding.

3.2.1.2 Utekočinjanje topolovine z DEG v tankostenskih epruvetah in določevanje izkoristka utekočinjenja

Na začetku smo razvili in optimirali postopek utekočinjenja v posebnih tankostenskih epruvetah (Schott, FIOLAX, 25 mm x 200 mm), v katere smo natehtali na 0,1 % natančno ustrezno količino reaktantov topolovina - frakcija 0,237 mm, DEG, katalizator-žveplovo kislino) v proučevanih razmerjih. Tankostenske epruvete z reakcijsko zmesjo smo

segrevali v oljni kopeli (IKA, HB 4 Basic) s silikonskim oljem in ročno mešali s stekleno palčko ($\Phi = 5 \text{ mm}$) (slika 26).



Slika 26: Utekočinjanje lesa v tankostenskih epruvetah.

Figure 26: Wood liquefaction in thin walled test tubes.

Po končani reakciji smo obrisali odvečno olje na zunanji steni epruvet ter jih z namenom zaključiti reakcijo potopili v hladno vodo. Ko so se epruvete ohladile (10 min), smo dobljene produkte prefiltrirali (poglavlje: 3.2.1.5 Filtracija) in izračunali deleže utekočinjenega lesa (DUL) po enačbi 4.

$$DUL = \left(1 - \left(\frac{W_1 - W_2}{W_3} \right) \right) \times 100\% \quad \dots 4$$

| | |
|-------------|--|
| W_1 | Masa suhega ostanka s filtrirnim papirjem, po reakciji |
| W_2 | Masa suhega filtrirnega papirja (g) |
| W_3 | Masa lesa (g) |
| DUL..... | Delež utekočinjenega lesa (%) |

3.2.1.3 Določevanje vpliva razmerja med topolovino in DEG na DUL ob konstantni temperaturi 150 °C

Ugotavljali smo vpliv razmerja med lesom in DEG (1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6) v odvisnosti od časa reakcije (8, 15, 30, 45, 60, 75, 95, 105, 130 min) na DUL pri T= 150 °C. Reakcije utekočinjanja so potekale ob dodatku katalizatorja H₂SO₄ (3 % glede na maso DEG).

3.2.1.4 Določevanje vpliva temperature reakcije na DUL ob konstantnem razmerju les:DEG = 1:5

Ob razmerju les:DEG = 1:5 smo ugotavljali vpliv temperature (130 °C do 200 °C v korakih po 10 °C) na DUL. Reakcije so potekale ob dodatku katalizatorja H₂SO₄ (3 % glede na maso DEG).

3.2.1.5 Filtracija

Po pretečenem ocenjenem optimalnem času reakcije smo produkte razredčili z binarnim topilom (1,4-dioksan:voda = 4:1) ter prefiltrirali skozi stehtan filtrirni papir (W₂) (Sartorius Filter Discs (Quant.), grade 388,84 g/m²), ki je bil predhodno osušen v sušilniku (30 min pri 103 °C). Po filtraciji smo oborino-ostanek s filtrirnim papirjem posušili (24 ur, T = 103 °C) ter ga stehtali (W₁- enačba 4).

3.2.2 Optimizacija utekočinjenja sistema DEG-topolovina v reaktorski posodi

3.2.2.1 Utekočinjanje topolovine z DEG v reaktorski posodi

Zaradi potreb po večjih količinah utekočinjenega lesa smo topolovino (frakcija 0,237 mm) utekočinjali v 1000 mL reaktorski posodi (T= 180 °C), v katero smo natehtali ustrezno količino reaktantov (slika 27). Razmerje mas reaktantov je bilo optimirano (Budija in sod., 2009) in znaša: 100 g topolovine, 500 g DEG ter 3 % katalizatorja – žveplove kisline, glede na maso DEG. Reaktorsko posodo z reakcijsko zmesjo smo segrevali v oljni kopeli (IKA, HB 4 Basic) s silikonskim oljem. Reakcijsko zmes smo mešali z mešalom IKA RW20 Digital (260 vrtljajev/min). Ustrezno začetno temperaturo utekočinjenja (180 °C) smo določili s preliminarnimi raziskavami.



Slika 27: Utekočinjanje topolovine v reaktorski posodi.

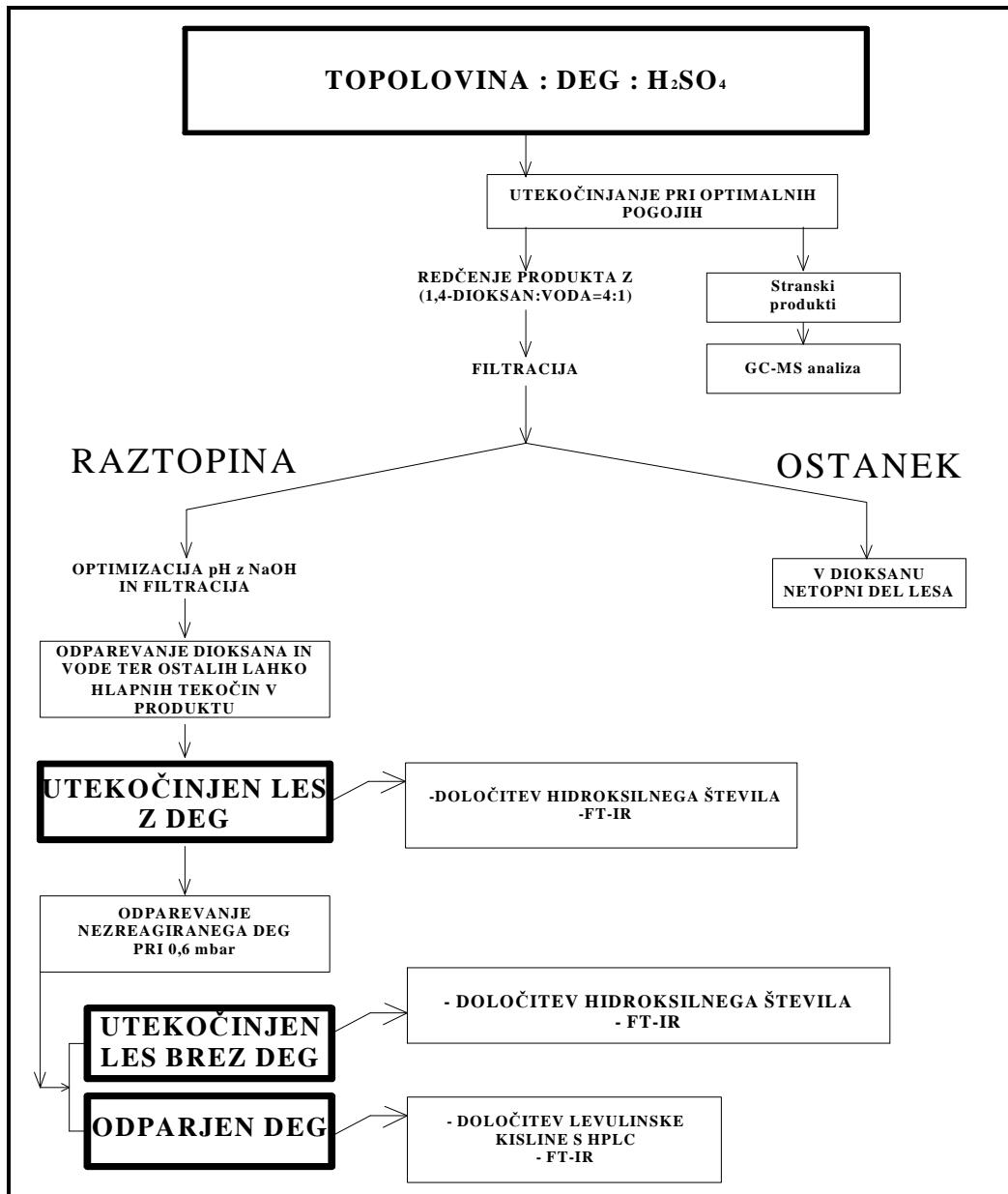
Figure 27: Wood liquefaction in reaction vessel.

3.2.2.2 Določevanje izkoristka utekočinjenja sistema topolovina-DEG

Izkoristek reakcije utekočinjenja lesa (DUL) z DEG je v glavnem odvisen od temperature in časa reakcije ter razmerja med lesom in DEG. Zaradi časovne in materialne potratnosti filtracije za določanje izkoristka utekočinjenja v reaktorski posodi smo optimalni čas reakcije ocenili z izračunavanjem deleža utekočinjenega odvzetega produkta (DUP). Med potekom reakcije smo odvzemali manjše količine produkta (W_4), ki smo ga prefiltrirali (glej poglavje: 3.2.1.5 Filtracija), ter izračunali DUP po enačbi 6. Ker nam tak način določanja izkoristka ne da podatka o DUL, smo po pretečenem ocenjenem optimalnem času reakcije celoten produkt prefiltrirali in izračunali še DUL, oziroma delež topnega produkta v sistemu topil (1,4-dioksan/voda) po enačbi 5. Shema priprave utekočinjene topolovine je prikazana na sliki 28.

$$DUL = \left(1 - \left(\frac{W_1 - W_2}{W_3} \right) \right) \times 100\% \quad ...5 \quad DUP = \left(1 - \left(\frac{W_1 - W_2}{W_4} \right) \right) \times 100\% \quad ...6$$

| | |
|-------|--|
| W_1 | Masa suhega ostanka s filtrirnim papirjem, po reakciji (g) |
| W_2 | Masa suhega filtrirnega papirja (g) |
| W_3 | Masa lesa (g) |
| W_4 | Masa odvzetega produkta (g) |
| DUL | Delež utekočinjenega lesa (%) |
| DUP | Delež utekočinjenega odvzetega produkta (%) |



Slika 28: Potek utekočinjanja topolovine v reakcijskem topilu DEG.

Figure 28: Poplar wood liquefaction in the reaction reagent diethylene glycol.

3.2.2.3 Določevanje nezreagiranega DEG

Destilacijo oz. odparjevanje DEG iz utekočinjenega produkta, pripravljenega v tankostenskih epruvetah, smo izvedli z rotavaporjem (R 210) pri 105 °C (slika 29). Visoko zmogljivo membransko črpalko (Vacuubrand, PC 3003 VARIO) smo povezali neposredno na hladilnik instrumenta ter pri 0,6 mbar končnega vakuma odpareli večino

nezreagiranega DEG. Maso in delež nezreagiranega DEG v zmesi utekočinjena topolovina/DEG smo izračunali iz razlike med maso zmesi utekočinjene topolovine/DEG in maso preostanka po destilaciji.



Slika 29: Rotavapor povezan z membransko črpalko.

Figure 29: Rotary evaporator connected with a membrane vacuum pump.

3.2.2.4 Določevanje hidroksilnih števil

Hidroksilna števila utekočinjene topolovine z DEG in utekočinjene topolovine brez DEG smo ugotavljali po standardu ASTM D 4274-05 (metoda C). Hidroksilna števila smo določali samo utekočinjenemu lesu, ki smo ga pripravili v tankostenskih epruvetah. Prosta hidroksilna mesta smo zaestrili pod refluksom (slika 30), pri temperaturi 115 °C z esterifikacijskim reagentom (111 g do 116 g anhidrida ftalne kisline in 16 g do 18 g imidazola, raztopljeno v 700 mL piridina). Za vsak vzorec smo pripravili po dve erlenmajerici, na kateri smo nastavili povratna hladilnika, spoj med njima smo zatesnili s parafilmom. V prvo erlenmajerico smo natehtali ocenjeno maso vzorca ter dodali 25 mL reagenta za estrenje. Maso vzorca v gramih smo ocenili po enačbi (7), ki jo predлага standard.

$$masa\ vzorca\ (g) = \frac{561}{ocenjeno\ OH\ število} \quad \dots 7$$

V drugo erlenmajerico smo dodali samo reagent za estrenje (slepi vzorec). Reakcija je potekala 60 min. Kot vir toplotne smo uporabili silikonsko olje, kateremu smo temperaturo lahko regulirali v oljni kopeli. Erlenmajerice so bile potopljene do polovice višine olja. Po 60 min smo jih odstranili iz oljne kopeli, ohladili na sobno temperaturo ter skozi hladilnik s bireto dodali 50 mL piridina. Slepi vzorec in vzorec smo titrirali z 0,5 M NaOH v prisotnosti fenolftaleina (indikator fenolftalein v piridinu - 1 % raztopina) do preskoka v rožnato barvo in izračunali OH število vzorca po naslednji enačbi (8):

$$OH_{\text{stevilo}} = \frac{[(B - A)N \times 56.1]}{W} \quad \dots 8$$

Pomen oznak:

OH_{stevilo} = Hidroksilno število vzorca [mg KOH/g]

B = Poraba NaOH pri titraciji slepega vzorca [mL]

A = Poraba NaOH pri titraciji vzorca [mL]

W = Masa vzorca [g]

N = Normalnost raztopine NaOH [/]

Zaradi težavnosti pri ocenjevanju preskoka barve pri titraciji utekočinjenega lesa, smo uporabili pH-meter METROHM 827 pH lab, ki je imel možnost merjenja električnega potenciala (mV). Končno točko potenciometrične titracije smo določili s preskokom ekvivalenčne točke (signifikanten preskok napetosti).



Slika 30: Zaestritev pod refluksom pri temperaturi 115 °C v oljni kopeli.

Slika 30: Esterification under reflux at temperature 115 °C in an oil bath.

3.2.2.5 Določevanje koncentracije raztopine NaOH

Koncentracijo raztopine natrijevega hidroksida smo določevali s titracijo raztopine kalijevega hidrogenftalata, ki smo ga pred pripravo raztopine 90 minut sušili pri 103 °C. 4,000 g kalijevega hidrogenftalata smo raztopili v 200 mL destilirane vode, dodali 0,5 mL indikatorja fenolftalein ter titrirali s pripravljeno raztopino NaOH do preskoka v rožnato. Kot rezultat smo zabeležili volumen, potreben za preskok v rožnato barvo. Normaliteto NaOH smo izračunali po enačbi (9).

$$N = \frac{W}{(V \times 0,2042)} \quad \dots 9$$

Pomen oznak :

N= normalnost raztopine NaOH [/]

V= Poraba NaOH pri titraciji kalijevega hidrogenftalata [mL]

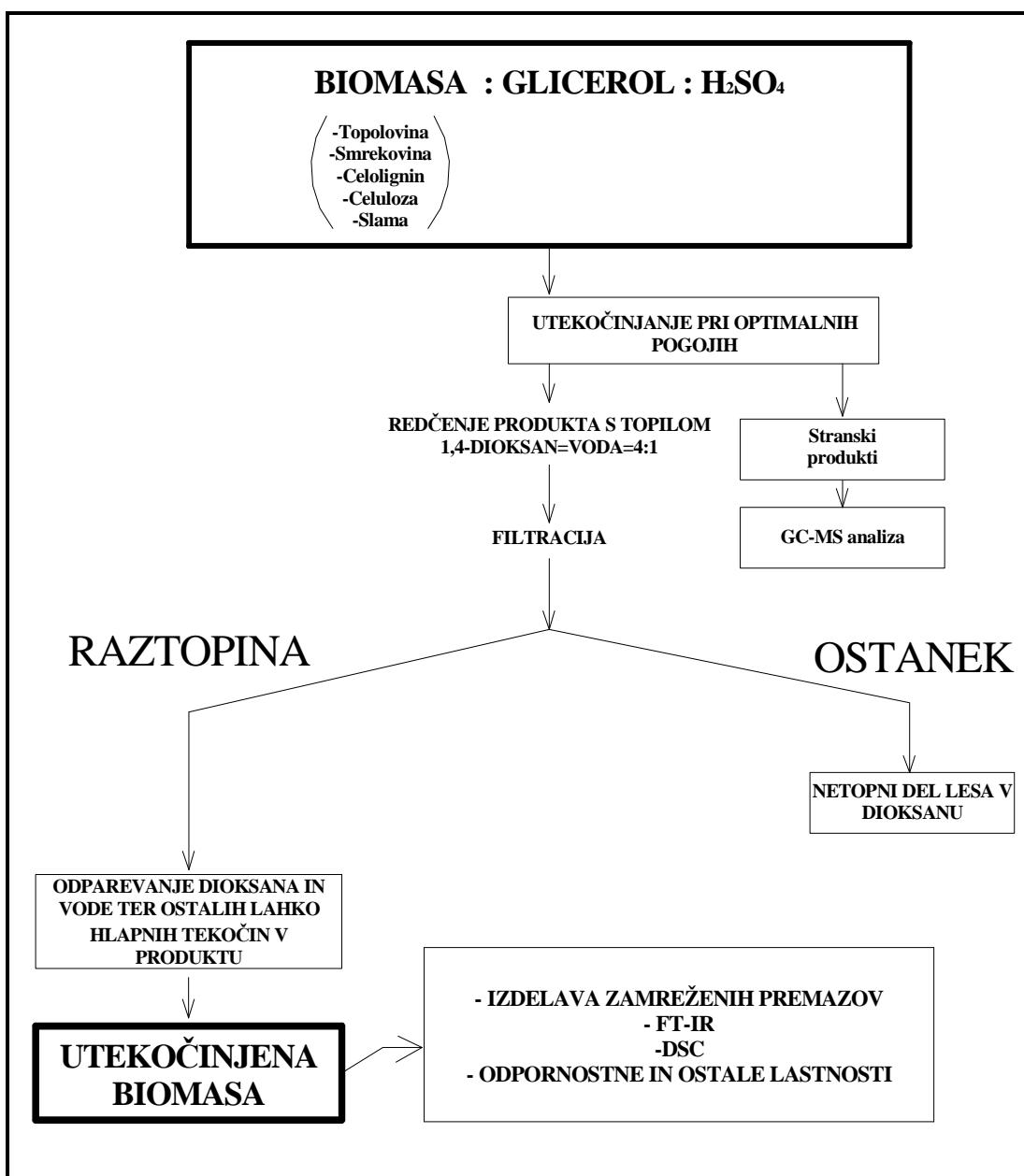
W= Masa kalijevega hidrogenftalata [g]

3.2.3 Utekočinjanje topolovine, smrekovine, celulignina, celuloze in slame z glicerolom v reaktorski posodi

Ker je znano, da imajo polihidroksi alkoholi sposobnost selektivno razgraditi lesne polimere, smo iskali tovrsten alkohol, ki bi bil proizведен iz obnovljivega vira. Glicerol nastaja kot stranski produkt pri proizvodnji biodizla in ga je zaradi velikih potreb po tem biogorivu na voljo v izobilju. Zaradi tega smo preverili možnosti uporabe glicerola za namene utekočinjenja različne biomase. Uspeli smo optimirati postopek utekočinjenja topolovine, smrekovine, celulignina, celuloze in slame v reaktorski posodi. Postopek utekočinjenja omenjene biomase je prikazan na sliki 31. Postopek določitve DUL in DUP pa je identičen kot v primeru utekočinjenja z DEG (poglavlje 3.2.2.2).

Ugotavljni smo:

- vpliv razmerja med topolovino in glicerolom (1:2, 1:3, 1:4, 1:5) na DUP ob konstantni temperaturi reakcije (180 °C),
- vpliv temperature na DUP topolovine ob konstantnem razmerju med topolovino in glicerolom (1:3),
- vpliv trajanja reakcije na DUP smrekovine, celulignina, celuloze in slame pri konstantni temperaturi reakcije (180 °C) ter konstantnem razmerju med biomaso in glicerolom (1:3),
- meritve DUL topolovine pri optimalnih pogojih (90 min, 180 °C).



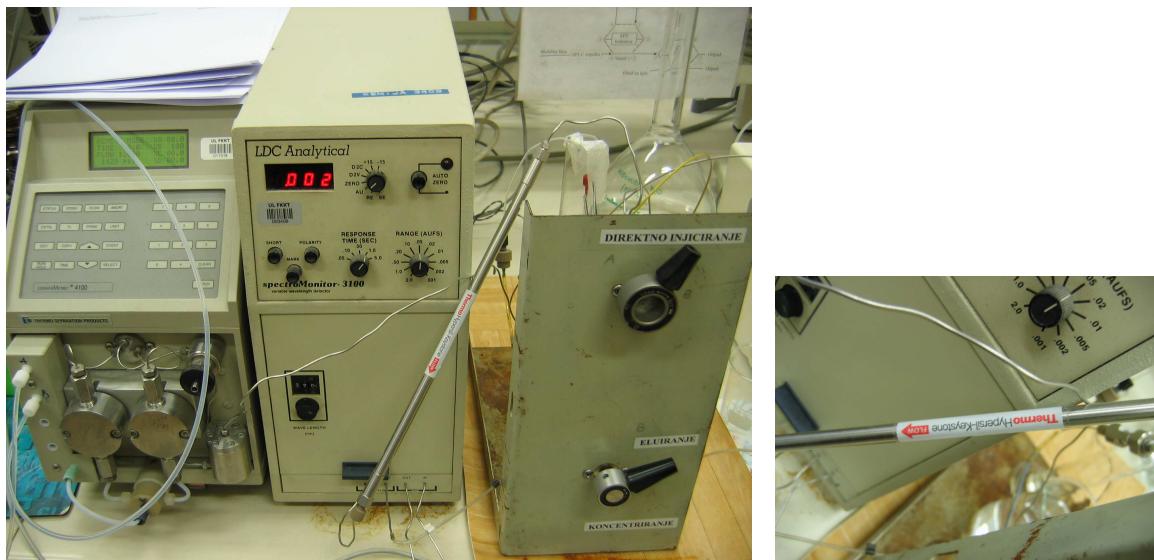
Slika 31: Potek utekočinjanja biomase v glicerolu.

Figure 31: Shematic representation of biomass liquefaction in glycerol.

3.2.4 Določevanje vsebnosti levulinske kisline v destilatu s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC)

Levulinsko kislino smo določali v destilatu (odparjenem DEG) z metodo HPLC. Sistem HPLC (Thermo Separation Products) je bil opremljen s kolono Hypersil BDS C8 (20 mm × 4,6 mm, 5 µm) (slika 32). Kot mobilno fazo smo uporabili vodno raztopino fosforjeve kisline (pH 2,5) pri pretoku 1 mL/min. Levulinska kislino smo spektrofotometrično zaznali

pri valovni dolžini 220 nm, ter njeni koncentracijo določili po metodi eksternih standardov.



Slika 32: Sistem HPLC (Thermo Separation Products) s kolono Hypersil BDS C8.

Slika 32: The HPLC system equipped with the 5 µm column Hypersil BDS C8.

3.2.5 Snemanje nihajnih FT-IR spektrov

Posneli smo naslednje infrardeče (FT-IR) spekture:

- DEG pred reakcijo, oz. utekočinjanjem lesa,
- odparjenega DEG,
- utekočnjene topolovine v DEG posnete po različnih časih reakcije,
- utrjene utekočnjene topolovine z DEG in brez DEG,
- glicerola pred reakcijo,
- tekočega in utrjenega produkta reakcije med glicerolom in H_2SO_4 ,
- utrjene in tekoče biomase (topolovina, celuloza, slama, celulignin), pripravljene z glicerolom,
- tekočih in utrjenih poliuretanskih premazov, ki smo jih pripravili iz utekočnjene topolovine brez DEG,
- popolnoma utrjene v glicerolu utekočnjene topolovine.

Meritve smo opravljali s spektrometrom Spectrum one (Perkin Elmer Instruments) (slika 33) v območju od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . Utekočnjena biomasa je bila za namene snemanja spektrov FT-IR utrjena na aluminijasti foliji. Za vsako meritev je bilo

opravljenih po 16 ponovitev. Vse meritve so potekale v tehniki ATR (Attenuated Total Reflectance) na kristalu iz cinkovega selenida (ZnSe), ki se poleg kristala iz diamanta največkrat uporablja za karakterizacijo polimerov. Prisoje karakterističnih trakov v nihajnih (FT-IR) spektrih lesa so prikazane v preglednici 24 na strani 53.



Slika 33: Perkin elmer spectrum one.

Figure 33: Perkin elmer spectrum one.

3.2.6 Določitev hlapnih spojin v destilatih, ki so nastali med reakcijami utekočinjanja

Hlapne spojine smo določevali s plinsko kromatografijo, sklopljeno z masno spektrometrijo (GC-MS). Določali smo jih v destilatih, ki so nastali med reakcijo utekočinjenja topolovine, smrekovine, celuloze in slame (preglednica 23). Destilate smo med reakcijo utekočinjanja zbirali v stekleni čaši, ki smo jo postavili pod kondenzator (hladilnik), ki je bil neposredno povezan s pokrovom reaktorske posode. Po končani reakciji smo nastale destilate stehtali. Določili smo povprečni delež nastalih destilatov glede na skupno maso dodanih reaktantov pred reakcijo.

Preglednica 23: Destilati, analizirani z GC-MS.

Table 23: Distillates analyzed with GC-MS.

| Zmesi, katerih destilate smo dobili po utekočinjenju, za analizo z GC-MS |
|--|
| DEG+ H ₂ SO ₄ |
| Topol+DEG+ H ₂ SO ₄ |
| Glicerol + H ₂ SO ₄ |
| Topolovina + glicerol + H ₂ SO ₄ |
| Smrekovina + glicerol + H ₂ SO ₄ |
| Celuloza + glicerol + H ₂ SO ₄ |
| Slama + glicerol + H ₂ SO ₄ |

Za določitev hlapnih spojin v destilatih smo uporabili plinski kromatograf Agilent Technologies 7890 (Agilent, ZDA), sklopljen s kvadrupolnim masnim spektrometrom Agilent Technologies 5975C (slika 34). Uporabili smo kolono Agilent HP5-MS (dolžina 30 m, notranji premer 0,25 mm, debelina stacionarne faze 0,25 µm), in mobilno fazo helij (99,999 %) s pretokom 1,7 mL min⁻¹. Za ločenje spojin smo uporabili naslednji temperaturni program: 3 min na 50 °C, segrevanje do 120 °C s hitrostjo 15 °C min⁻¹, segrevanje do 240 °C s hitrostjo 50 °C min⁻¹ nato konstantna temperatura 15 min. Temperatura injektorja je bila 250 °C, EI ionizacija s 70 eV je potekala pri 230 °C. Temperatura vmesnika je bila 280 °C, temperatura kvadrupola pa 150 °C. Značilne vrhove na kromatogramih smo identificirali s primerjavo njihovih masnih spekrov z referenčnimi spektri v knjižnici spekrov Wiley.



Slika 34: Plinski kromatograf Agilent Technologies 7890 (Agilent, ZDA) sklopljen s kvadrupolnim masnim spektrometrom Agilent Technologies 5975C (Agilent, ZDA).

Figure 34: The Agilent Technologies 7890 gas chromatograph (Agilent, USA), coupled to an Agilent Technologies 5975C quadrupole mass spectrometer (Agilent, USA).

Preglednica 24: Karakteristični trakovi v nihajnih (FT-IR) spektrih lesa.

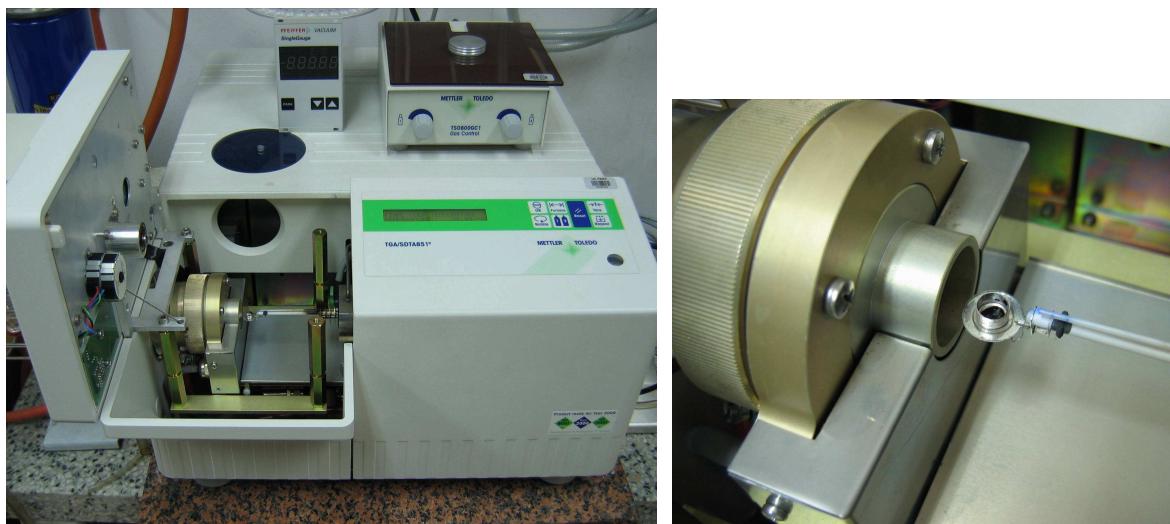
Table 24: Infrared (FT-IR) band assigments in spectra of wood.

| Valovno število [cm ⁻¹] | Prisoja | Vir* |
|--|---|------------|
| 680 | Upogibno nihanje C–OH skupine pri celulozi | 3 |
| 775 | Nihanja v galaktanu pri hemicelulozi | 4 |
| 809 | Nihanja v mananu pri hemicelulozi | 2 |
| 810 | Upogibno nihanje v 1,3,4 substituiranih benzenovih obročih lignina | 2 |
| 870 | Upogibno nihanje v 1,3,4 substituiranih benzenovih obročih lignina | 2 |
| 895 | Nihanje vezi C–H na atomih C1v celulozi in hemicelulozi | 2, 3, 5 |
| 1050 | Valenčno nihanje vezi C–O pri celulozi in hemicelulozi | 2, 3, 5 |
| 1110 | Trak O–H skupin pri celulozi in hemicelulozi | 2, 5 |
| 1160 | Asimetrično valenčno nihanje C–O–C pri celulozi in hemicelulozi | 2, 5 |
| 1230 | Nihanje v siringilnih enotah lignina ali nihanje skupin C=O ksilana | 5, 6 |
| 1263 | Valenčno nihanje vezi C–O pri ligninu in hemicelulozi | 4 |
| 1275 | Nihanje v gvajacilnih enotah lignina | 6 |
| 1315 | Kolebno nihanje skupin CH ₂ pri celulozi | 2 |
| 1325 | Kolebno nihanje skupin CH ₂ pri celulozi | 3, 5 |
| 1330 | Deformacijsko nihanje skupin OH pri celulozi in hemicelulozi | 2 |
| 1370 | Upogibno nihanje skupin CH ₂ pri celulozi in hemicelulozi | 2, 3, 5 |
| 1425 | Strižno nihanje skupin CH ₂ pri celulozi, nihanje vezi C=C pri aromatskih skupinah lignina | 2, 3, 4, 5 |
| 1453 | Valenčno nihanje aromatskega obroča in nihanja skupin CH ₂ pri celulozi | 2 |
| 1460 | Deformacijsko nihanje skupin CH ₃ pri ligninu in upogibno nihanje skupin CH ₂ pri ksilanu | 2, 3, 5 |
| 1505 | Valenčno nihanje aromatskega obroča pri ligninu | 1, 2, 3, 5 |
| 1600 | Valenčno nihanje aromatskega obroča pri ligninu | 1, 2, 3, 5 |
| 1643 | Deformacijsko nihanje vezi H–O–H v absorbirani vodi | 2 |
| 1660 | Nihanje keto-karbonilne skupine, konjugirane z benzenovim obročem | 1 |
| 1730 | Valenčno nihanje skupin C=O pri nekonjugiranih aldehidih, ketonih ali karboksilnih skupinah | 3, 5 |
| 2900 | Valenčno nihanje vezi C–H | 2, 3, 5 |
| 3300 | Valenčno nihanje vezi O–H | 2, 3, 5 |

* 1- Harrington in sod., 1964; 2- Michell, 1989; 3- Bolker in Somerville, 1963; 4- Liang in sod., 1960; 5- Michell in sod., 1965; 6- Sarkanen in sod., 1967

3.2.7 Analize s termogravimetrijo (TG), visokotlačno diferenčno dinamično kalorimetrijo (HP DSC) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC)

Termične analize smo izvedli na vzorcih z glicerolom utekočinjene topolovine ter produktom med H_2SO_4 in glicerolom. Termogravimetrija je kvantitativna analizna metoda, s katero merimo spremembo mase v odvisnosti od temperature. S termogravimetrijo najpogosteje določamo vsebnost hlapnih komponent v polimerih (vlago, ostanke topil, mehčala), količino anorganskih polnil, termično stabilnost v dušikovi atmosferi ter oksidacijsko stabilnost v kisikovi atmosferi. Termogravimetrične analize vzorcev so bile narejene na termoanalizatorju Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e (slika 35) v platiniskih lončkih premera 8 mm in pretoku zraka 100 mL min^{-1} . Hitrost segrevanja je bila 5 K min^{-1} . Pri vseh TG krivuljah smo bazno linijo odšteli. Masa analiziranih vzorcev je bila med 10 mg in 15 mg.



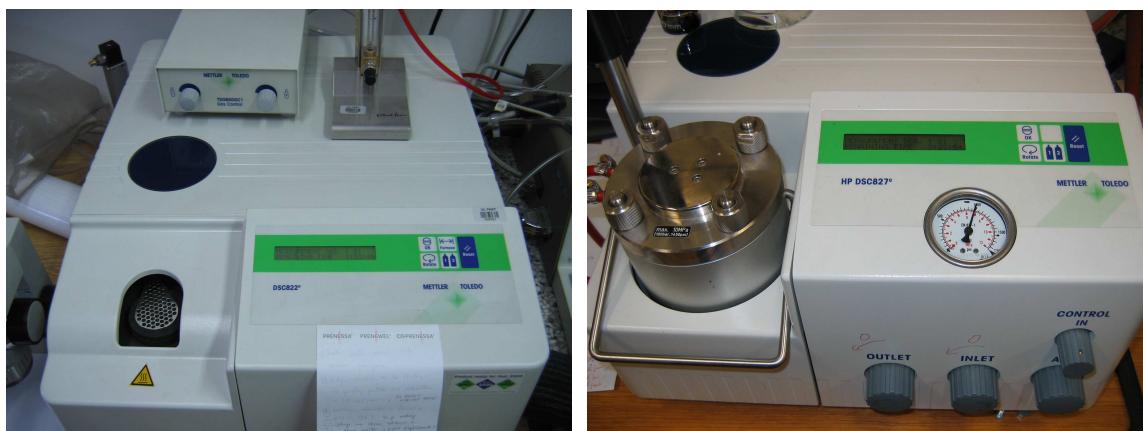
Slika 35: Mettler Toledo TGA/SDTA 851 termoanalizator in vzorec utekočinjenega lesa v platinastem lončku.

Figure 35: Mettler Toledo TGA/SDTA 851 Thermoanalyzer with the inserted sample, placed in the platinum crucible.

Z DSC zaznamo vse toplotne efekte, ki nastopijo pri faznih spremembah ali kemijskih reakcijah. Metoda temelji na merjenju razlike med toplotnima tokovoma do lončka, v katerem se nahaja inerten referenčni material in lončka, v katerem je vzorec, medtem ko sta oba istočasno izpostavljeni nadzorovanemu temperaturnemu programu. Pogoj pri meritvi je, da je temperaturna razlika med lončkoma vedno enaka nič. Površina vrha, ki nastane bodisi zaradi endotermne ali eksotermne spremembe, je enaka entalpiji, ki se porablja ali sprošča pri kemijskih reakcijah ali faznih prehodih v vzorcu.

Visokotlačna diferenčna dinamična kalorimetrija (HP DSC) je bila izvedena na HP DSC instrumentu Mettler Toledo DSC827^e v standardnih 40 µL platinastih lončkih (slika 36). Merilna celica je bila napolnjena z zrakom, tlak na začetku meritve pa je znašal 50 barov. Temperaturno območje meritev je bilo od 30 °C do 500 °C, hitrost segrevanja pa 5 K min⁻¹. Masa analiziranih vzorcev je znašala med 5 mg in 12 mg, za referenco pa smo uporabili prazen lonček.

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) vzorcev je bila narejena na instrumentu Mettler Toledo DSC822^e. Pretok zraka med meritvijo je bil 100 mL min⁻¹. Razen tlaka so bili ostali pogoji meritev enaki kot pri meritvah v visokotlačni celici.



Slika 36: Mettler Toledo DSC827e in Mettler Toledo DSC822^e.

Figure 36: Mettler Toledo DSC827e and Mettler Toledo DSC822^e.



Slika 37: Pokrov lončka (levo), lonček (v sredini), zaprešan lonček s preluknjanim pokrovčkom(desno).

Figure 37: Crucible lid (left), crucible (in the middle) and a pressed crucible covered with a pierced lid (right).

3.2.8 Nanašanje premaznih sredstev in utrjevanje površinskih sistemov na osnovi utekočinjene biomase ter kontrolnih komercialnih premazov

3.2.8.1 Nanos premaznih sredstev 1–6

Premaze 1, 2 in 3 smo nanašali z ročnim premazovanjem (čopič širine 60 mm) na smrekovo podlago. Premaze 4, 5 in 6 pa smo nanašali na bukovo podlago z zračnim brizganjem (pištola proizvajalca Sata, premer razprševalnih šob 1,8 mm) pri temperaturi 23 °C in relativni zračni vlagi 55 %.

- Površinski sistem 2-G

Površinski sistem 2-G smo tvorili s premazom 1, ki smo ga nanesli na smrekovo podlago v dveh nanosih. Pri nanosu enega sloja nam ni uspelo tvoriti neprekinjenega filma.

- Površinski sistem 3-G

Površinski sistem 3-G smo na smrekovi podlagi tvorili s premazom 1 v treh nanosih.

- Površinski sistem 1-GK

Površinski sistem 1-GK smo tvorili s premazom 2 in smrekovo podlago v enem sloju. Premaz 2 smo poskušali nanesti tudi v dveh slojih, vendar nam v tem primeru ni uspelo tvoriti neprekinjenega filma. Primer neuspešne tvorbe filma je prikazan na sliki 38.



Slika 38: Videz površine po utrjevanju drugega nanosa premaza 2.

Figure 38: Surface appearance after curing the coating No. 2.

- Površinski sistem 2-T

Površinski sistem 2-T smo na smrekovi podlagi tvorili s premazom 3 v dveh nanosih.

- Površinski sistem 2-T1

Površinski sistem 2-T1 smo tvorili s premazom 3, ki smo ga nanesli v dveh slojih na smrekovo podlago, predhodno sušeno 24 ur na 130 °C v laboratorijskem sušilcu. Po sušenju smo smrekovo podlago klimatizirali 14 dni v običajnih laboratorijskih razmerah. V tem primeru nas je zanimal vpliv sušenja podlage na lastnosti, katere smo preučevali.

- Površinski sistem 4-PUR

Površinski sistem 4-PUR sestavljata premaz 4 v treh slojih in bukova podlaga.

- Površinski sistem 5-PUR

Površinski sistem 5-PUR sestavljata premaz 5 v treh slojih in bukova podlaga.

- Površinski sistem 6-PUR

Površinski sistem 6-PUR sestavljata premaz 6 v dveh slojih in bukova podlaga.

3.2.8.2 Utrjevanje površinskih sistemov

Utrjevanje površinskih sistemov 2-G, 3-G in 1-GK je potekalo v laboratorijskem sušilniku pri temperaturi 130 °C. Vsak nanos smo utrjevali 24 ur. Utrjevanje površinskih sistemov 4-PUR in 5-PUR je potekalo pri običajnih laboratorijskih pogojih. Površinske sisteme 2-T, 2-T1, 6- PUR pa smo utrjevali po predpisih proizvajalca.

3.2.9 Preučevanje tekočih in utrjenih premazov na osnovi utekočinjene biomase

3.2.9.1 Merjenje dinamične viskoznosti

Meritve dinamične viskoznosti (η) smo izvedli z reometrom ARES G2 proizvajalca TA Instruments (slika 39). Pri meritvah smo uporabili dva aluminijasta diska s premerom 25 mm, na katera smo nanesli premaza 1 in 2 ter glicerol (slika 39-desno). Pred začetkom izvajanja meritev smo izbrali način merjenja z oscilacijo. Pri tem je bilo treba optimirati širino med aluminijastima diskoma ter ostale pogoje, kot sta frekvanca in odmik (strain). Optimalne meritve smo dosegli pri širini reže 1,5 mm, frekvenci 10 Hz in odmiku 1000 %; meritve so potekale pri konstantni temperaturi 25 °C. Nižje temperature merjenja nismo mogli nastaviti, ker instrument nima možnosti hlajenja. Meritve viskoznosti premaza 3 nismo uspeli opraviti zaradi izredno hitrega sušenja in posledične zaskoritve med diskoma ter ekstremnega povečanja viskoznosti že v prvih sekundah meritve.



Slika 39: Reometer ARES G2-TA Instruments (levo) in vzorec med aluminijastima diskoma (desno).

Figure 39: Rheometer ARES G2 (TA Instruments) and the sample inserted between the aluminium discs.

3.2.9.2 Določanje deleža nehlapnih snovi

Delež nehlapnih snovi v premazih smo določali po standardu SIST EN ISO 3251:2003. Najprej smo stehtali steklene petrijevke premera 75 mm in višine 7 mm in nato v njih zatehtali ($1 \pm 0,1$) g premaza ter ga z namenom preprečitve zaskorjenja v sušilniku čim bolj enakomerno porazdelili po dnu čaše. Standard navaja, da je v primeru, ko premazna formulacija vsebuje topila z vreliščem med 160 °C in 200 °C, priporočljiva temperatura sušenja 160 °C. Ker sta premaza 1 in 2 pripravljena s topilom glicerol (vrelišče 290 °C), smo se odločili, da suho snov določimo pri temperaturi 160 °C in času 60 min. Suho snov premaza 3 pa smo določili pri temperaturi 105 °C in času sušenja 60 min. Po končanem sušenju smo petrijevke z ostankom prestavili v eksikator, da so se ohladile, in jih nato ponovno stehtali. Delež nehlapnih snovi smo izračunali po naslednji enačbi (10) (SIST EN ISO 3251:2003):

$$NV = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad \dots (10)$$

NV – delež nehlapnih snovi (%)

m_0 – masa petrijevke (g)

m_1 – masa petrijevke in nanesenega premaza (g)

m_2 – masa petrijevke in suhega ostanka premaza (g)

Rezultat smo podali kot povprečje dveh meritev na 0,1 % natančno. Če sta se rezultata glede na srednjo vrednost razlikovala za več kot 2 %, smo meritev ponovili.

3.2.9.3 Določanje vrednosti pH

Za merjenje vrednosti pH premazov 1 in 2 smo uporabili pH meter (slika 40) S20 SevenEasy pH METER (Mettler Toledo). Meritve smo izvajali s posebno elektrodo INLAB POWER PRO, ki je primerna za merjenje viskoznih polimerov-premazov (slika 40). Pred začetkom merjenja smo pH-meter najprej tri-točkovno umerili s pufri vrednosti pH 4,00, 7,00 in 9,21. Za vsak premaz smo izvedli po tri meritve ter podali povprečno vrednost treh meritev.



Slika 40: pH-meter S20 SevenEasy s pH elektrodo inlab power pro.

Figure 40: S20 SevenEasy pH meter with the inlab power pro electrode.

3.2.10 Ugotavljanje odpornosti površinskih sistemov, izpostavljenih umetno pospešenemu staranju

3.2.10.1 Vplivi umetno pospešenega staranja (UPS) na površinske sisteme

Pri UPS premazne sisteme v kratkih določenih časovnih intervalih izpostavimo velikim cikličnim razlikam v vlažnosti, temperaturi in sevanju. Posledica takih obremenitev je ciklično raztezanje in krčenje premaza in lesa (premaznega sistema). Po nekaj sto urah pospešenega in intenzivnega delovanja vlažnosti, temperature in UV sevanja na premaz se spremenijo lastnosti premaza v obsegu, ki ustrezata naravnemu staranju v času nekaj let (Kričej, 1974). Površinske sisteme 2-G, 3-G, 1-GK, 2-T in 2-T1 smo izpostavili umetnemu pospešenemu staranju z enournimi ciklusi za 500 ur. V enem ciklusu se zvrstijo po vrstnem redu naslednje faze (preglednica 25): umetni dež, mirovanje, UV in IR sevanje, in mirovanje. Pred in po UPS smo vzorcem izmerili barvo, sijaj in kontaktni kot vode.

Preglednica 25: Ciklus naprave za UPS na BF v Ljubljani.

Table 25: The exposure cycle at the artificial weathering device at BF-Ljubljana.

| Faza | Čas |
|-------------------------|--------|
| Umetni dež | 22 min |
| Mirovanje | 9 min |
| UV in IR sevanje (60°C) | 27 min |
| Mirovanje | 2 min |
| Celoten cikel | 60 min |

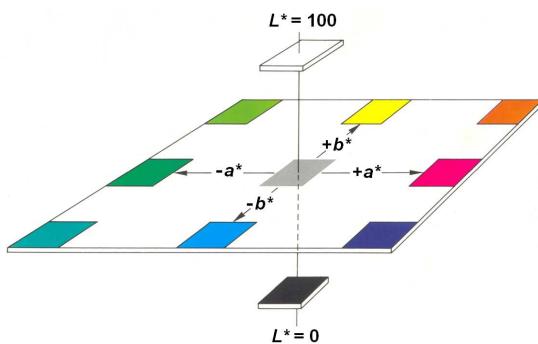
3.2.10.2 Določanje barve in barvnih sprememb

Na površinskih sistemih 2-G, 3-G, 1-GK, 2-T in 2-T1 smo izmerili spremembo barve pred izpostavitvijo UPS in po njej. Na vsakem vzorcu smo opravili po šest meritev po standardu ISO/DIS 7724-2:1997 s pomočjo šablone vedno na istem mestu. Za merjenje barve smo uporabili spektrofotometer SP62 proizvajalca X-Rite GmbH - OPTRONIK™ (slika 41), predhodno kalibriranim z belim in črnim standardom. Pri merjenju barve vzorcev smo uporabili naslednje parametre: geometrija merjenja $d/8^\circ$, 2° standardizirani opazovalec, usmerjeno odbita komponenta vključena (SPIN; Specular-Included), standardizirana svetloba D65 in sistem CIE L*a*b*. Sistem CIE L*a*b* (The commission International de l'Eclairage (CIE) (slika 42) je opisan s tremi parametri (Temiz in sod., 2005).



Slika 41: Spektrofotometer X-Rite SP 62.

Figure 41: Spectrophotometer X-Rite SP 62.



Slika 42: Sistem CIELAB.

Figure 42: CIELAB system.

- L* os – določa svetlost barve in zavzema vrednost od 0 (absolutno črno) do 100 (absolutno belo)
- a* – določa lego barve na rdeče(+) - zeleni(-) osi
- b* – določa lego barve na rumeno(+) - modri(-) osi

Na podlagi meritev barve pred izpostavitvijo in po njej smo izračunali spremembo barve vzorcev po naslednji enačbi (11) (ISO/DIS 7724-3:1997):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \dots (11)$$

ΔE^* – sprememba barve po CIELAB-sistemu

ΔL^* – razlika med barvno komponento L^*

Δa^* – razlika med barvno komponento a^*

Δb^* – razlika med barvno komponento b^*

3.2.10.3 Določanje sijaja in sprememb sijaja

Sijaj vzorcev pred izpostavitvijo in po njej smo izmerili po standardu SIST EN ISO 2813:1999. Uporabili smo merilec sijaja X-Rite AcuGloss TRI (slika 43), ki smo ga pred merjenjem umerili s pomočjo kalibracijske črne ploščice, ki je priložena instrumentu. Na vsakem vzorcu smo na naključnih mestih izvedli po šest meritev (tri z ene in tri z druge smeri). Meritve smo izvajali pri kotu vpadne svetlobe 60° .

Spremembe sijaja smo izračunali iz razlik vrednosti povprečnih meritev sijaja pred izpostavljenostjo in po njej.



Slika 43: Merilec sijaja X-Rite AcuGloss TRI.

Figure 43: Gloss meter X-Rite AcuGloss TRI.

3.2.10.4 Merjenje kontaktnih kotov vode

Kontaktne kote vode smo merili na površinskih sistemih 2-G, 3-G, 1-GK, 2-T in 2-T1 pred izpostavitvijo UPS in po njej. Meritve smo izvajali pri konstantni temperaturi 22 °C in relativni zračni vlažnosti 75 %. Izvajali smo jih z napravo, ki jo sestavlja:

- digitalni fotoaparat,
- stereomikroskop,
- miza,
- stojalo,
- vir svetlobe,
- injekcijska igla.

Kontaktni kot (θ) je kot med tangento na krivuljo kapljice v stični točki s trdno podlago in med površino trdne snovi. Če je $\Theta < 90^\circ$, kaplevina površino trdne snovi omaka. Če pa je $\Theta > 90^\circ$, kaplevina površine trdne snovi ne omaka. Če je kot $\Theta = 0^\circ$, se kaplevina popolnoma razlije po trdni površini in tvori tanek sloj kaplevine. Ko je kot $\Theta = 180^\circ$, kaplevina površine ne omoči in se oblikuje v kapljico (Liptakova in Kudela, 1994). Širino meje med substratom in vodo ter višino kapljice smo izmerili po 1 s od prvega dotika vode s podlago s pomočjo programa za obdelavo slik (CorelDraw 10.0). Nato smo izračunali kontaktni kot po enačbi 12. Z določanjem kontaktnih kotov vode smo želeli ugotoviti, ali voda površino omaka ali pa ima površina hidrofobne lastnosti.

Kontaktne kote smo izračunali po naslednji enačbi

$$\tg \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{d} \quad \dots(12)$$

θ – kontaktni kot (°)

d – širina meje med substratom in tekočino [mm]

h – višina kapljice (mm)

3.2.11 Ugotavljanje odpornostnih in ostalih lastnosti sistema samozamreževalni utrjen premaz –substrat

3.2.11.1 Odpornost površine proti hladnim tekočinam (SIST EN 12720:97)

Po metodi SIST EN 12720:97 smo določili odpornost površinskih premazov (sistemi 1, 2 in 3) proti hladnim tekočinam. Standard predpisuje uporabo različnih tekočin ter čas izpostavitve vzorcev posameznim predpisanim tekočinam. Med dovoljenimi možnostmi smo izbrali naslednje pogosto uporabljene tekočine in čase: destilirana voda – 24 ur, olje – 24 ur, kava – 1 ura, etanol (48 %) – 1 ura, aceton – 2 min. Nastale poškodbe smo ocenili skladno z navedbami v preglednici 26.

Preglednica 26: Ocene in opis poškodb pri testu odpornosti proti hladnim tekočinam ter opis nastalih poškodb pri izpostavitvi suhi in vlažni toploti.

Table 26: Resistance against cold liquids, dry and wet heat - descriptive numerical rating code.

| Ocena | Opis poškodbe pri testu odpornosti proti hladnim tekočinam / Opis poškodbe nastale pri izpostavitvi suhi in vlažni toploti |
|-------|--|
| 1 | večja poškodba, s spremenjeno strukturo površine ali popolnoma ali delno odstranjen površinski sloj ali pa se filtrirni papir lepi na površino / večja poškodba z jasno vidno spremembo v barvi ali strukturi površine |
| 2 | večja poškodba, struktura površine večinoma nespremenjena / večja, razločno vidna poškodba ali manj poškodovana področja s spremembom v barvi ali strukturi površine |
| 3 | manjša poškodba, vidna z več zornih kotov, npr. vidno celotno mesto izpostavitve filtriranega tampona ali čaše / disksa |
| 4 | majhne spremembe v sijaju ali barvi, vidne le v soju odbite svetlobe ali nekaj izoliranih manj poškodovanih mest |
| 5 | ni sprememb |

3.2.11.2 Odpornost površine proti suhi toploti po SIST EN 12722:97 in vlažni toploti po SIST EN 12721

Standardizirano segreto telo ($T = 85^{\circ}\text{C}$) smo položili na površino preskušanca za 20 minut. Po pretečenem času smo telo odstranili, površino pa na suho očistili z belo mehko vpojno krpo. Po 16 do 24 urah smo površino ponovno očistili s predpisanim čistilnim sredstvom in vodo. Nato smo površino ocenjevali pri dnevni ter difuzno umetni svetlobi, v posebni standardizirani črni komori. Nastale poškodbe oz. odpornost površin proti toploti smo po standardu ocenili s številčnimi vrednostmi, ki so prikazane v preglednici 26. Odpornost površine proti vlažni toploti smo ugotavljali podobno kot odpornost proti suhi toploti. Razlika je le v tem, da smo pod segret aluminijast disk postavili z vodo navlaženo poliamidno krpo.

3.2.11.3 Prožnost tvorjenih premaznih sistemov

Prožnost premaznih sistemov 2-G, 3-G, 1-GK, 2-T, 2-T1, 4-PUR, 5-PUR in 6 PUR smo ugotavljali z metodo po Petersu (DIN 53155:1971). S predpisanim rezilom smo pod kotom 30 ° izrezali čim daljše struglje filma. Na podlagi oblike in dimenzij strugljev smo ocenili prožnost filma premaznega sredstva, ki je po tej metodi definirana z naslednjimi vrednostmi:

- 1..... na dolžini vsaj 30 mm je bil odrezan kompakten strugelj (zelo prožen lak),
- 1.1.....strugelj filma premaznega sredstva je kompakten, mehek in se pri zarezovanju ne zavija,
- 1.2.....strugelj se pri zarezovanju zavija, toda dopušča, da ga brez poškodb ponovno izravnamo in zgladimo,
- 1.3.....med zarezovanjem se strugelj zavije v kodre, ki jih ne moremo izravnati, ker se zaradi obremenjevanja lomijo,
- 2med zarezovanjem nastajajo delci filma premaznega sredstva velikosti 3 mm do 30 mm,
- 3..... med zarezovanjem nastajajo delci filma laka manjši od 3 mm, prašnate oblike (neprožen, krhek lak).

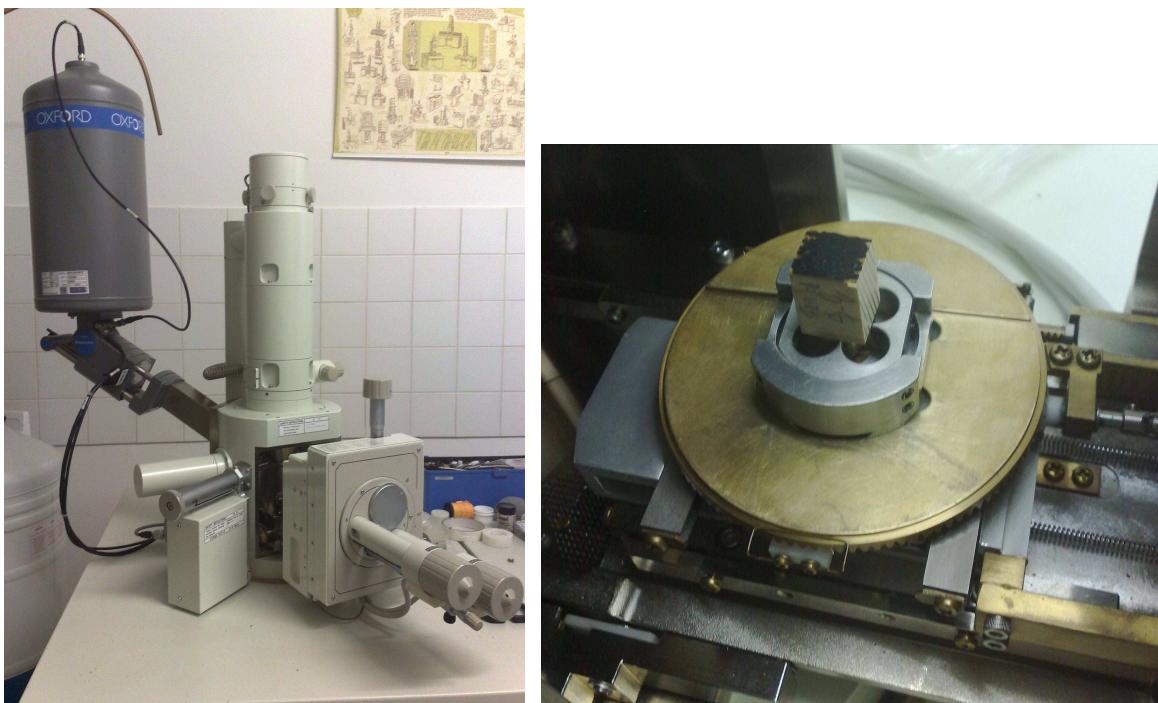
3.2.11.4 Debelina suhega filma

Debelino suhega filma smo izmerili z mikroskopsko metodo po standardu SIST EN ISO 2808:1999. Pripravili smo prečno prerezane vzorce sistemov 2-G, 3-G ,1-GK, 2-T in 2-T1, ki smo jih opazovali pod stereomikroskopom Olympus SZH pri 120-kratni povečavi.

3.2.11.5 Preiskave utrjenih filmov z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM)

Učinkovita metoda za preiskovanje mikrostrukturnih lastnosti materialov je vrstična elektronska mikroskopija (SEM - Scanning Electron Microscopy). Pri optičnem mikroskopu za opazovanje vzorca uporabljam vidno svetlobo, v elektronski mikroskopiji to vlogo prevzame pramen elektronov. Sliko površine vzorca lahko dobimo z detekcijo sekundarnih - izbitih elektronov ali odbitih elektronov.

Površine utrjenih premazov 1, 4, 5 in 6 smo opazovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom LV SEM (JEOL 5500 LV) (slika 44) na Zavodu za gradbeništvo Slovenije (ZAG). Uporabili smo detektor sekundarnih elektronov (secondary electron image -SEI) in pospeševalno napetost elektronov 20 kV. Mikroskopiranje je bilo izvedeno v visokem vakuumu, vzorci so bili predhodno napršeni z zlatom. Sistema 1 in 3 sta bila za namene opazovanja s SEM utrjena na aluminijasti foliji.

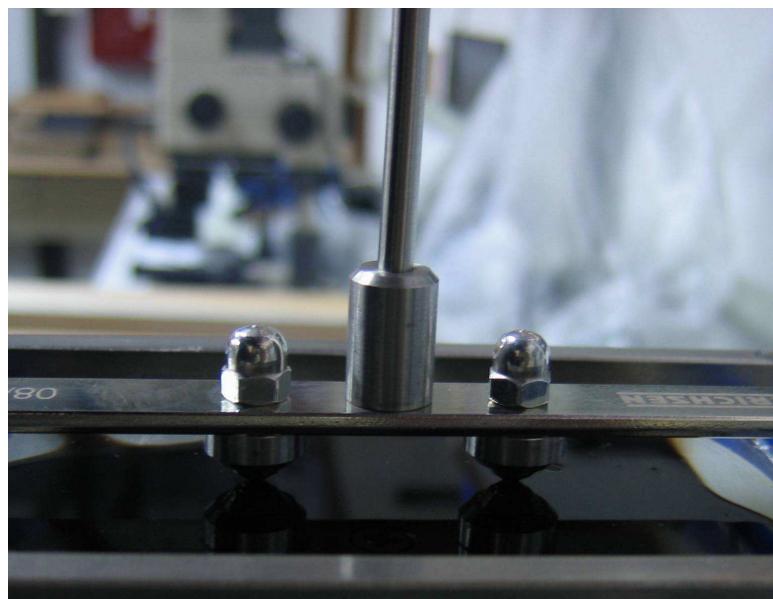


Slika 44: Vrstični elektronski mikroskop LV SEM (JEOL 5500 LV) z EDS analizatorjem (levo) in vzorec, pripravljen za opazovanje (desno).

Figure 44: Scanning Electron Microscope LV SEM (JEOL 5500 LV) with the Energy Dispersive X-ray Spectrometer-EDS (left); the sample, prepared for the measurement (right).

3.2.11.6 Določanje trdote premazov

Spreminjanje trdote utrjenih premazov 1 in 2 smo določali po metodi z dušenim nihanjem (Königovo nihalo) po standardu SIST EN ISO 1522:2007. Nihalo (slika 45) se avtomatično zamakne za amplitudo nihanja 6° , ter ob tem meri čas (s), ki je potreben, da se nihalo izninha na amplitudo nihanja 3° . Želeli smo ugotovili ali se utrjenim premazom 1 in 2 trdota spreminja v odvisnosti od časa po utrditvi. V ta namen smo pripravili 4 stekla. Na dve stekli smo nanesli film v glicerolu utekočinjene topolovine, na druga dva pa produkt med glicerolom in H_2SO_4 , v debelini $240\ \mu m$ z ročnim aplikatorjem. Po nanosu smo vsak vzorec utrjevali (24 ur, $130\ ^\circ C$). Po končanem utrjevanju smo nemudoma izmerili trdoto vseh vzorcev. Nato smo po en vzorec vsakega premaza vstavili v eksikator ter v njem vzpostavili vakuum (3 mbar). Druga dva pa smo pustili v laboratorijskih razmerah ($23\ ^\circ C$, 35 RH). Nato smo meritve opravljali v 24-urnih presledkih, po 4 dneh pa po 72 ur.



Slika 45: Naleganje Königovega nihala na vzorec.

Figure 45: König pendulum loaded on sample.

3.2.11.7 Določanje suhe oprijemnosti

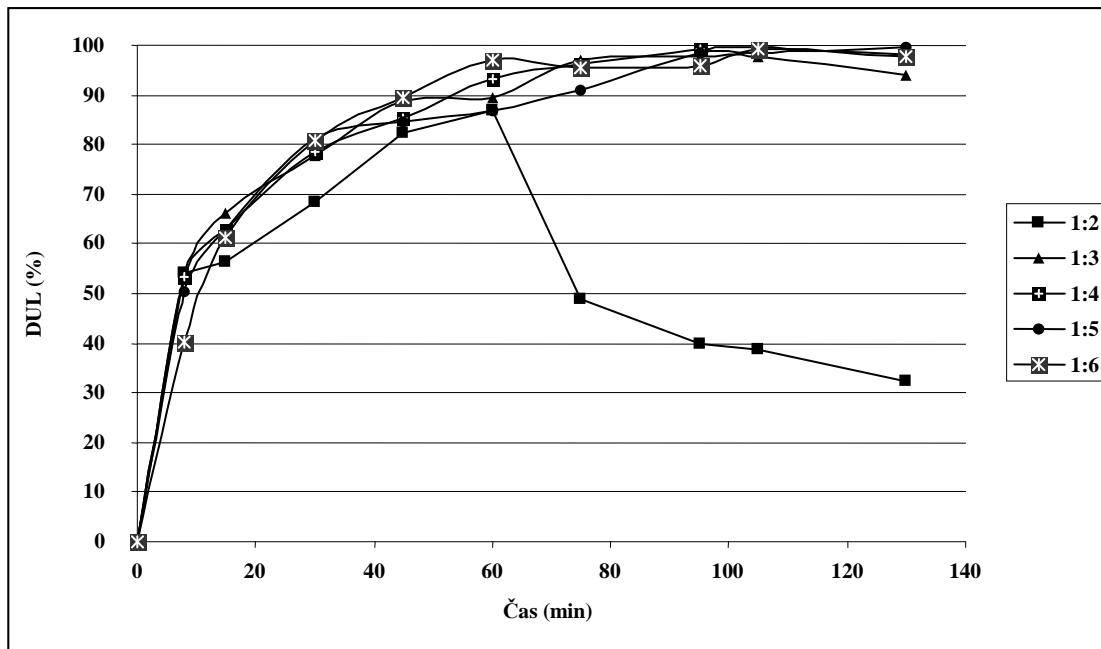
Po standardu SIST EN ISO 4624:2004 smo na sistemih 2-G, 3-G, 1-GK, 2-T in 2-T1 z metodo odtrgovanja pečatov določili suho oprijemnost. Po utrjevanju in klimatizaciji pripravljenih vzorcev smo na površino utrjenih premazov z dvokomponentnim epoksidnim lepilom nalepili 5 pečatov premera 2 cm. Po utrditvi lepila (72 ur) smo okoli pečatov zarezali v film vse do podlage. Namen zarezovanja je preprečiti vpliv površine okoli pečata na preučevano površino pod pečatom. Nato smo s trgalno napravo Defelsko PosiTTest AT Adhesion Tester pečate odtrgali od podlage in določili vrednost oprijemnosti v MPa.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 REZULTATI RAZISKAV ZA OPTIMIZACIJO UTEKOČINJENJA SISTEMA TOPOLOVINA-DEG V TANKOSTENSKIH EPRUVETAH

4.1.1 Vpliv masnega razmerja med topolovino in DEG na delež utekočinjenega lesa (DUL) ob konstantni temperaturi

Vpliv masnega razmerja med topolovino in DEG na DUL je prikazan na sliki 46. Iz slike je razvidno, da je razmerje med lesom in DEG vplivalo na DUL. Kadar je bilo razmerje 1:3, 1:4, 1:5 ali 1:6, nismo opazili večjih razlik v DUL. Pri razmerju les:DEG = 1:2 smo opazili naglo zmanjšanje DUL pri časih reakcije nad 60 min. Izrazito zmanjšanje DUL pripisujemo rekondenzaciji nastalih produktov, kar ima za posledico netopnost produktov v sistemu topil (1,4-dioksan/voda). Pri pripravi zmesi smo opazili težje mešanje reaktantov, če je bilo razmerje les:DEG enako 1:2, 1:3 ali 1:4. Zaradi tega smo se odločili, da bomo nadaljnje poskuse izvajali pri tem razmerju. Pri razmerju 1:5 smo namreč dosegli, da so se iveri topolovine z dodanim DEG dokaj enakomerno pomešale.

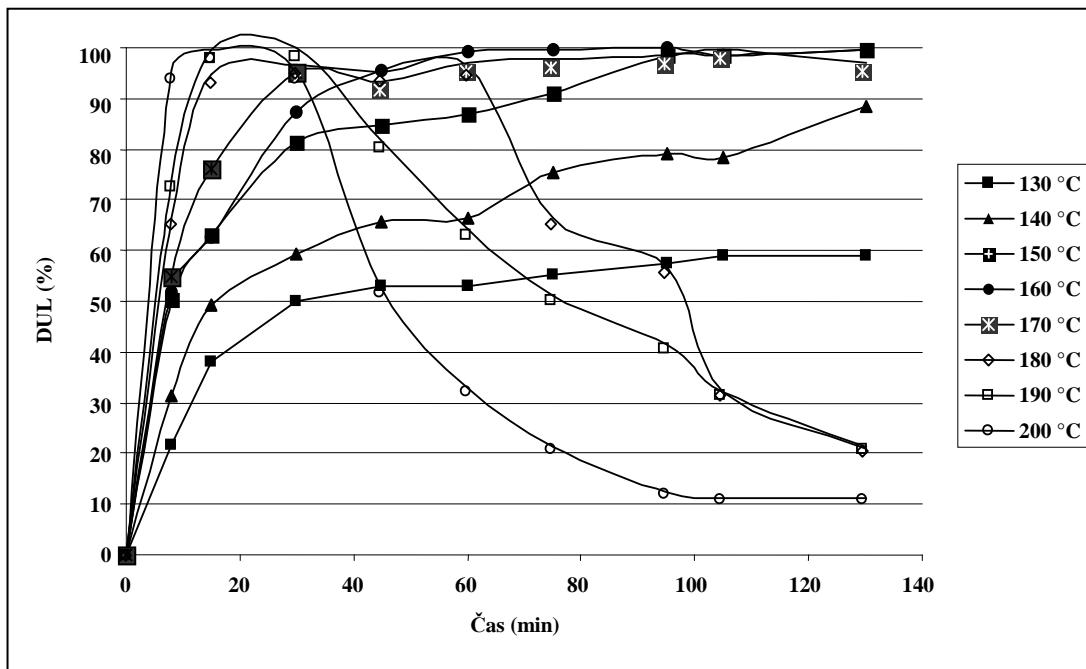


Slika 46: Vpliv masnega razmerja med topolovino in DEG na delež utekočinjene topolovine (DUL) pri temperaturi utekočinjanja $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figure 46: The influence of the mass ratio between black poplar wood and diethylene glycol (DEG), and reaction times on liquefaction yield (LY) at the constant reaction temperature of $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.1.2 Vpliv temperature utekočinjanja na delež utekočinjenega lesa (DUL) pri konstantnem razmerju topolovina : DEG

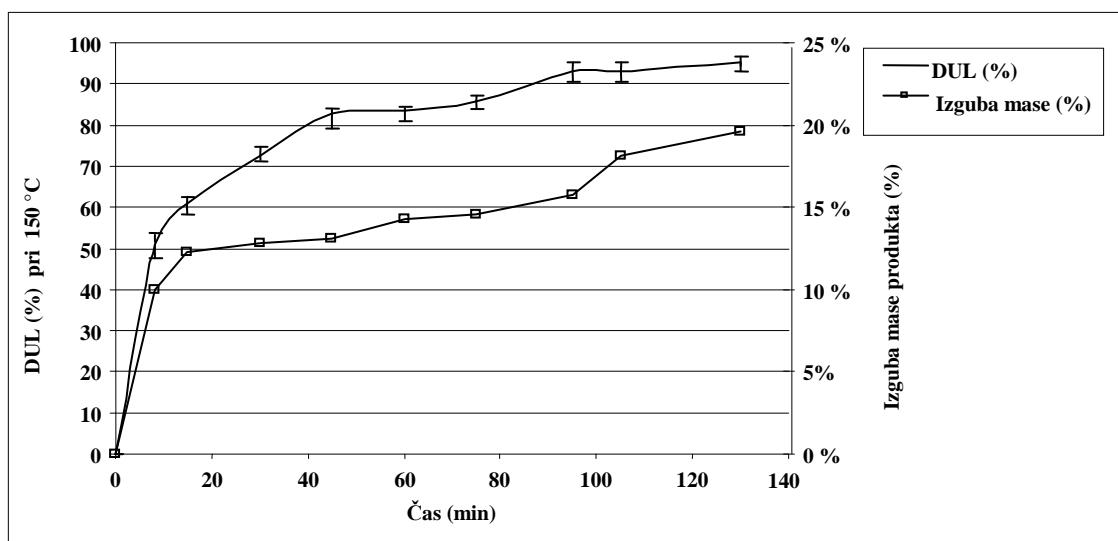
Optimalno temperaturo utekočinjenja smo definirali kot minimalno temperaturo, ki je potrebna, da v proučevanem času reakcije dosežemo zadovoljivo visok DUL. Iz slike 47 je razviden vpliv temperature reakcije na DUL pri masnem razmerju med topolovino in DE 1:5. Če je bila temperatura reakcije enaka 130 °C ali 140 °C, v proučevanem času 130 min nismo uspeli doseči visokih izkoristkov (59 % in 87 %). V primeru, da je bila temperatura reakcije 180 °C, 190 °C ali 200 °C, smo že po 15 min uspeli doseči skoraj 100 % DUL. S podaljševanjem trajanja reakcije smo zabeležili padec DUL po 45 minutah ter njegovo nadaljnje zmanjševanje do 130 minut po začetku reakcije. Po 130 minutah utekočinjanja je DUL znašal le še 20 % (temperatura reakcije 190 °C) ali 10 % (temperatura reakcije 200 °C). Če je bila temperatura reakcije 180 °C, smo prvi padec DUL zabeležili po 60 minutah ter nadaljnje zmanjševanje DUL do 130 minut po začetku reakcije, ko je le-ta dosegel (20 %). Padec DUL pri teh pogojih pripisujemo rekondenzaciji. Yao in sodelavci (1996) poročajo, da je začetni hitri porast DUL posledica hitre razgradnje lignina, hemiceluloz in hitro dostopne celuloze, nadaljnji počasen porast izkoristka pa pripisujejo razgradnji težko dostopne celuloze. Zmanjševanje DUL po 120 minutah reakcije so definirali kot rekondenzacijo v reakcijski zmesi nastalih spojin. Yao (1993) cit. po Kurimoto in sod., (1999) poroča tudi, da ima na nezaželen pojav rekondenzacije največji vpliv razkrojen lignin.



Slika 47: Vpliv razmerja med topolovino in DEG na delež utekočinjene topolovine (DUL).

Figure 47: The influence of reaction temperature (130 °C to 200 °C in steps of 10 °C) on DUL.

Zanimivo dejstvo je, da avtorji Yamada in sod., (2001) poročajo tudi o rekondenzaciji celuloze v sistemu PEG 400, čeprav ta sistem ne vsebuje lignina. Tako lahko sklepamo, da za nastanek rekondenzacije ni odgovoren samo lignin, temveč tudi lastnosti samega polihidroksi alkohola, kot so vrelische ter odpornost proti katalitični degradaciji ter posledično nastanek trdnega netopnega ostanka. Temperature 150 °C, 160 °C in 170 °C so bile tiste, pri katerih nismo opazili padca DUL oz. rekondenzacije v času 130 min. Zato smo kot optimalno temperaturo utekočinjanja za ta sistem izbrali $T=150\text{ C}^{\circ}$, saj je bila to najnižja temperatura, pri kateri smo še dosegli zelo DUL (97 % po 95 min reakcije). Do podobnih vrednosti DUL utekočinjene biomase v sistemu topil PEG 400 in glicerol (90/10) pri isti temperaturi so prišli tudi Kurimoto in sodelavci (1999) in Kurimoto in sodelavci (2001). Ker smo želeli prej določene optimalne pogoje (les:DEG = 1:5, 150 °C) natančneje preučiti, smo opravili po pet meritev DUL za vsak preučevani čas trajanja reakcije. Povprečni rezultati petih meritev DUL so prikazani na sliki 48. Pri posameznem preučevanem času predstavlja zgornja črta intervala maksimalen izračunan DUL, spodnja pa minimalen izračunan DUL. Črta grafa pa poteka preko izračunane povprečne vrednosti. Vzporedno so prikazana tudi povprečna zmanjšanja mas dobljenih produktov pri preučevanih časih trajanja reakcije. Ker smo pri časih 95 min in 105 min dobili podobne povprečne rezultate DUL (93 % in 94 %), smo želeli z merjenjem izgube mase potrditi optimalni čas trajanja reakcije 95 min. Vidimo lahko, da se je zmanjšanje mase produkta povečalo za dve odstotni točki, ko smo čas reakcije podaljšali s 95 min na 105 min. Povprečne izgube mas lahko pripisemo največji meri odparjevanju DEG, kar smo tudi dokazali z GC-MS analizami destilatov, ki so nastajali med reakcijo (glej poglavje 4.2.1.13).



Slika 48: Vpliv časa reakcije pri 150 °C na delež utekočinjene topolovine ter izguba mase produkta v odvisnosti od časa reakcije. Interval pri posameznem času predstavlja maks. in min. izračunan DUL.

Figure 48: The influence of reaction time at 150 °C on DUL and weight decrease of the product. Error bars indicate max. and min. calculated liquefaction yield (DUL).

4.1.2.1 Določanje vsebnosti nezreagiranega DEG po končani reakciji utekočinjenja

Pri reakciji utekočinjenja smo razmerja med topolovino in DEG spreminali empirično. Ugotovili smo, da je najprimernejše masno razmerje med topolovino in DEG 1:5, saj smo pri tem razmerju dosegli, da so se iveri topolovine enakomerno pomešale z DEG. Predvidevali smo, da je DEG v prebitku in da bi ga bilo smiselno čim več odstraniti, da bi lahko dobili polimerne materiale s čim večjim deležem utekočinjenega lesa in v katerih bi bilo čim manj (prostega ali vezanega) reagenta za solvolizo (DEG). Ena od možnosti separacije DEG od nastalega produkta (utekočinjen les z DEG) je vakuumská destilacija pri povišani temperaturi. Ker ima DEG visoko vrelisce (245 °C), je treba vzpostaviti ustrezni kompromis med vakuumom in temperaturo destilacije. Če temperaturo preveč povišamo, tvegamo spremembo lastnosti utekočinjenega produkta. Druga možnost je vzpostavitev visokega vakuma (pod 1 mbar), za katerega pa potrebujemo visoko zmogljivo vakuumsko črpalko. Z odstranitvijo DEG z rotavaporjem (105 °C, 0,6 mbar) smo ugotovili, da se vsebnost nezreagiranega DEG v zmesi utekočinjen les / DEG po končani reakciji utekočinjanja pri opisanih pogojih (150 °C, 95 min) v tankostenskih epruvetah giblje nekje med 52,7 % in 64,7 % (v povprečju 62 %). Bolj natančno deleža nezreagiranega DEG, zaradi težavnega vzdrževanja konstantnih razmer (vakuum in temperatura) med rotavapiranjem nismo mogli določiti.

4.1.2.2 Določanje hidroksilnih števil

Hidroksilna števila smo določali samo utekočinjenemu lesu, ki smo ga pripravili v tankostenskih epruvetah. V preglednici 27 so prikazane vrednosti hidroksilnih števil, določenih po standardu ASTM D 4274-05 (the test method: C-reflux phtalation). Iz preglednice 27 je razvidno, da ima utekočinjen les z DEG vrednost hidroksilnega števila 561 mg KOH/g. Ko smo z rotavaporjem odpareli večino nezreagiranega DEG, se je vrednost hidroksilnega števila znižala na 336 mg KOH/g. Izračunan prispevek DEG je v tem primeru znašal 225 mg KOH/g, torej 40 % vseh razpoložljivih hidroksilnih skupin v utekočinjenem lesu z DEG. Zato sklepamo, da ima utekočinjen les brez večine nezreagiranega (prebitnega) DEG najmanj 40 % nižje vrednosti hidroksilnega števila kot utekočinjen les z DEG. Posledično bi lahko bila poraba druge komponente (utrjevalca) pri sintezi zamreženih polimerov precej nižja (Budija in sod., 2009). Uporaba utekočinjenega lesa brez večine nezreagiranega DEG predstavlja nov pristop k pripravi utekočinjenega lesa za nadaljnje sinteze, tudi v svetovnem merilu (Budija in sod., 2009).

Preglednica 27: Mase in hidroksilna števila utekočinjenega lesa z DEG, utekočinjenega lesa, pri katerem smo nezreagiran DEG odstranili, odparjenega DEG ter izračunan prispevek odparjenega DEG k hidroksilnemu številu (OH = Hidroksilno število).

Table 27: Weights and hydroxyl numbers of liquefied wood containing DEG, excess solvent free reaction product (ESFLW), removed DEG and DEG contribution to the hydroxyl number (OH = Hydroxyl Number).

| Sestavine po reakciji | Masa (g) | delež (%) | OH (mg KOH/g) | Prispevek OH skupin (%) |
|-------------------------------------|----------|-----------|---------------|-------------------------|
| Utekočinjen les z DEG | 77,50 | 100,0 | 561 | 100 |
| Utekočinjen les brez DEG | 29,06 | 37,5 | 336 | 60 |
| Odparjen DEG | 48,44 | 62,5 | | |
| Izračunan prispevek odparjenega DEG | | | 225 | 40 |

Prav tako je razvidno, da utekočinjen les z DEG vsebuje več kot 62 % nezreagiranega DEG. Po enačbi 13 je bilo možno tudi izračunati teoretično maso DEG (15,11 g), ki je zreagiral z začetno maso lesa (15,00 g) pri optimalnih pogojih, ($DUL = (0,93)$) in utekočinjenega lesa brez DEG (29,06 g). Minimalno teoretično razmerje med lesom in DEG, potrebno za uspešno utekočinjanje, je tako 1:1,08. Ker predvidevamo, da nam z metodo vakuumsko destilacije ni uspelo ločiti vsega DEG iz produkta reakcije utekočinjena, je verjetno to razmerje še nižje. Odparjeni DEG je možno ponovno uporabiti za reakcije utekočinjenja lesa (Budija in sod., 2009).

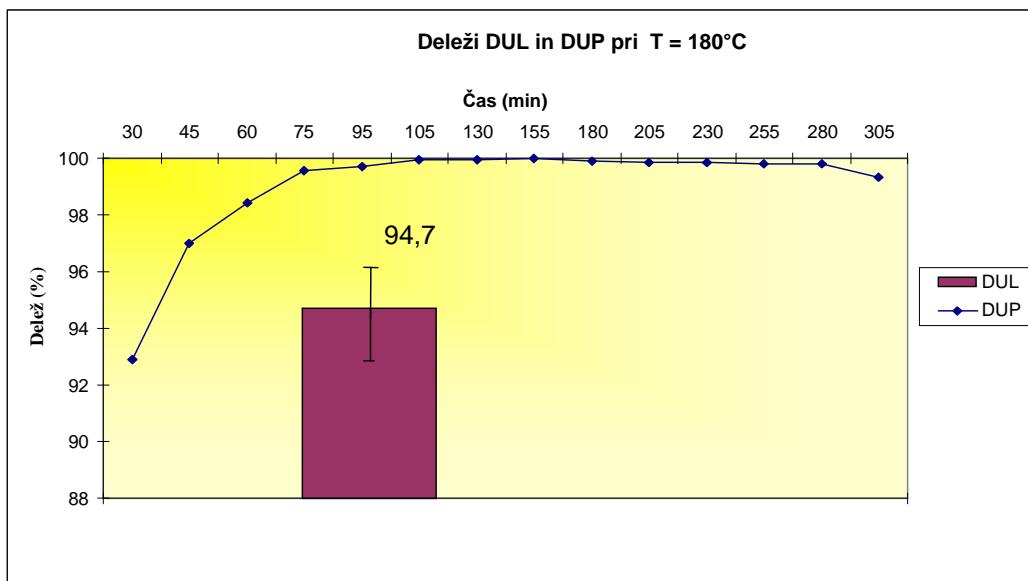
$$\text{Teoretična masa zreagiranega DEG} = (\text{Utekočinjen les brez DEG}) - (DUL \times \text{les}) \quad \dots 13$$

4.1.3 Optimizacija utekočinjenja sistema topolovina-DEG v reaktorski posodi

4.1.3.1 Vpliv časa reakcije na delež utekočinjenega odvzetega produkta (DUP) in delež utekočinjenega lesa (DUL) pri konstantni temperaturi 180 °C in razmerju les:DEG = 1:5

Z izračunavanjem DUP lahko določimo optimalni čas reakcije pri izbranih razmerah. Razlika med deležem utekočinjenega odvzetega produkta (DUP) in deležem utekočinjenega lesa (DUL) je v tem, da DUP izračunamo le za majhen alikvot utekočinjene zmesi, ko jo po izbranem času odvzamemo iz reakcijske posode, DUL pa izračunamo za celotno zmes v reaktorju. Slika 49 prikazuje DUP topolovine in DUL topolovine, v odvisnosti od časa reakcije pri konstantni temperaturi 180 °C. Razvidno je naraščanje DUP do časa 95 min. S podaljševanjem časa reakcije do 305 min ostaja DUP nespremenjen. DUL pri času reakcije 95 min znaša 94,7 %. Pri določanju DUP je bila opravljena po ena meritev za izbran čas, pri določanju DUL pa smo opravili po pet ponovitev, katerih rezultati se med seboj niso bistveno razlikovali. Do podobnih vrednosti DUP, z različnimi

glikoli in kislinskimi katalizatorji pri temperaturah od 150 °C do 180 °C ter časih od 0,5 ure do 3 ur, so prišli tudi Kunaver in sodelavci (2007).



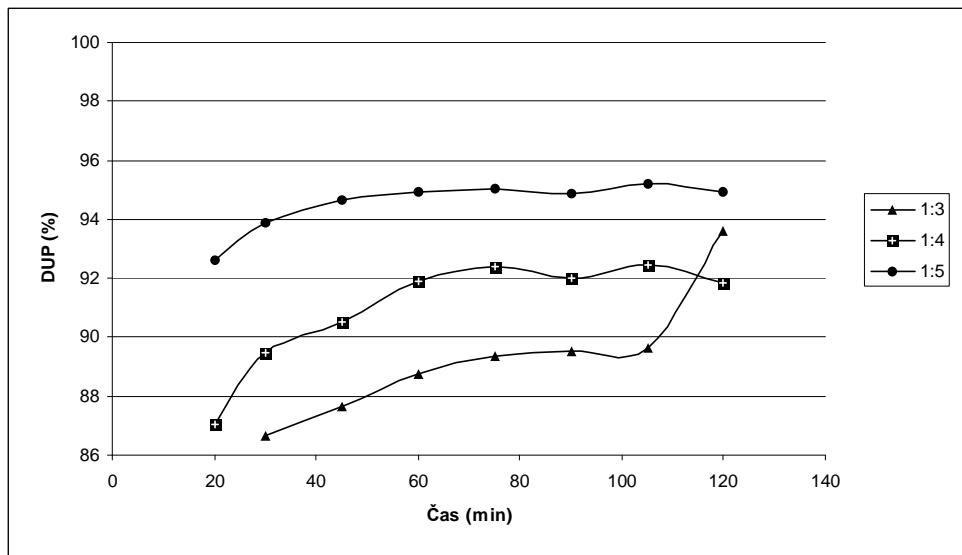
Slika 49: Deleži utekočinjenega odvzetega produkta (DUP) v odvisnosti od časa reakcije ter povprečni delež utekočinjenega lesa (DUL) pri optimalnem času 95 min. Interval pri 95min predstavlja maks. in min. izračunan DUL.

Figure 49: Effect of liquefaction time on liquefaction yield of the probe part of the product (DUP) and liquefaction yield (DUL).

4.2 UTEKOČINJANJE TOPOLOVINE, SMREKOVINE, CELULIGNINA, CELULOZE IN SLAME Z GLICEROLOM V REAKTORSKI POSODI

4.2.1 Vpliv razmerja med topolovino in glicerolom (1:2, 1:3, 1:4, 1:5) na delež utekočinjenega produkta (DUP) pri T= 180 °C

Optimalno razmerje pri utekočinjanju z glicerolom smo definirali kot minimalno razmerje med lesom in glicerolom, pri katerem je bilo možno utekočiniti biomaso v proučevanem času. Za določitev vrednosti DUP smo opravili po 3 meritve in izračunali povprečne vrednosti. Vpliv razmerja med glicerolom in topolovino pri 180 °C na povprečne vrednosti DUP je prikazan na sliki 50. Pri najnižjem razmerju (1:2) topolovine nismo uspeli utekočiniti (ni prikazano na sliki 50). Opazimo lahko dvig vrednosti DUP s časom reakcije pri vseh preučevanih razmerjih. Pri razmerjih 1:4 in 1:5 smo zasledili povečevanje DUP do časa 45 minut, z nadaljnjam izvajanjem reakcije pa se vrednosti DUP niso več bistveno spremajale. Pri razmerju 1:3 smo trend naraščanja DUP zabeležili do 120 min. Najvišje vrednosti DUP pa smo določili pri najdaljšem času reakcije, 120 minut, pri vseh razmerjih.



Slika 50: Vpliv razmerja med topolovino in glicerolom na delež utekočinjenega produkta (DUP).

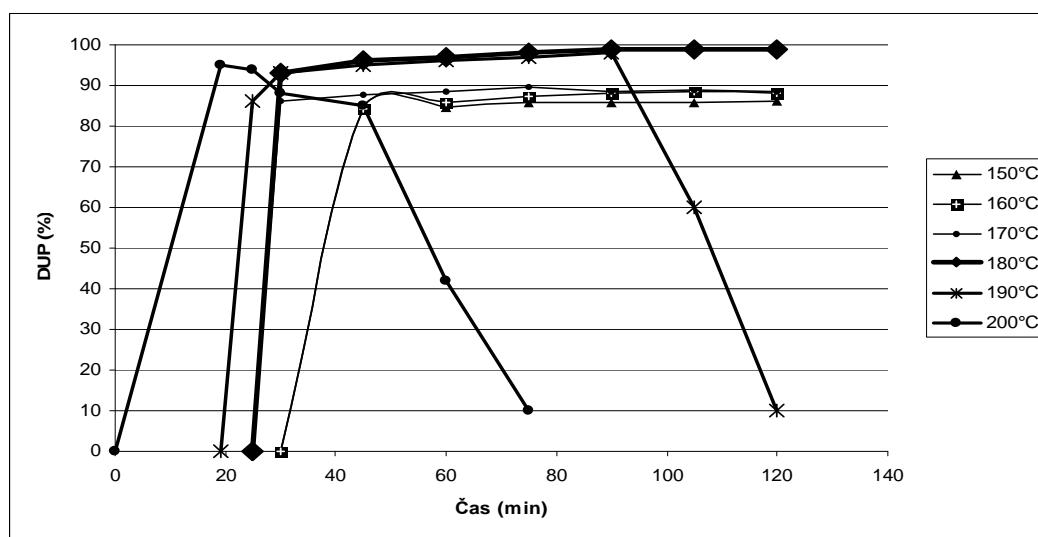
Figure 50: The influence of the ratio between black poplar wood and glycerol on liquefaction yield of the probe part of the product (DUP) at a constant reaction temperature of 180 °C.

Vrednosti DUP se po 120 minutah reakcije pri vseh preučevanih razmerjih med seboj niso bistveno razlikovale (94 %, 92 % in 95 %). Zato smo med topolovino in glicerolom kot optimalno izbrali masno razmerje topolovina:glicerol = 1:3. Če je bilo razmerje 1:4 ali 1:5, smo uspeli prvo meritev opraviti že po 20 min, le pri razmerju 1:3 pa smo prvo meritev izvedli šele po 30 min. Tako lahko sklepamo, da obstaja vpliv razmerja med biomaso in glicerolom na hitrost začetka reakcije utekočinjenja. Če je razmerje 1:4 ali 1:5, se začetna biomasa hitreje utekočini, končni izkoristek reakcije po 120 minutah pa je približno enak.

4.2.2 Vpliv temperature na delež utekočinjenega produkta (DUP) pri razmerju med topolovino in glicerolom 1:3

Na sliki 51 je prikazan vpliv temperature reakcije (od 150 °C do 200 °C v stopnjah po 10 °C) na povprečne vrednosti DUP pri topolovini. Razvidno je naraščanje DUP s poviševanjem temperature. Pri temperaturah 150 °C in 160 °C smo uspeli prvo meritev opraviti šele po 45 minutah utekočinjanja, takrat je povprečna vrednost DUP v obeh primerih znašala 84 %. S podaljševanjem časa reakcije je DUP naraščal in dosegel maksimum pri času 120 min (86 % in 88 %). Ko je temperatura reakcije znašala 170 °C ali 180 °C, smo uspeli prvo meritev opraviti že pri času 30 min, takrat je povprečna vrednost DUP znašala 86 % ali 94 %. Najvišjo vrednost DUP (99 %) smo zaznali pri temperaturi reakcije 180 °C in časih 90 min, 105 min in 120 min. Pri temperaturah 190 °C in 200 °C smo opazili visoke vrednosti DUP po krajših časih reakcije ter nato naglo zmanjševanje

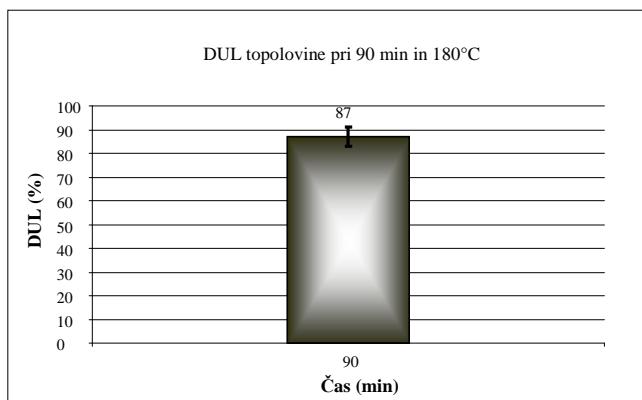
deleža utekočinjenega produkta s podaljševanjem časa reakcije. Naglo zmanjševanje pripisujemo rekondenzaciji nastalih spojin. Pri 190 °C se je trend zmanjševanja DUP (rekondenzacija) začel po času 100 min.



Slika 51: Vpliv temperature na delež utekočinjenega produkta (DUP) topolovine v glicerolu, pri masnem razmerju med lesom in glicerolom 1:3.

Figure 51: The influence of reaction temperature (130 °C to 200 °C in steps of 10 °C) on liquefaction yield of the probe part of the product (DUP) of poplar wood in glycerol at the ratio 1:3 between the reactants.

Pri T= 200 °C pa smo začetek rekondenzacije zabeležili že po 45 min. Glede na navedeno smo v tem primeru kot optimalno temperaturo za utekočinjanje izbrali 180 °C, čas reakcije pa 90 min. Pri izbranem času in temperaturi smo opravili po pet meritev določanja DUL topolovine (slika 52). Povprečna vrednost je znašala 87 %.

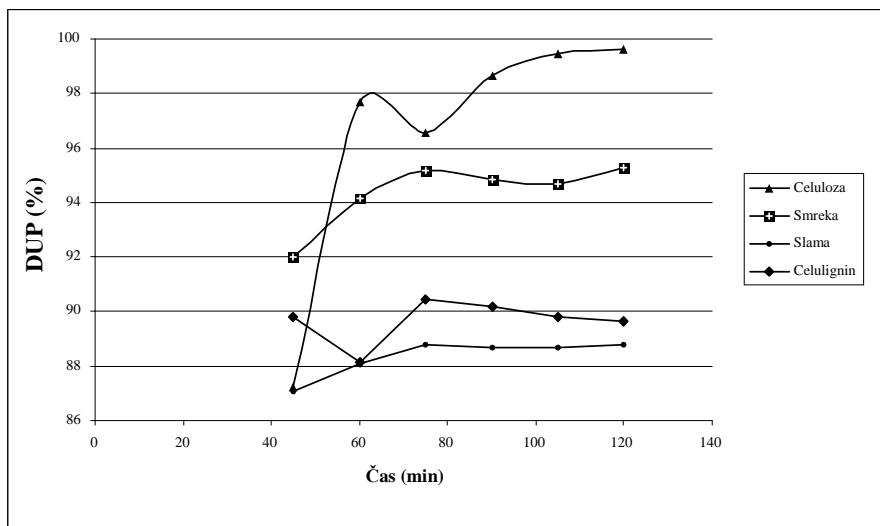


Slika 52: Vrednosti DUL topolovine pri optimalnih pogojih (90 min in 180 °C). Interval pri izbranem času predstavlja max. in min. odstopanja DUL od povprečne vrednosti.

Figure 52: Liquefaction yield (DUL) at 180 °C and 90 min. Error bars indicate max. and min. calculated liquefaction yield.

4.2.3 Ugotavljanje najprimernejšega časa utekočinjanja smrekovine, celulignina, celuloze in slame z glicerolom v reaktorski posodi pri 180°C in razmerju med biomaso in glicerolom 1:3

Smrekovino, celulignin, celulozo in slamo smo utekočinjali pri T=180 °C, to je pri temperaturi, ki smo jo izbrali tudi za utekočinjanje topolovine. Dodatek H₂SO₄ je v vseh primerih znašal 3 % glede na maso glicerola. Ugotovili smo, da je vse vrste naštete biomase z glicerolom možno utekočiniti z dokaj visokimi vrednostmi DUP (nad 85 %) že v 45 min. Najvišje vrednosti DUP smo dobili pri utekočinjanju celuloze pri trajanju reakcije 105 min ali 120 min in sicer 99 % (slika 53). Določene vrednosti DUP pri slami in celuligninu se med seboj niso bistveno razlikovale (89 % in 90 %, 120 min). Vrednosti DUP pri smreki so približno za 5 % višje od vrednosti celulignina in slame. Yamada in sodelavci (2001) so utekočinjali α -celulozo v glicerolu pri 150 °C in ugotovili so, da je potek utekočinjanja pri tej temperaturi počasen, saj so po 45 min reakcije dosegli izkoristek le 50 %. Tudi avtorja Yamada in Ono, (2001) poročata o težavnosti/počasnosti utekočinjanja celuloze v etilen glikolu. V našem primeru nismo zasledili težav z utekočinjanjem celuloze. Najverjetneje je razlog za to višja uporabljenena temperatura ter uporabljen glicerol namesto etilen glikola. Meritev DUL smrekovine, celulignina, celuloze in slame nismo izvajali zaradi izredno visoke časovne in materialne potratnosti. Glede na podobne rezultate DUP, ki smo jih dosegli pri utekočinjanju topolovine z glicerolom pri enakih razmerah, sklepamo, da je DUL pri tej preučevani biomasi najverjetneje enak ali celo višji od 87 %.



Slika 53: Delež utekočinjenega produkta (DUP) smrekovine, celulignina, celuloze in slame (T=180 °C, biomasa:glicerol=1:3).

Figure 53. Liquefaction yield of the sample taken from the reaction mixture (DUP) of spruce wood, cellulignine, cellulose and straw(T=180 °C, biomass:glycerol=1:3).

4.2.4 Splošna primerjava postopkov utekočinjanja v tankostenskih epruvetah in reaktorski posodi

Utekočinjanje za raziskovalne namene v tankostenskih epruvetah ima nekaj prednosti ter pomanjkljivosti v primerjavi z utekočinjanjem v reaktorju večjih dimenzij:

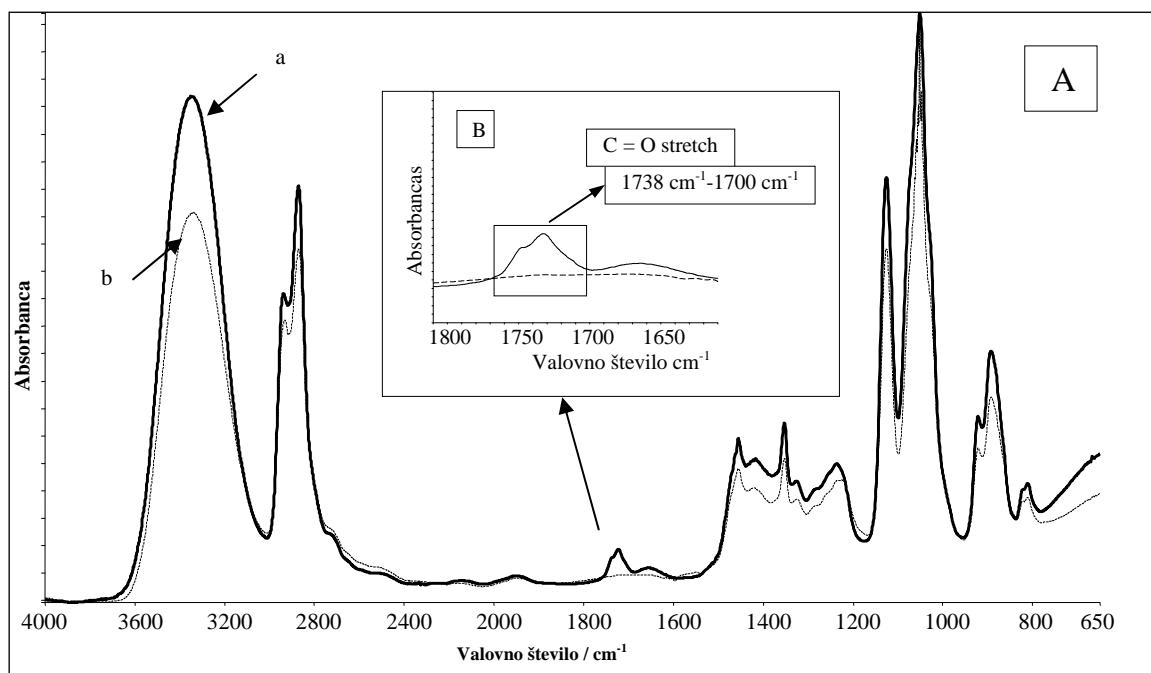
- poraba vhodnega materiala je neprimerno manjša,
- zelo zmanjšana možnost uničenja steklovine in vzorcev zaradi nenadne temperaturne razlike (ohladitev v hladni vodi),
- reakcijska zmes v epruvetah se hitreje segreje na nastavljeno temperaturo, tudi temperatura reaktantov med reakcijo ne odstopa od nastavljenih, kot smo to opazili pri utekočinjanju v reaktorski posodi,
- začetno mešanje reakcijske zmesi je lažje in enostavnejše, med reakcijo pa je potrebno le minimalno mešanje s stekleno palčko,
- pri določanju izkoristka v tankostenskih epruvetah lahko celotni produkt ustreznost razredčimo in prefiltriramo ter tako določimo DUL. Pri določanju vrednosti DUL v reaktorski posodi pa je bilo časovno zelo potratno prefiltrirati ustreznost razredčeno celotno količino produkta. Tudi poraba topila 1,4-dioksana je v tem primeru bila ogromna, v povprečju 5 L za en reaktor,
- ni zamudnega sestavljanja in razstavljanja delov reaktorja; delo poteka enostavnejše in hitreje,
- edina pomanjkljivost sistema utekočinjenja v epruvetah je manjša količina produkta, ki jo lahko naenkrat pripravimo.

4.3 DOLOČANJE LEVULINSKE KISLINE V TEKOČI ZMESI, KI SMO JO ODPARILI IZ UTEKOČINJENE ZMESI LES-DIETILEN GLIKOL (DEG)

Na sliki 54 sta prikazana nihajna spektra odparjene zmesi iz sistema utekočinjena topolovina - DEG in DEG pred reakcijo, s 3 % dodatkom H₂SO₄. Razlika med obema spektroma je v območju 1738 cm⁻¹–1700 cm⁻¹. Sklepamo lahko, da v odparjeni zmesi prevladuje DEG. Ker z dehidratacijo celuloze in pentoz ob prisotnosti H₂SO₄ nastaja levulinska kislina (Girisuta in sod., 2006), ki ima vrelische v območju med 245 °C–246 °C (podobno kot DEG), smo predvidevali, da omenjeni trak pripada nihanjem v funkcionalnih skupinah levulinske kisline. Le-to smo skupaj z DEG odparili iz reakcijske zmesi. Zato smo prisotnost levulinske kisline žeeli potrditi tudi s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC). Namen uporabe HPLC je fizično ločiti posamezne komponente vzorca, da jih lahko identificiramo in določimo njihovo koncentracijo. Površina in višina kromatografskega vrha sta sorazmerni koncentraciji spojine v injicirani raztopini.

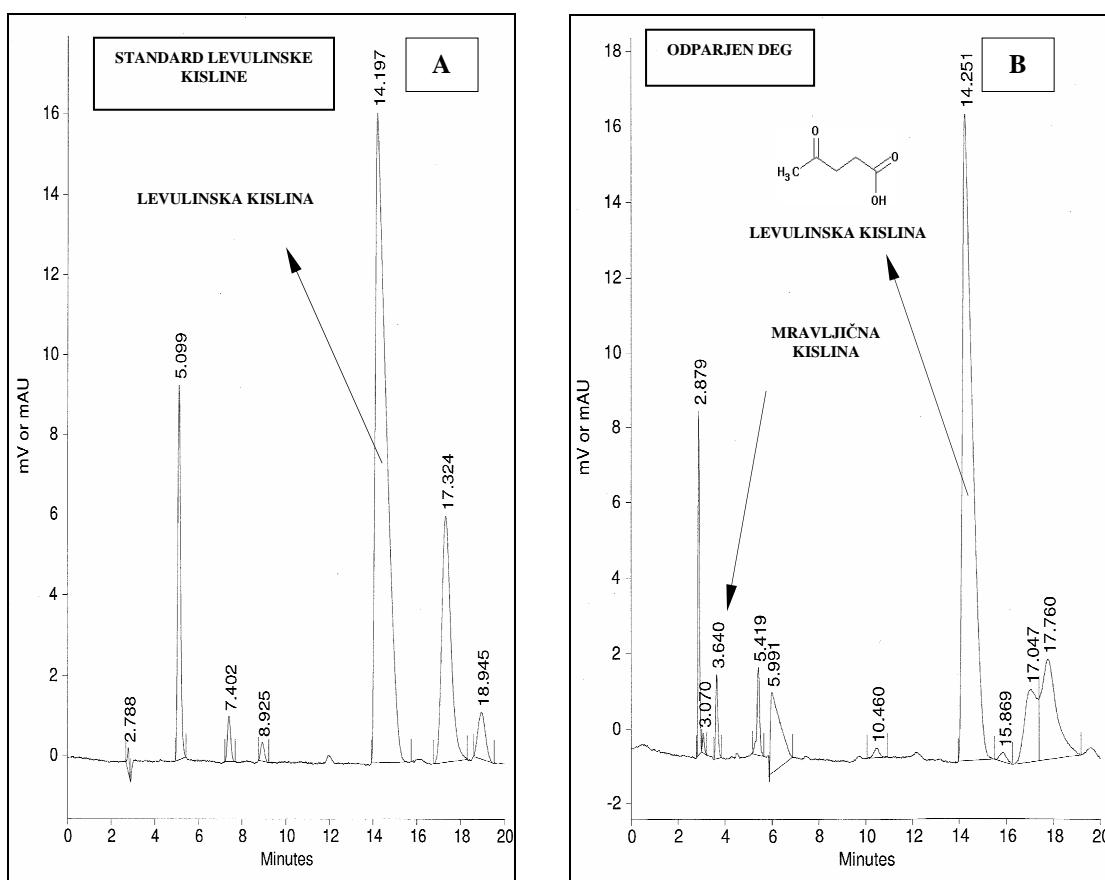
Levulinsko kislino smo na osnovi primerjave z njenim standardom v odparjenem DEG zaznali s spektrofotometričnim detektorjem pri valovni dolžini 220 nm ter njeni koncentracijo določili po metodi eksternih standardov. Koncentracija levulinske kisline je znašala 12 %.

Slika 55 prikazuje kromatogram standarda levulinske kisline (A) in kromatogram odparjene zmesi iz produkta utekočinjenja topolovina - DEG (B). Pri kromatogramu (A) kromatografski vrh pri retencijskem času 14,197 min predstavlja levulinsko kislino. Podoben retencijski čas (14,251 min) ima kromatografski vrh na kromatogramu zmesi iz produkta utekočinjenja topolovina - DEG (B), zato sklepamo, da je bila v zmesi prisotna res levulinska kislina. Dodatno smo v zmesi iz produkta utekočinjenja topolovina - DEG zaznali še mravljinčno kislino, ki ima kromatografski vrh pri retencijskem času 3,640 min. Kromatogram standarda mravljinčne kisline ni prikazan. Levulinsko kislino so s HPLC zaznali tudi Zhang in sodelavci (2007) v vodotopnem delu sladkornega trsa, utekočinjenega z etilen glikolom, vendar pri krajšem retencijskem času (11,46 min). To razliko pripisujemo predvsem različnim pogojem meritve. Tudi Yamada in Ono (2001) poročata o identifikaciji levulinske in mravljinčne kisline v vodotopnem delu celuloze, utekočinjene v etilen glikolu.



Slika 54: Nihajna (FT-IR) spektra (A) odparjene zmesi iz produkta utekočinjenja topolovina – DEG (spekter a) in DEG pred reakcijo (spekter b) ter razlike med spektroma v območju valovnih števil 1738 cm^{-1} - 1700 cm^{-1} (B).

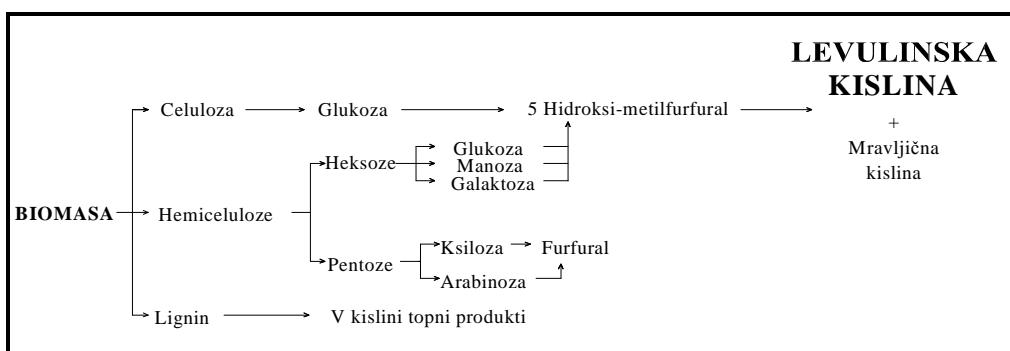
Figure 54: FT-IR spectra (A) of distilled DEG (spectrum a) and original DEG before the reaction (spectrum b) and FT-IR spectra (B) showing the differences in the region between 1738 cm^{-1} and 1700 cm^{-1} .



Slika 55: Kromatogram standarda levulinske kislino (A) in odparjene zmesi iz produkta utekočinjenja topolovina – DEG (B).

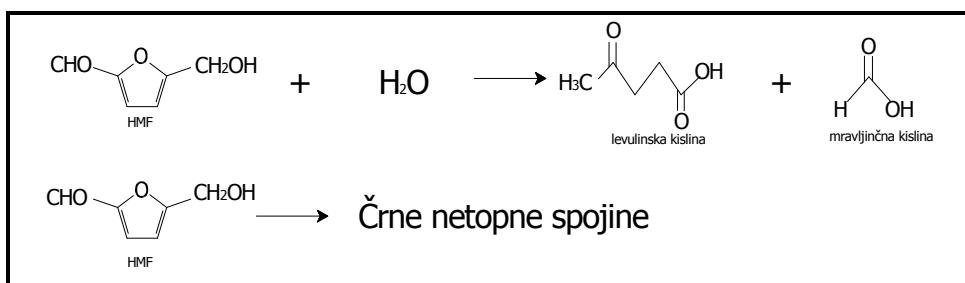
Figure 55. HPLC chromatograms of levulinic acid standard (A) and DEG distillate (B).

Preprosta shema pretvorbe biomase v levulinsko kislino je prikazana na sliki 56. Levulinska kislina lahko nastane s hidrolizo heksoz in glukoze v kislem mediju pri povišani temperaturi. Girisuta in sodelavci (2006) opisujejo, da je nastanek levulinske kislino posledica dehidratacije celuloze v glukozne enote, ki se nato pretvorijo v 5-hidroksimetilfurfural (HMF). Nato se z adicijo vode na mestu C2 ali C3 HMF pretvori v levulinsko in mrvavljinčno kislino ogljika furanskega obroča (slika 57). Prav tako se v HMF pretvorijo heksozni sladkorji hemiceluloz. Ugotavljajo tudi, da je H_2SO_4 ena izmed najučinkovitejših kislin, ki se uporablja za pridobivanje levulinske kislino. Poročajo tudi o nezaželenem črnem netopnem stanskem produktu, ki je nastal zaradi termičnega razpada reaktantov ali produktov, tudi HMF (slika 57). Najverjetnejše je potek nastanka levulinske in mrvavljinčne kislino v našem produktu podoben kot ga opisujejo Girisuta in sodelavci (2006) ter Yamada in sodelavci (2007).



Slika 56: Poenostavljena prirejena shema pretvorbe biomase v levulinsko kislino (Girisuta in sod., 2006).

Figure 56: Simplified modified reaction scheme for the conversion of lignocellulosic biomass to levulinic acid (Girisuta et al., 2006).



Slika 57: Mehanizem razgradnje 5-hidroksimetilfurfurala (HMF) v levulinsko in mravljinčno kislino ter nastanek stranskega produkta (Girisuta in sod., 2006).

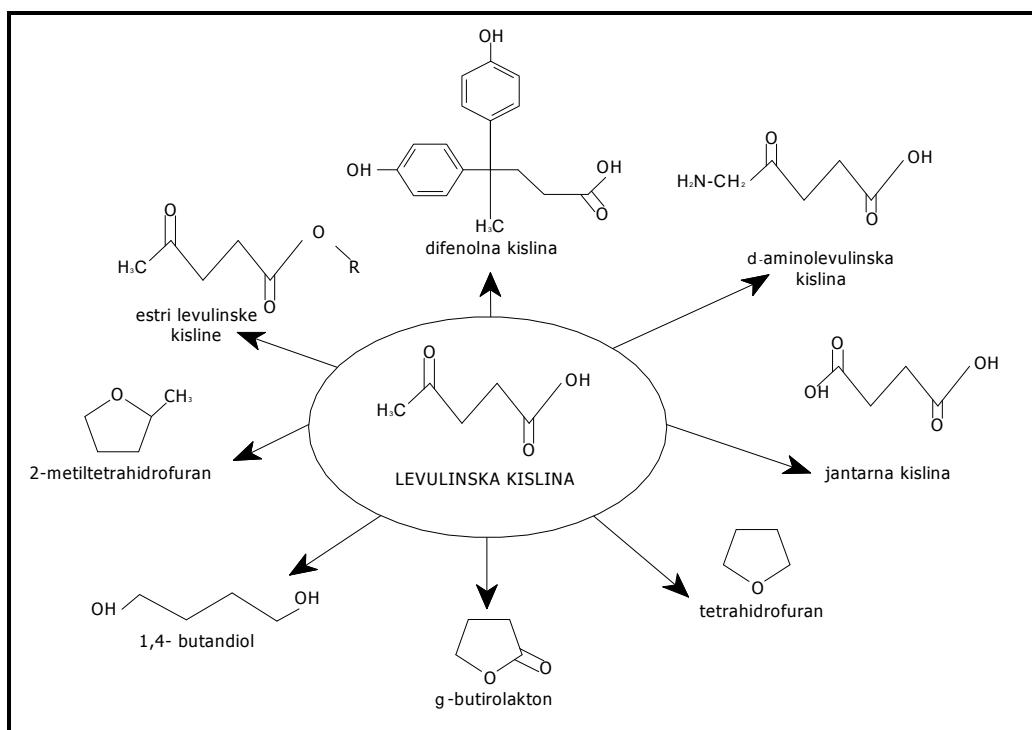
Figure 57: Acid-catalysed decomposition of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to levulinic and formic acid and formation of the side product (Girisuta et al., 2006).

Levulinska kislina je ena izmed dvanajstih identificiranih kemikalij, ki jo lahko učinkovito pridobivamo iz sladkorjev z biokemično in toplotno-kemično pretvorbo (Werpy in Petersen, 2004). Lahko jo uporabimo za pridobivanje potencialno zanimivih kemikalij z visoko dodano vrednostjo, ki so prikazane na sliki 58.

Iz nje je možno pridobivati:

- metiltetrahidrofuran (dodatek h gorivom),
- difenolno kislino (za sintezo epoksidnih smol kot nadomestek bisfenola-A),
- tetrahidrofuran (topilo),
- 1,4-butandiol (podaljševalec verige pri sintezi poliuretanov),
- jantarno kislino,
- δ -aminolevulinsko kislino (aktivna komponenta pri proizvodnji herbicidov ali pesticidov),
- natrijev levulinat (kot nadomestek etilen glikola v sredstvih proti zmrzovanju),

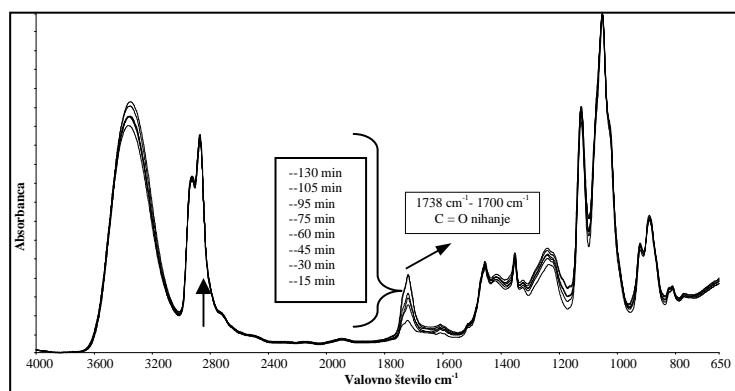
- intermediat pri proizvodnji δ -aminolevulinske kisline je β -acetilakrilna kislina, ki se lahko uporabi za proizvodnjo akrilatov,
- estri levulinske kisline, ki se lahko uporabijo kot dodatek k biodizlu.



Slika 58: Potencialno zanimivi derivati levulinske kisline (Werpy in Petersen, 2004).

Figure 58: Potentially interesting derivates of levulinic acid (Werpy and Petersen, 2004).

Na sliki 59 so prikazani spektri FTIR utekočnjene topolovine (DEG, H_2SO_4), posnete po različnih časih reakcije (15, 30, 45, 60, 75, 95, 105, 130 min). Opazili smo, da se z daljšim časom reakcije povečuje intenziteta traku v območju valovnih števil 1738 cm^{-1} - 1700 cm^{-1} . Trak med valovnima številoma 1738 cm^{-1} - 1700 cm^{-1} pripisujemo valenčnim nihanjem skupin $C=O$ pri nekonjugiranih aldehidih, ketonih ali karboksilnih skupinah. Prisoja trakov z navedenimi viri je prikazana v preglednici 24 na strani 53. Naraščanje intenzitete absorpcije v tem območju je najverjetneje posledica poviševanja koncentracije levulinske in mravljinčne kisline, ki nastajata med reakcijo. Prav tako smo zaznali manjšo redukcijo traku pri 3400 cm^{-1} , ki ga pripisujemo nihanjem vezi v $-OH$. Upad intenzitete trakov $-OH$ pripisujemo porabljanju $-OH$ skupin DEG pri reakciji z lesom ter odparjevanju DEG, kar smo tudi zaznali v kromatogramih destilatov, ki so nastali med reakcijo z DEG (slika 60).



Slika 59: Nihajni (FT-IR) spektri utekočinjene topolovine (DEG, 3 % H_2SO_4), posnete pri različnih časih trajanja reakcije (15, 30, 45, 60, 75, 95, 105, 130 min).

Figure 59: FT-IR spectra of the liquefied poplar wood (DEG, 3 % H_2SO_4) recorded at different reaction times (15, 30, 45, 60, 75, 95, 105, 130 min).

4.4 DOLOČITEV HLAPNIH SPOJIN V DESTILATU Z GC-MS

Sestavo hlapnih produktov, ki so nastajali med reakcijami utekočinjanja ($T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 95 min), smo določevali z GC-MS. Povprečni deleži nastalih destilatov so prikazani v preglednici 28. Iz preglednice je razvidno, da je največ destilata nastalo pri reakciji topolovine, najmanj pa pri utekočinjanju celuloze. Opazimo tudi, da ima uporabljena kislina sposobnost razgraditi glicerol in DEG. Pri tej razgradnji nastane 13 % ali 12 % destilatov glede na maso glicerola ali DEG.

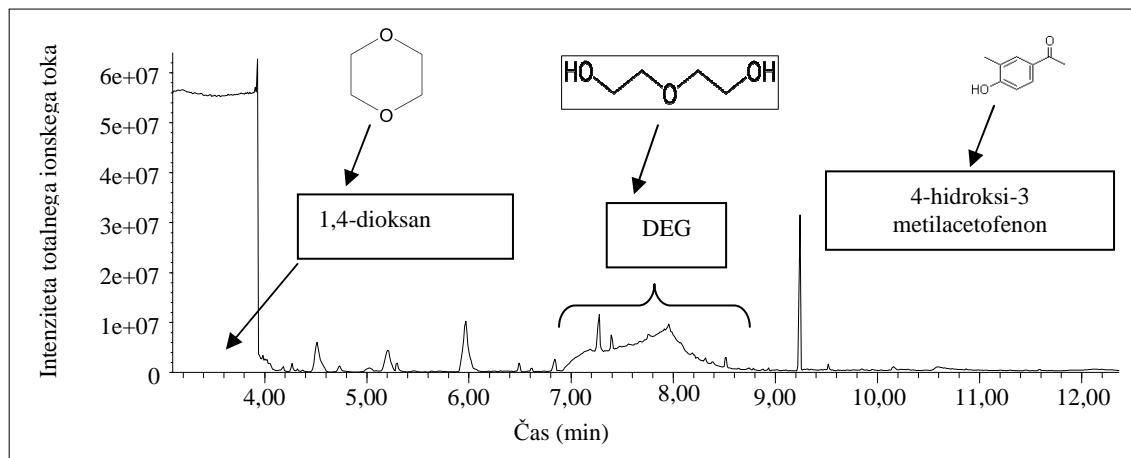
Preglednica 28: Povprečni delež nastalih destilatov glede na skupno maso.

Table 28: Yield of distillates based on total weight.

| | Povprečni delež nastalih produktov glede na skupno maso |
|-----------------------------------|---|
| DEG + H_2SO_4 | 12 % |
| Topolovina+DEG+ H_2SO_4 | 15 % |
| Glicerol+ H_2SO_4 | 13 % |
| Topolovina + glicerol + H_2SO_4 | 17 % |
| Smrekovina + glicerol + H_2SO_4 | 16 % |
| Celuloza+ glicerol + H_2SO_4 | 10 % |
| Slama + glicerol + H_2SO_4 | 13 % |

Na sliki 60 je prikazan kromatogram hlapnih produktov, ki so nastali med reakcijo DEG in 3 % dodatka H_2SO_4 glede na maso DEG ($T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 95 min). Vsak vrh na kromatogramu predstavlja individualno spojino, ki se je ločila iz zmesi destilata. V omenjenem destilatu smo zaznali veliko vrhov, identificirali pa le tri. Kromatografski vrh v območju med 0 in 4 min ustreza topilu 1,4-dioksan (slika 60), vrhovi v območju od 7 do 9 min predstavljajo DEG, vrh pri retencijskem času 9 min in 15 s pa najverjetneje pripada kemikaliji 4-hidroksi-3 metilacetofenonu. Le-ta je najverjetneje produkt razgradnje/razpada DEG. Iz

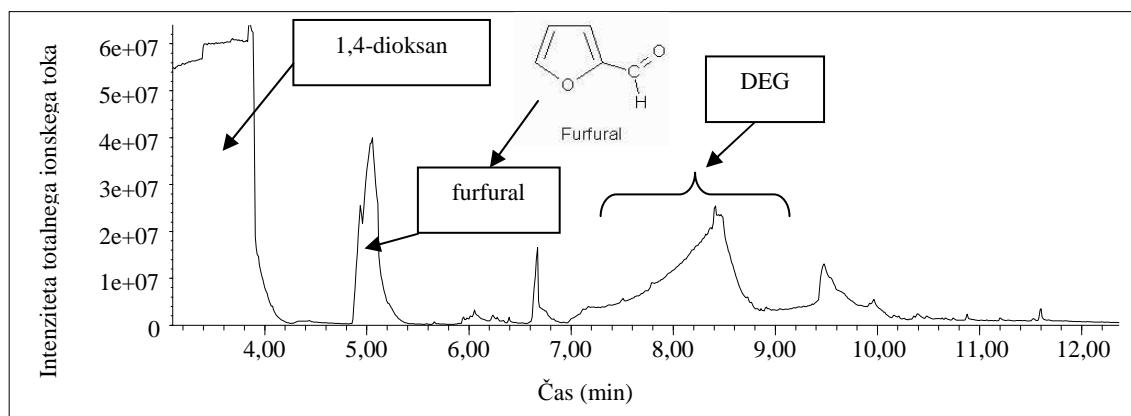
literaturnih podatkov ni možno zaslediti povezave med DEG ali glicerolom s prej omenjeno spojino.



Slika 60: Kromatogram destilata reakcije med DEG in H_2SO_4 pri $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 95 min.

Figure 60: Chromatogram of the distillate of the reaction product of DEG and H_2SO_4 at $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

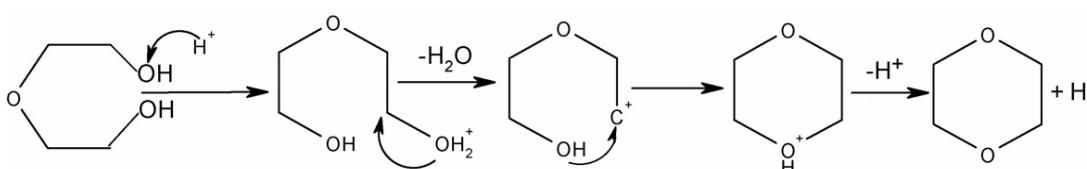
Na sliki 61 je predstavljen kromatogram hlapnih produktov, ki so nastali med reakcijo utekočinjanja topolovine v DEG ob prisotnosti H_2SO_4 ($T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 95 min, les:DEG=1:5). Na kromatogramu je veliko vrhov, identificirali pa smo le tri. Tako kot pri prejšnjem kromatogramu vrhovi v območju retencijskega časa od 0 do 4 min pripadajo topilu 1,4-dioksan, v območju od 7 do 9 min pa DEG. Pojavili so se novi neznani vrhovi, ki jih pri prejšnjem kromatogramu (slika 60) ni in so najverjetneje posledica razgradnje topolovine, (npr.: vrh pri 6 min in 50 s, vrh pri 9 min in 30 s). Zanimivo je, da vrha pri retencijskem času 9 min in 15 s, ki najverjetneje pripada spojni 4-hidroksi-3 metilacetofenon, nismo zaznali.



Slika 61: Kromatogram destilata reakcije DEG+topolovina+ H_2SO_4 , ($T= 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 95 min, les:DEG=1:5).

Figure 61 Chromatogram of the distillate of the reaction DEG+poplar+ H_2SO_4 , ($T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 95 min, wood:DEG=1:5).

Zhang in sodelavci (2007) so v vodni raztopini utekočinjenega sladkornega trsa z etilen glikolom prav tako z GC-MS ugotovili prisotnost 1,4-dioksana. Yang in sodelavci (2008) so ciklično dehidratacijo DEG v 1,4-dioksan izvedli s kislim katalizatorjem (ZnCl_2 in Na_2CO_3). Mehanizem ciklične dehidratacije DEG v 1,4-dioksan je prikazan na sliki 62. Sklepamo, da je mehanizem nastanka 1,4-dioksana v našem sistemu zelo podoben mehanizmu, ki ga predlagajo Yang in sodelavci (2008), kjer je namesto ZnCl_2 in Na_2CO_3 vlogo kislega katalizatorja prevzela H_2SO_4 . Menimo tudi, da potekajo vzporedne reakcije ciklične dehidratacije DEG v 1,4-dioksan in reakcije lesa z DEG, kar nakazujejo novi vrhovi v kromatogramu utekočinjenega lesa, ki jih v kromatogramih reakcijske zmesi DEG + H_2SO_4 (slika 60) ni.

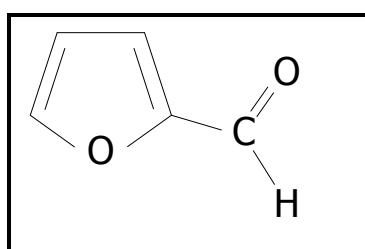


Slika 62: Mehanizem ciklične dehidratacije DEG v 1,4-dioksan (Yang in sod., (2008)).

Figure 62: Main reaction mechanism for the cyclo-dehydration of DEG to 1,4-dioxane (Yang *et al.*, (2008)).

Da je kot katalizator za pridobivanje 1,4-dioksana iz DEG primerna tudi H_2SO_4 , je ugotovil tudi Heuvelsland (1988) in postopek pridobivanja patentiral.

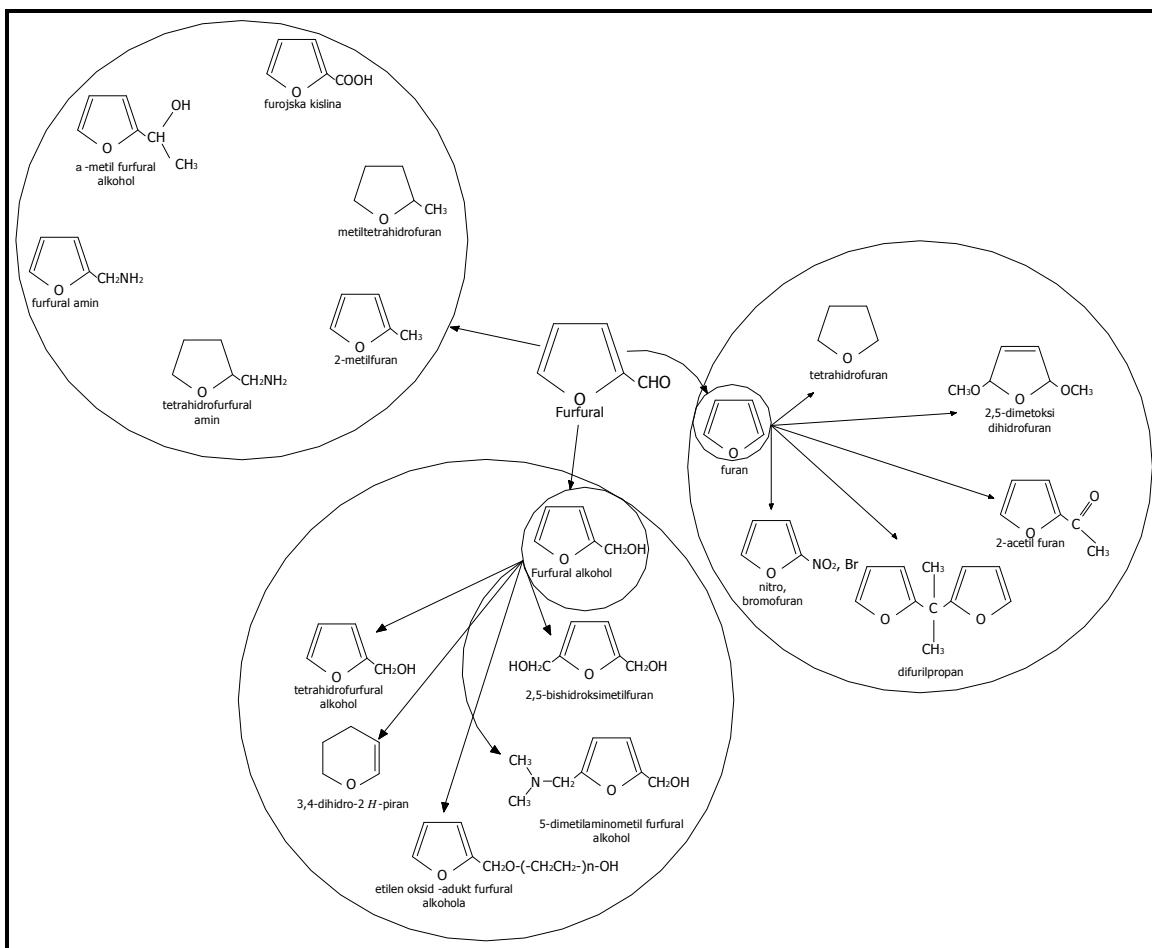
Zadnji, tretji vrh, ki smo ga identificirali in ga v kromatogramu destilata reakcije med DEG in H_2SO_4 ni bilo, je vrh pri retencijskem času pribl. 5 min (slika 61). Vrh pri tem retencijskem času predstavlja zanimivo spojino furfural (slika 63). Nastanek furfurala (2-furankarboksialdehid) je povezan s kemijsko reakcijo hidrolize pentozanov hemiceluloz (Khabarov in sod., 2006). Pri temperaturi utekočinjenja 180 °C in prisotnosti H_2SO_4 pentozani topolovine hidrolizirajo in nato z dehidratacijo zreagirajo v furfural (enačba 14)



Slika 63: Furfural.

Figure 63: Furfural.

Slika 64 prikazuje možne pretvorbe furfurala. S kovinsko kataliziranim hidrogeniranjem, redukcijo in dekarboniliranjem furfurala je možno sintetizirati različne derivate kot so: furfural alkohol, metilfuran in furan, ki so temeljne industrijske surovine. Iz njih je možno v enem koraku izdelati furfural amin, furojsko kislino in α -metilfurfural alkohol. Pomembne kemikalije, pridelane iz furfurala, so tudi 2-acetilfuran, 2-5-dimetoksihidrofuran in 5-dimetilaminometilfurfural alkohol.



Slika 64: Možne uporabe furfurala za sintezo spojin (# Furfural as ..., 2010).

Figure 64: Furfural as industrial chemical intermediate (# Furfural as ..., 2010).

Na sliki 65 je prikazan kromatogram hlapnih produktov glicerola in H_2SO_4 ($T = 180^\circ C$, 95 min). Med vsemi opaženimi vrhovi smo identificirali samo vrh, značilen za glicerol, v območju 9 min - 11 min ter vrh pri retencijskem času 9 min in 15 s, ki najverjetneje pripada spojni 4-hidroksi-3 metilacetofenon in je najverjetnejše razgradni produkt glicerola ali DEG ob prisotnosti H_2SO_4 . Zanimivo je, da se identificirana spojina pojavlja tako pri destilatih DEG + H_2SO_4 kot pri vseh ostalih destilatih, kjer smo za utekočinjanje biomase uporabili glicerol.

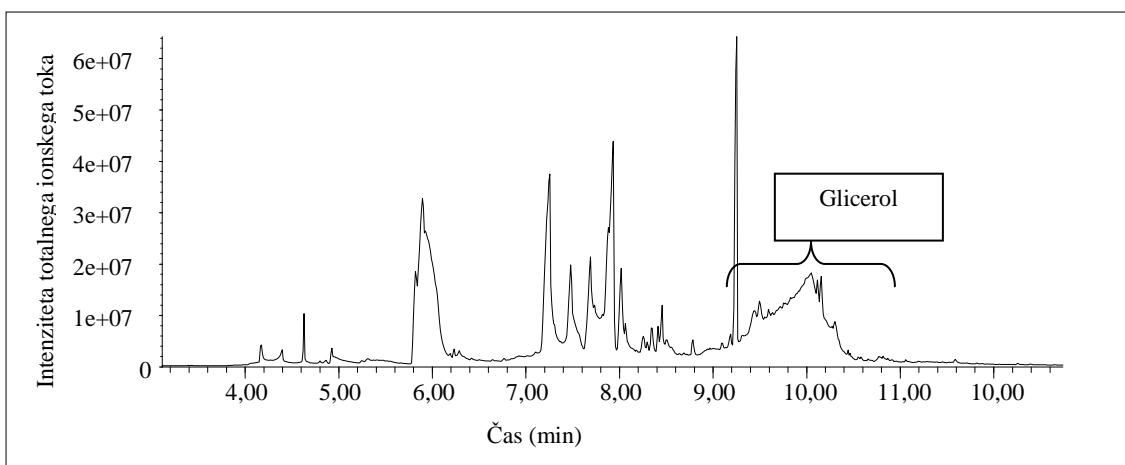
Slika 65: Kromatogram destilata reakcije med glicerolom in H_2SO_4 pri $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 95 min.

Figure 65: Chromatogram of the distillate of the reaction product of glycerol + H_2SO_4 at $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 95 min.

Kadar smo v reakcijo vključili topolovino (slika 66), smrekovino (slika 67), celulozo (slika 68) ali slamo (slika 69), smo identificirali identične spojine. Vrh pri retencijskem času 5 min predstavlja furfural, vrhovi v območju od 9 do 11 min pa predstavljajo glicerol. Detektirali smo tudi nekaj novih neznanih vrhov, katerih položaj v kromatogramu se razlikuje v odvisnosti od uporabljeni biomase (glicerol, topolovina, smrekovina, celuloza, slama). Zaznali smo tudi intenziven vrh pri 6min, ki je bil značilen samo za destilat glicerola in H_2SO_4 (slika 65) in ga pri ostalih hlapnih produktih, kjer je bil uporabljen glicerol, nismo zaznali. Nastanka ne izostanka tega vrha ne znamo razložiti.

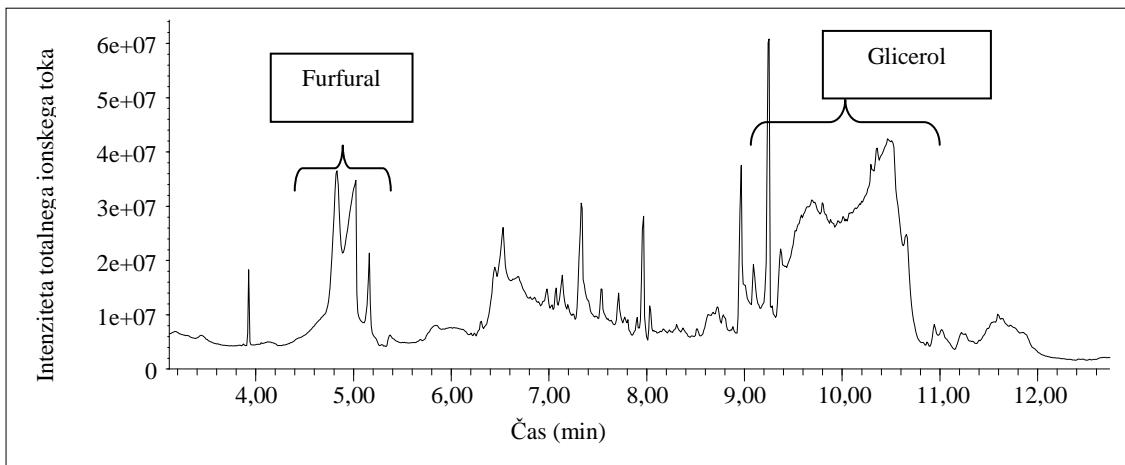
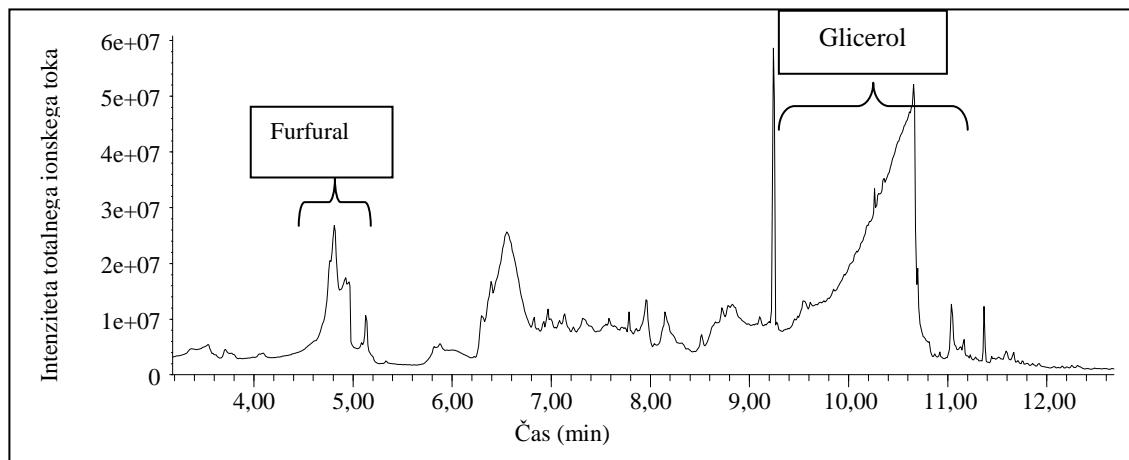
Slika 66: Kromatogram destilata reakcije med glicerolom, H_2SO_4 in topolovino pri $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 95 min, les:glicerol=1:3.

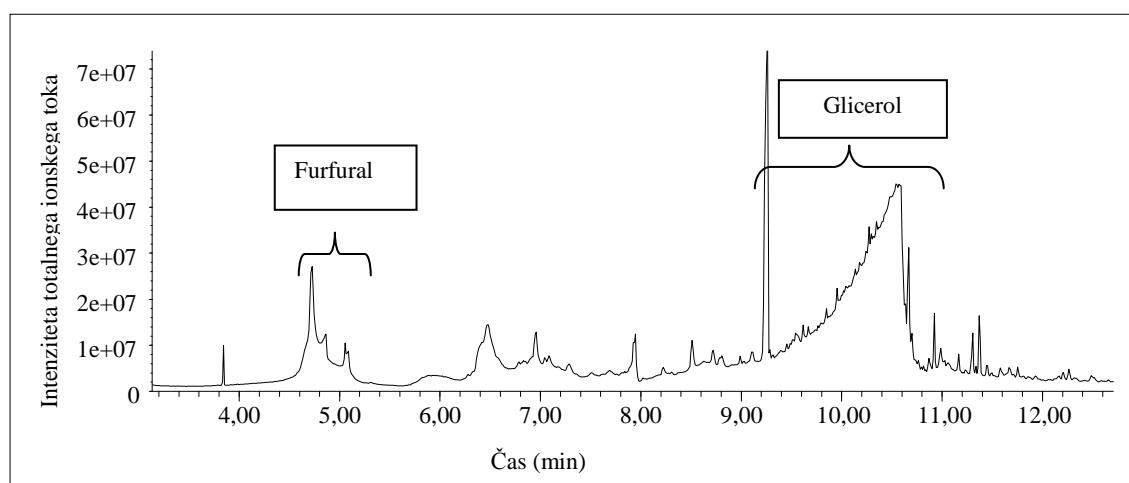
Figure 66: Chromatogram of the distillate of the reaction product of glycerol + H_2SO_4 + poplar wood at $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 95 min, poplar wood:glycerol=1:3.

Zaznali smo tudi neznan vrh pri retencijskem času 6 min in 30 s ter vrh pri retencijskem času 8 min ter vrh pri 9 min in 15 s, ki najverjetneje pripada 4-hidroksi-3-metilacetofenonu.



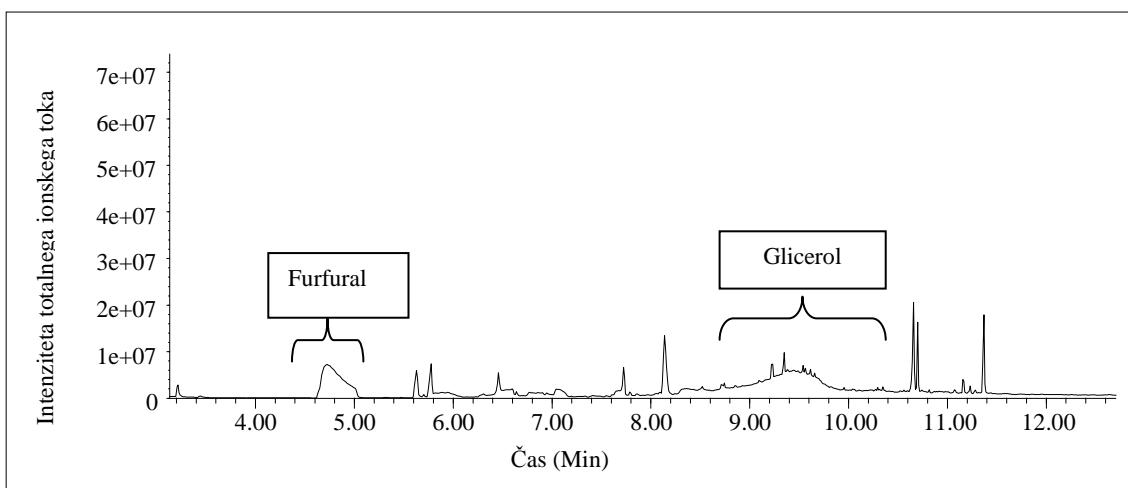
Slika 67: Kromatogram destilata reakcije med glicerolom, H_2SO_4 in smrekovino pri $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 95 min, les:glicerol=1:3.

Figure 67: Chromatogram of the distillate of the reaction product of glycerol + H_2SO_4 + spruce wood at $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 95 min, spruce wood:glycerol=1:3.



Slika 68: Kromatogram destilata reakcije med glicerolom, H_2SO_4 in celulozo pri $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 95 min, celuloza:glicerol=1:3.

Figure 68: Chromatogram of the distillate of the reaction product of glycerol + H_2SO_4 + cellulose at $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 95 min, cellulose:glycerol=1:3.



Slika 69: Kromatogram destilata reakcije med glicerolom, H_2SO_4 in slamo pri $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 95 min, celuloza:glicerol=1:3.

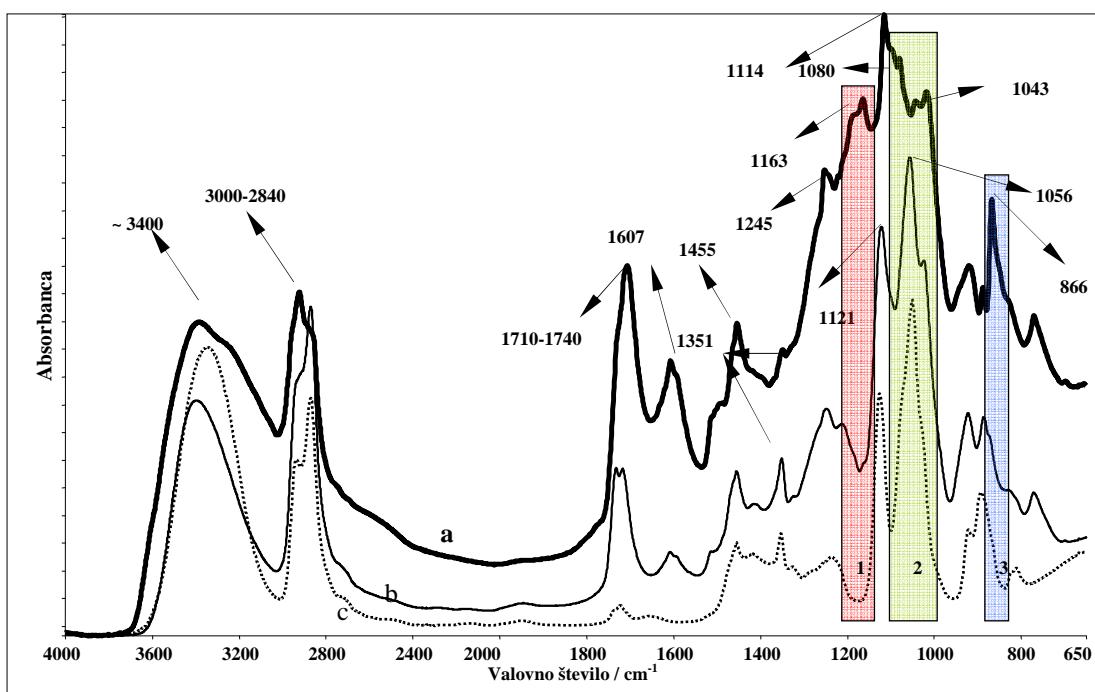
Figure 69: Chromatogram of the distillate of the reaction product of glycerol + H_2SO_4 + straw at $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 95 min, straw:glycerol=1:3.

4.5 PROUČEVANJE LASTNOSTI TEKOČIH IN UTRJENIH PREMAZOV

4.5.1 Spektri FT-IR utrjene in tekoče utekočinjene topolovine z reakcijskim topilom DEG

Izpostavitev tekočega utekočinjenega lesa, iz katerega smo odparili prebitni, nezreagiran DEG pri temperaturi $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (24 ur), ima za posledico njegovo samozamreženje. Stopnje zamreženja v tem primeru nismo določevali, vendar menimo, da se spekter FT-IR v primeru, da smo dosegli le delno zamreženje utekočinjenega lesa brez DEG, ne razlikuje od popolnoma zamrežene topolovine (glej tudi poglavje 4.5.2).

Kemijska zgradba tekočega utekočinjenega lesa brez nezreagiranega DEG (spekter b) in utrjenega filma iz le-tega je zelo kompleksna (slika 70). Vsi posneti FT-IR spektri (a, b, c) imajo širok trak pri 3400 cm^{-1} , ki ga pripisujemo valenčnim nihanjem skupin -OH. Trak pri $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ pripisujemo valenčnim nihanjem -CH₂. Zelo intenziven trak v območju od 1710 cm^{-1} do 1740 cm^{-1} pripisujemo valenčnim nihanjem skupin C=O pri nekonjugiranih aldehidih, ketonih ali karboksilnih skupinah. Možen nastanek tega traku je opisan v poglavju 4.3, ki obravnava levulinsko kislino. Trak pri 1607 cm^{-1} pripisujemo valenčnemu nihanju aromatskega obroča pri ligninu in ta trak je tudi dokaz, da je lignin prisoten v tekočem sistemu in da utrjen film ohranja aromatsko naravo (Budija in sod., 2009). Zmanjšanje intenzitete traku pri 1351 cm^{-1} (OH ravninska deformacija) in izostanek tega traku pri spektru a nakazuje na to, da utrjen film ne vsebuje nezreagiranega DEG. Prisoja trakov z navedenimi viri je podana v preglednici 24 na strani 53.



Slika 70: Nihajna (FT-IR) spektra utrjenega (spekter a) in tekočega (spekter b) utekočinjenega topolovega lesa brez DEG ter spekter odparjene zmesi iz produkta utekočinjenja topolovina – DEG (spekter c), (1, 2, in 3)-območja, ki označujejo karakteristične spremembe.

Figure 70: FT-IR spectra of the cured film of the excess solvent free reaction product (ESFLW) (spectrum a), the liquid ESFLW (spectrum b) and the distilled DEG (spectrum c), (1, 2, and 3) – regions containing characteristic differences between the spectra.

Trak pri 1455 cm^{-1} pripisujemo asimetričnim deformacijam C–H v metilenskih in metoksi skupinah (spektra a in b) in deformacijam C–H v DEG (spekter c). Razlike med nihajnima spektroma tekočega utekočinjenega lesa in utrjenega filma lahko opazujemo v območjih 1,2 in 3. Na spektru a v območju 1 opazimo nastanek novega traku pri 1163 cm^{-1} . Ta trak prisojamo vibracijam C–O–C (najverjetneje asimetrično nihanje v tej skupini pri celulozi in hemicelulozi). V območju 2 lahko opazimo dva manjša trakova pri 1080 cm^{-1} in 1043 cm^{-1} , ki ju pripisujemo C–O etrskim vibracijam. Prav tako ne opazimo več traku pri 1056 cm^{-1} , ki pripada nezreagiranemu DEG. V območju 3 opazimo prisotnost traku pri 866 cm^{-1} , ki ga lahko pripisujemo prisotnosti benzenovega obroča ali aromatskega izvenravninskga kotnega nihanja vodikovih atomov iz aromatskega obroča (Hon in Shiraishi, 2001). Karakteristični trakovi v območjih 1, 2 in 3 kažejo, da je nastali biopolimer tipa polieter ali poliester (Budija in sod., 2009).

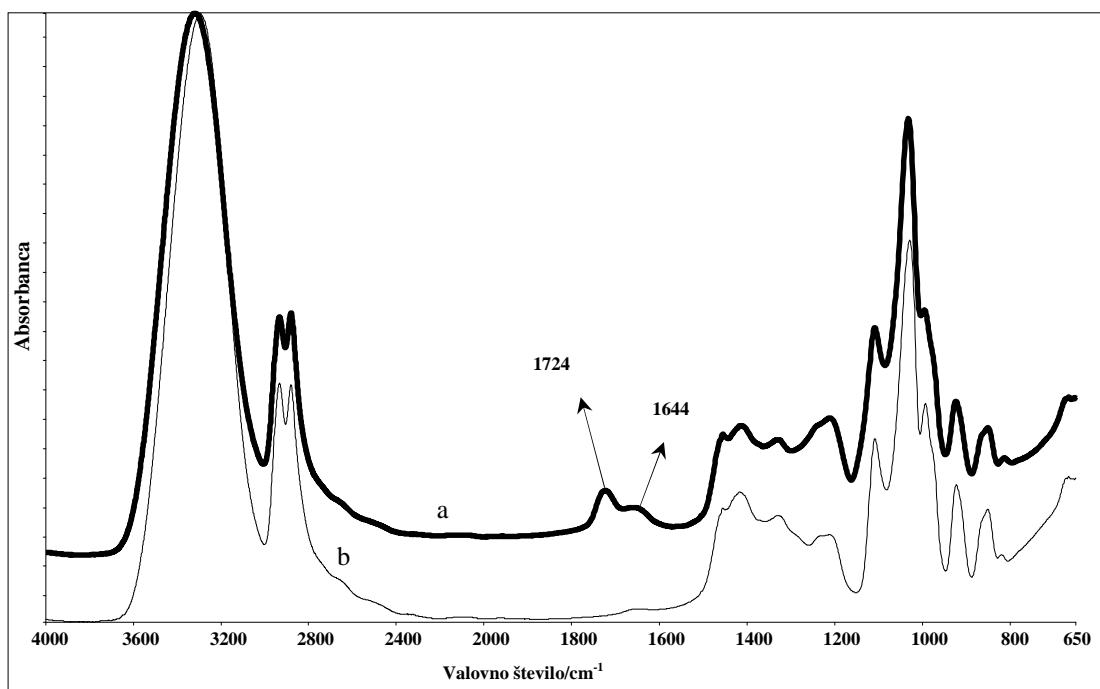
Etri lahko nastanejo z intermolekularno dehidratacijo alkoholov pri povišani temperaturi v prisotnosti koncentrirane žveplove kisline. V tem sistemu je alkohol DEG in/ali derivati lignina (koniferil alkohol ali sinapil alkohol), ki so nastali med reakcijo utekočinjenja in so bili pretvorjeni v γ -alkil etre (Minami in Saka, 2003). Prisotnost aromatskega obroča, ki s karakterističnim trakom pri 866 cm^{-1} dokazuje, da je nastali zamreženi film najverjetneje

mreža eter/ester. Posneli smo tudi spekter utekočinjenega lesa z DEG, vendar razlik z utekočinjenim lesom brez DEG nismo našli (spekter ni prikazan).

4.5.2 Spektri FT-IR tekoče in utrjene, z reakcijskim topilom glicerol utekočinjene biomase

4.5.2.1 Mehanizem utrjevanja in FT-IR spektri tekočega in trdega produkta, nastalega z reakcijo med glicerolom in H_2SO_4 ter glicerola

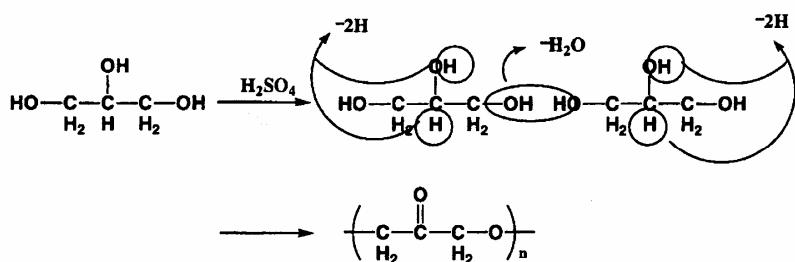
Na sliki 71 je prikazan spekter produkta, ki je nastal z reakcijo glicerola in žveplove kisline pri $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 90 min (spekter a). Pod njim je prikazan nihajni spekter glicerola čistoče p.a z dodano H_2SO_4 (spekter b). Delež žveplove kisline je v obeh primerih znašal 3 % glede na maso glicerola. Edini razlici med spektromi sta pri traku 1724 cm^{-1} ter pri traku 1644 cm^{-1} . Trak pri 1724 cm^{-1} pripisujemo karakterističnim raztezanjem C=O pri nasičenih aldehidih in nasičenih acikličnih (alifatskih) ketonih (Fogiel, 1996). Trak pri 1644 cm^{-1} najverjetneje pripada kotnemu nihanju molekul vode, ki so se fizikalno adsorbirale v produkt (Aparna, 2009).



Slika 71: Nihajna (FT-IR) spektra produkta, nastalega z reakcijo glicerola in H_2SO_4 (spekter a) in glicerola čistoče p.a. (spekter b).

Figure 71: FT-IR spectrum of the product from glycerol and sulphuric acid (spectrum a) compared with the FT-IR spectrum of glycerol (p.a. purity) (spectrum b).

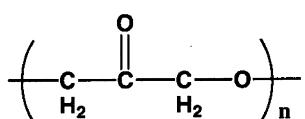
Koncentrirana žveplova kislina zelo močno veže vodo in jo lahko odvzame tudi iz molekul organskih spojin (intramolekularna dehidratacija). Pri tej reakciji organske spojine pooglenijo. Pri zgoraj definiranih pogojih reakcije ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 90 min) je kljub majhnemu deležu kisline učinek le-te na glicerol najverjetneje enak; hkrati potečeta reakciji dehidratacije/kondenzacije med primarnimi alkoholi in oksidacijo sekundarnih alkoholov, kot je to prikazano na sliki 72. Pri dehidrataciji se od primarnih hidroksilnih skupin dveh molekul glicerola odcepi molekula vode, in se tvori etrska vez. Pri oksidaciji se s skupine -CHOH (mesto sekundarne hidroksilne skupine) odcepita dva vodikova atoma in nastane ketonska skupina. V tej fazi nastali (tekoči) polimer je alifatski polimer s ketonsko skupino (APEK) v glavni verigi (Taishi, 2006).



Slika 72: Mehanizem delovanja H_2SO_4 na glicerol pri povišani temperaturi ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Taishi, 2006).

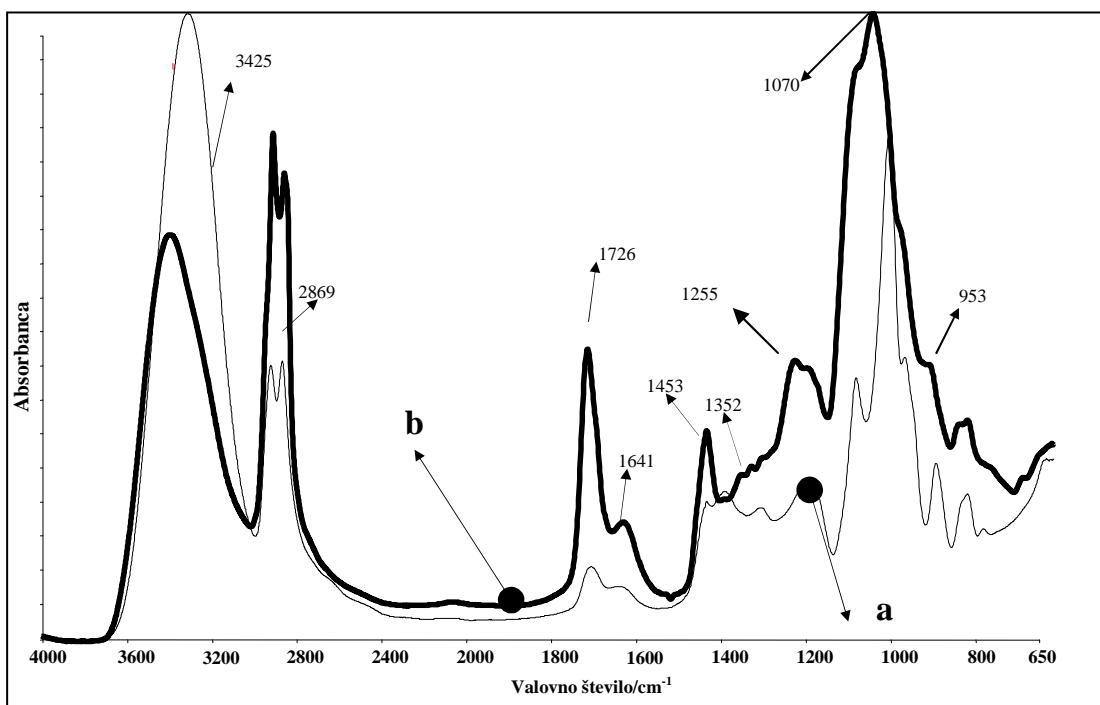
Figure 72: Effect of H_2SO_4 on glycerol at elevated temperature ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Taishi, 2006).

Izpostavitev nastalega APK za 24 ur v laboratorijskem sušilcu je imela za posledico nastanek zamrežene strukture. Stopnja zamreženja v tem primeru je najverjetneje višja od 65 %, kar je prikazano v poglavju 4.5.3.1. Nastali polimer je najverjetneje alifatski polieter keton (APEK), z možnim številom ponavljajočih se enot od 2 do 10000 (slika 73) (Taishi, 2006). Najverjetneje so za zamreženje odgovorne ketonske skupine, etrske skupine pa delujejo kot mehčalo. Z regulacijo števila ketonskih in etrskih skupin bi bilo možno uravnavati mehanske lastnosti, kot je npr. trdota.



Slika 73: Alifatski polieter keton (APEK) ($n = 2\text{--}10000$).

Figure 73: Polyether ketone polymer (APEK) ($n = 2\text{--}10000$).



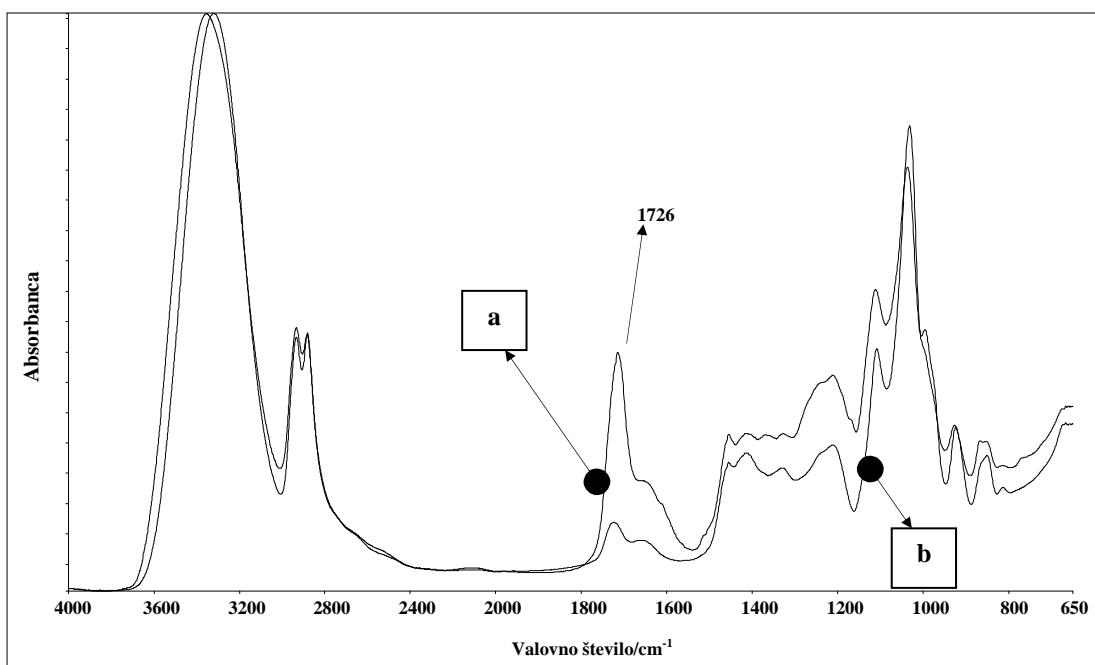
Slika 74: Nihajni (FT-IR) spekter tekočega (APK) (spekter a) in utrjenega (APEK) (spekter b) produkta nastalega z reakcijo glicerola in H₂SO₄.

Figure 74: FT-IR spectra of the liquid product from glycerol and sulphuric acid (spectrum b) compared with the FT-IR spectra of cured product from glycerol and sulphuric acid (spectrum a).

Na nastanek APEK nakazuje tudi analiza razlik med tekočim (spekter a) in delno utrjenim APK (spekter b) z nihajno spektrometrijo (slika 74). Območje absorpcije, ki smo ga v obeh spektrih opazili v bližini 3400 cm⁻¹, pripisujemo valenčnim nihanjem -OH, območje pri 2870 cm⁻¹ pa raztezanju -CH. Trak pri 1453 cm⁻¹, ki ga pripisujemo asimetričnim deformacijam C-H v metilnih, metilenskih in metoksi skupinah, smo opazili le v spektru APEK. Zelo močan trak pri 1726 cm⁻¹, ki ga pripisujemo karakterističnim raztezanjem C=O pri nasičenih aldehidih in nasičenih acikličnih (alifatskih) ketonih (Fogiel, 1996), je skupen obema spektroma. Nova trakova v spektru APEK, glede na spekter APK, smo zasledili pri 1641 cm⁻¹ (pripisujemo ga raztezanju C=C) in pri 1255 cm⁻¹ (pripisujemo ga vibracijam C-O v etrih) (Mayo in sod., 2004). Obstoj etrskih vezi v obeh vzorcih potrjuje tudi zelo intenziven absorpcijski trak pri 1070 cm⁻¹, ki je lepo opazen v obeh spektrih. Prav tako smo v obeh spektrih zasledili tudi manjši »vrh« pri 953 cm⁻¹, ki ga pripisujemo karakterističnim izvenravninskim upogibanjem -CH (Mayo in sod., 2004). Posneli smo tudi spekter FT-IR najverjetneje popolnoma zamreženega APEK, ki smo ga sušili pri 130 °C 7 dni vendar razlik s spektrom delno utrjenega APK nismo zasledili (spekter ni prikazan).

4.5.2.2 Primerjava spektrov FT-IR tekočega, v glicerolu utekočinjenega topolovega lesa in tekočega produkta, nastalega pri reakciji med glicerolom in H_2SO_4

Na sliki 75 sta prikazana nihajna spektra tekoče utekočinjene topolovine (spekter a) in APK (spekter b). Spektra se skorajda ne razlikujeta, razen v intenziteti traku pri 1726 cm^{-1} , katerega prisoja je opisana v prejšnjem poglavju. Večjo intenziteto tega traku lahko pripisujemo med drugim tudi višji koncentraciji ketonov. Višjo intenziteto tega traku lahko pojasnimo tudi z nastankom levulinske kislino, ki vsebuje karbonilno skupino. Levulinsko kislino smo zasledili, kot je to bilo podrobno že opisano, pri odparjenem DEG iz utekočinjene topolovine in sicer v koncentraciji 12 % (m/m). Raziskave o njeni možni prisotnosti v biomasi, utekočinjeni z glicerolom, nismo izvedli, vendar je možno, da bi bila prisotna tudi v tem sistemu.



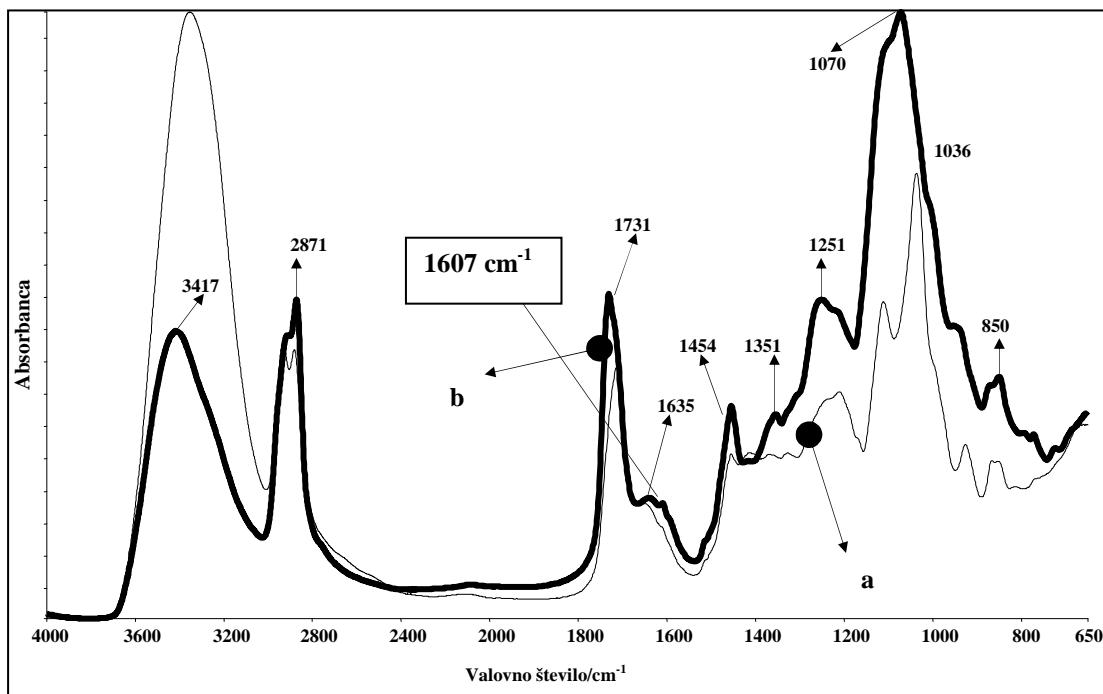
Slika 75: Nihajni (FT-IR) spekter tekoče utekočinjene topolovine (spekter a) in tekočega produkta, nastalega z reakcijo glicerola in H_2SO_4 (APK) (spekter b).

Figure 75: FT-IR spectra of the liquid liquefied black poplar wood (spectrum a) and liquid product from glycerol and H_2SO_4 (spectrum b).

Prav tako je zanimivo, da zaradi dodatka topolovine nismo opazili nobenih novih trakov in vzročno verjetno nobenih novih funkcionalnih skupin v preiskovani zmesi. Možno je, da so vrhovi, ki bi bili posledica razgrajenih produktov lesa, prekriti z vrhovi APK.

4.5.2.3 Spektri FT-IR tekoče in utrjene v glicerolu utekočinjene biomase

Na sliki 76 je prikazan nihajni spekter v glicerolu utrjene utekočinjene topolovine (spekter b) v primerjavi s tekočo utekočinjeno topolovino (spekter a). Razvidno je, da so na spektru (delno) utrjene topolovine novi trakovi, ki so identični trakovom na spektru (delno) utrjenega APEK (slika 74). Edina sprememba, ki je pri APEK nismo zasledili, je šibek trak pri 1607 cm^{-1} , katerega pripisujemo valenčnemu nihanju aromatskega obroča pri ligninu. Ta trak bi lahko potrdil, da utrjen premaz iz utekočinjene topolovine ohranja aromatsko strukturo in da vsebuje komponente lignina. Na podlagi spektrov FT-IR lahko zaključimo, da je nastali zamrežen polimer najverjetneje mreža polieter ketonov z določenim deležem aromatskih spojin. Glede na nizko intenziteto relevantnega traku lahko sklepamo, da je delež le-teh manjši.



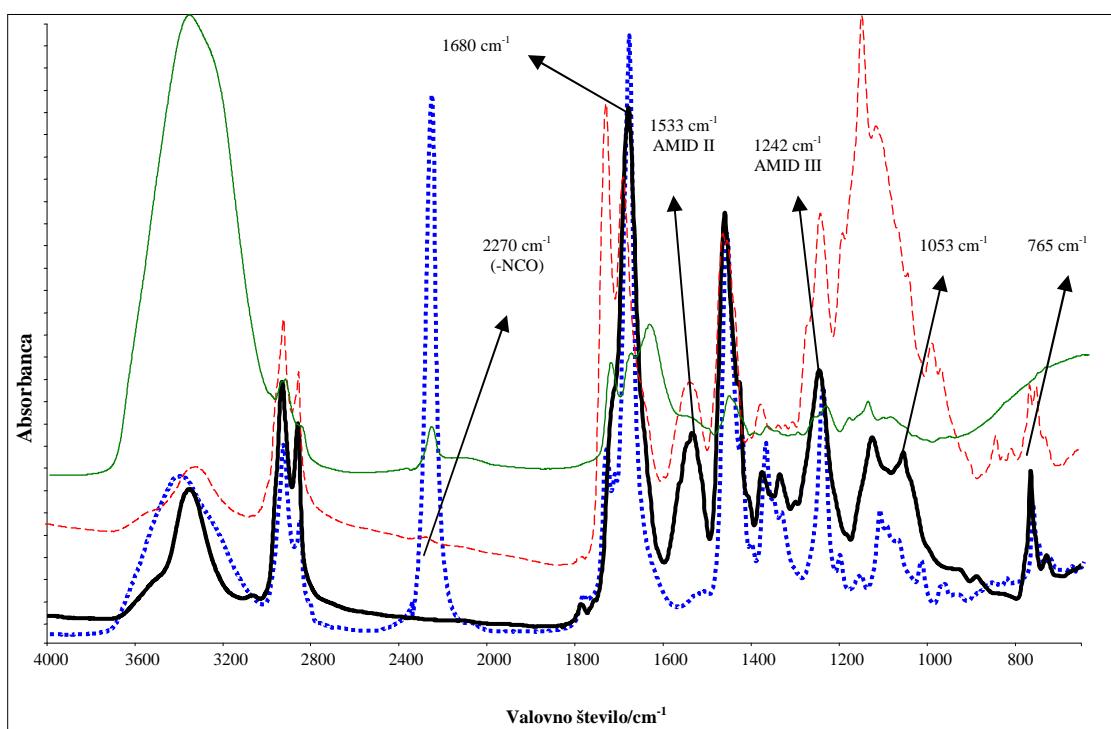
Slika 76: Nihajni (FT-IR) spekter tekoče (spekter a) in utrjene (spekter b) utekočinjene topolovine.

Figure 76: FT-IR spectra of the liquid liquefied black poplar wood (spectrum a) and of the cured film of the liquefied black poplar wood (spectrum b).

Posneli smo tudi nihajne spekture ostale utekočinjene tekoče in utrjene biomase (celulozo, smrekovino, celulignin, slamo) in jo primerjali z APEK, vendar razlik nismo našli (spektri niso prikazani). Primerjave smo opravljali tudi med spektri tekoče in utrjene (najverjetneje samo delno) biomase, vendar razlik med njimi prav tako nismo zasledili. Spektri niso prikazani, ker so utrjeni identični spektru APEK, tekoči pa APK. Raziskav o stopnji zamreženosti v glicerolu utekočinjene celuloze, smrekovine, celulignina in slame nismo izvajali.

4.5.2.4 Tekoči in utrjeni poliuretanski sistemi

Ker se je z raziskavami, ki so tudi opisane v tej disertaciji, izkazalo, da samozamreženi utekočinjen les, iz katerega smo odpareli nezreagiran DEG, ni primeren kot premaz za površinsko obdelavo, smo ga poskušali kombinirati z naslednjimi izocianati: difenilmetan 4,4-diizocianat, tolen 2,4-diizocianat in heksametilen diizocianat, pri različnih razmerjih funkcionalnih skupin NCO/OH. Vendar nam zaradi izrazito burne eksotermne reakcije in tudi penjenja v teh primerih ni uspelo tvoriti filmov. Eno od možnih rešitev smo poiskali v uporabi utekočinjenega lesa kot komponente za pripravo veziv za vodne površinske poliuretanske sisteme. Pripravili smo dvokomponentne poliuretanske vodne premazne sisteme (4, 5, 6) na osnovi utekočinjenega lesa z utrjevalcem za vodne produkte YCM402. Ker nismo uspeli doseči ustrezne stopnje zamreženja med utrjevalcem YCM402 in vodno disperzijo utekočinjenega lesa brez DEG, smo preskusili učinkovitost različnih katalizatorjev ali pospešil reakcije zamreževanja, ki so značilni za klasične poliuretanske premaze na osnovi organskih topil. Uporabili smo (1,4-diazabiciklo [2.2.2] oktan (DABCO), dibutilkositrov lavrat, N,N-dimetilcikloheksilamin). Ker nam proizvajalec utrjevalca ni posredoval podatka o številu in vrsti reaktivnih mest (vsebnost –NCO v mmol/g ali v %) v pripravku YCM402, ki bi ga potrebovali za izračun stehiometričnega razmerja med vhodnima komponentama, smo premazne formulacije pripravljali s preskušanjem. Tako smo pripravili več kot 90 različnih formulacij, ki so se razlikovale v različnih deležih dodanega utrjevalca YCM402 v vodni disperziji utekočinjenega lesa ter v različnih deležih in kombinacijah prej omenjenih katalizatorjev. Ker bi bilo v relativno kratkem času nemogoče preskusiti vseh 90 pripravljenih kombinacij po standardnih metodah za preskušanje površin, smo najustreznejše kombinacije izbirali po lastnih, nestandardnih postopkih. Lastnosti, s katerimi smo ocenjevali ustreznost/primernost kombinacij premaznih sistemov, so bile čas utrjevanja pri sobnih pogojih, videz površine ter odpornost proti vodi in 1,4-dioksanu. Tako smo za nadaljnje raziskave uporabili dve formulaciji: premaz 4 in premaz 5, (glej poglavje 3.1.6.4), ki sta se izkazali kot najustreznejši. Primerjali smo ju s komercialnim poliuretanskim premazom (premaz 6). Nastanek poliuretanov lahko spremljamo s spektroskopijo FT-IR. (Zhang in sod., 2008). Zato smo posneli nihajne spekture tekočih in utrjenih premazov 4, 5 in 6 (slika 77). Nihajni spektri tekočih in utrjenih premazov 4 in 5 se med seboj ne razlikujejo. Na podlagi sprememb nihajnih spektrov premazov 4, 5 in 6 zaradi utrjevanja lahko sklepamo o nastanku novih funkcionalnih skupin (Budija in sod., 2009a). Najočitnejšo spremembo lahko opazimo pri absorpcijskem traku 2270 cm^{-1} , ki se s časom pri premazih 4 in 5 zmanjšuje in izgine pri premazu 4 po 3 dneh, pri premazu 5 pa po 7 dneh.



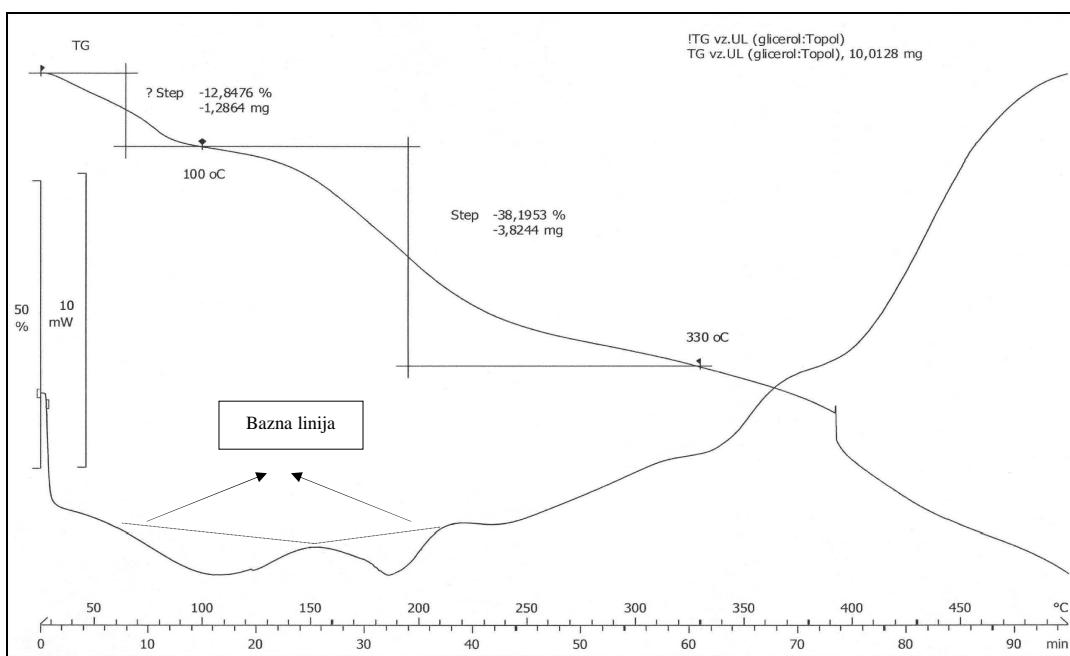
Slika 77: Nihajni (FT-IR) spektri tekočih in utrjenih premazov 4 in 5 (modra in črna črta) ter tekočega in utrjenega premaza 6 (zelena in rdeča črta).

Figure 77: FT-IR spectra of liquid and cured coatings 1 and 2 (blue and black lines, respectively) and of the coating 3 (green and red lines).

Prisotnost tega traku pri premazu 6 pa lahko opazimo tudi po 20-dnevnom utrjevanju. Trak 2270 cm^{-1} (tekoča premaza 4 in 5, tekoč in utrjen premaz 6) pripisujemo prostim izocianatnim skupinam (-NCO), ki ga vsebuje dodani utrjevalec YCM402 (Zhang in sod., 2008). Daljši čas utrjevanja premaza 5 pripisujemo večjemu deležu dodanega utrjevalca YCM402 ter tako posledično višji koncentraciji skupin -NCO, ki so najverjetneje v prebitku in počasneje reagirajo z vlago, prisotno v zraku. Pri utrjenih premazih 4, 5 in 6 opazimo nastanek traku pri 1533 cm^{-1} ter prisotnost intenzivnega traku pri 1242 cm^{-1} , ki sta značilna za amidne skupine (amidi II in III; C–N valenčno raztezanje in N–H upogibanje; $(\delta\text{C–N} + \nu\text{N–H})$) (Jena in sod., 2007). Karakteristični trakovi amidov II in III v nihajnih spektrih utrjenih premazov dokazujo nastanek uretanske strukture in vodikovih vezi (Jena in sod., 2007, Zhang in sod., 2008). Trak pri 765 cm^{-1} pripisujemo amidom IV (Jena in sod., 2007), trak pri 1680 cm^{-1} pa pripisujemo raztezanjem C=O amidov I (Zhang in sod., 2008).

4.5.3 Termogravimetrična (TG) analiza in diferencialna dinamična kalorimetrija (DSC) v glicerolu utekočinjene topolovine in produkta med glicerolom in žveplovo kislino

Termogravimetrična (TG) krivulja podaja spremembo mase vzorca v odvisnosti od časa oziroma temperature, medtem ko je le-ta izpostavljen nadzorovanemu temperaturnemu programu (Cerc Korošec in sod., 2009). Na začetku smo meritve opravljali v aluminijastih lončkih, ki pa so se izkazali za neustrezne zaradi nezaželene reakcije aluminija s preučevanim vzorcem. Zaradi tega smo vse meritve opravljali v platinastih lončkih. Na TG krivulji (slika 78) utekočinjene topolovine je razvidno zmanjševanje mase do končne temperature 500°C . Krivuljo lahko glede na njeno obliko smiselno razdelimo na tri dele.



Slika 78: Dinamična termogravimetrična krivulja (zgoraj) in DSC krivulja (spodaj) utekočinjene topolovine v glicerolu pri 1 baru.

Figure 78: Dynamic thermogravimetric curve (upper) and a DSC curve (bottom curve) of a liquefied poplar wood in glycerol at a pressure of 1 bar.

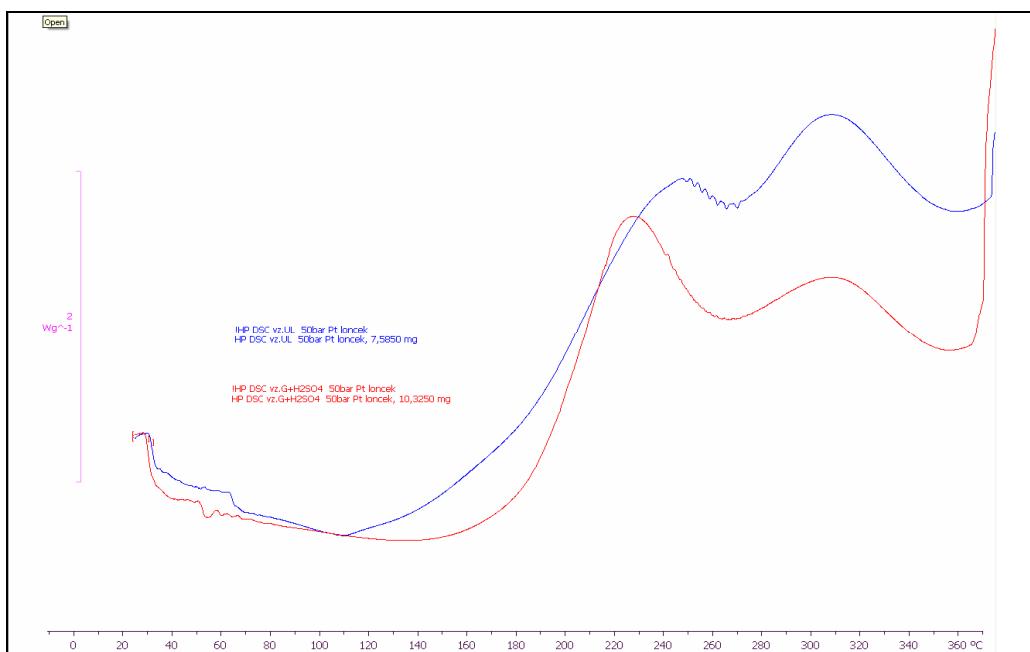
V prvem delu (temperaturno območje od 20°C do 100°C) je izguba mase približno 13 %. To izgubo mase pripisujemo izhlapevanju vode in dioksana, ki sta najverjetnejše še vedno prisotna v produktu kljub skrbnemu odparjevanju v rotavaporju. Za 2 % točki višjo izgubo mase smo zabeležili pri produktu med kislino in glicerolom (TG krivulja produkta med kislino in glicerolom ni prikazana). To izgubo mase pripisujemo hlapnim produktom (destilatom), ki so ostali v produktu po končani reakciji.

Drugi del krivulje smo razdelili na območje od 100°C do 330°C , kjer je izguba mase znašala dobrih 38 %. V tem območju poteka reakcija zamreževanja in izguba mase je verjetno posledica nastajanja plinov med reakcijo. V povprečju za 11 % odstotnih točk

višjo izgubo mase smo zabeležili pri produktu med glicerolom in kislino. To izgubo mase tudi pripisujemo nastajanju plinov med reakcijo. V tretji stopnji utekočinjena topolovina začne termično razpadati pri $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, produkt med kislino in glicerolom pa pri $430\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na obliko TG krivulje vplivajo tako instrumentalni parametri (hitrost segrevanja, tip atmosfere (argon, dušik ...), velikost peči, material, iz katerega je lonček) kot tudi parametri vzorca (velikost delcev, gostota nasutja, toplotna prevodnost). DSC krivulja je glede na TG krivuljo nekoliko zamaknjena, kar pripisujemo uporabi različnih lončkov za analize. Pri TG smo uporabili odprt lonček, pri katerem poteka odparjevanje hlapnih substanc in odvajanje plinov neovirano. Pri DSC analizi pa smo uporabili lonček s preluknjanim pokrovom, zato so tudi pogoji meritve drugačni. Nastali plini v primeru, če je reakcija $\text{A(s)} \leftrightarrow \text{B(s)} + \text{C(g)}$ reverzibilna, v skladu z Le Chatelierjevim principom zavirajo potek termičnega razpada, kar pomeni, da se temperatura pomakne k višjim vrednostim. Le Chatelierjev princip pravi, da sistem v kemijskem ravnotežju reagira na spremembe zunanjih faktorjev (T, p) tako, da poskuša zmanjšati učinek teh sprememb.

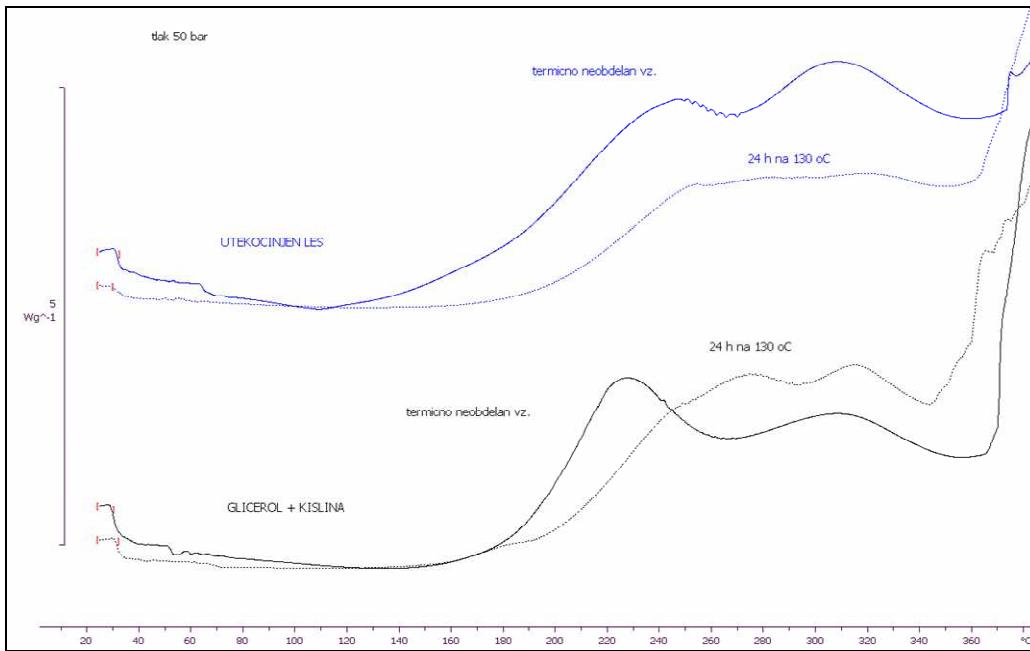
Pri DSC krivulji, izmerjeni pri tlaku 1 bara (slika 78) do $330\text{ }^{\circ}\text{C}$, nismo zasledili nedvoumne (jasne) eksotermne reakcije. Vzrok za to je verjetno v tem, da se je toplota, ki je nastala med reakcijo polikondenzacije, kompenzirala z endotermno reakcijo, ki je posledica odparjevanja topil (dioksan, voda, destilati). Zato smo nadaljnje meritve opravljali pri 50 barih, kjer smo žeeli vpliv izhlapevanja topil zmanjšati.

Na sliki 79 je prikazana primerjava HP-DSC krivulj (high pressure DSC: HP-DSC) med utekočinjeno topolovino in produktom med kislino in glicerolom pri tlaku 50 bar. Na HP-DSC krivulji utekočinjene topolovine opazimo začetek eksotermne spremembe pri temperaturi $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, kar pomeni začetek reakcije samozamreževanja (polikondenzacije). Pri produktu med kislino in glicerolom se to zgodi pri višji temperaturi $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prvi eksotermni signal utekočinjene topolovine ima vrh pri $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ in se nadaljuje v naslednji eksotermni signal z vrhom pri $310\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ se začne termični razpad. Prvi eksotermni signal pripisujemo samozamreženju produktov topolovine, drugi signal pa je najverjetnejše posledica premreževanja nastalih produktov pri samozamreženju. Iz tega lahko sklepamo, da razgradni produkti topolovine pomaknejo začetek eksotermne spremembe (samozamreževanja) k nižji temperaturi v primerjavi s produktom med kislino in glicerolom. Pri drugem eksoternem signalu pa ni bistvenih razlik med obema vzorcema. Nižja temperatura, potrebna za začetek samozamreževanja utekočinjene topolovine, najverjetnejše pomeni drugačen mehanizem zamreževanja v primerjavi s produktom med kislino in glicerolom. Najverjetnejše potekajo pri samozamreževanju utekočinjene topolovine vzporedne reakcije med produkti topolovine, ki se kažejo kot posledica nižje temperature začetka polikondenzacije, ter reakcije med kislino in glicerolom, ki potekajo pri višjih temperaturah. Reakcija premreževanja (drugi eksotermni signal) poteka pri obeh vzorcih na enak način (glej obliko DSC krivulj na sliki 79), iz česar sklepamo, da se produkti, ki so nastali pri zamreževanju topolovine, najverjetnejše vključijo pri premreževanju kot inertno polnilo. Kakorkoli, v obeh primerih gre za izjemno kompleksne reakcije, katerih mehanizem utrjevanja je zelo težko definirati.



Slika 79: HP-DSC krivulja (modra) utekočinjene topolovine v glicerolu in produkta med glicerolom in H₂SO₄ (spodaj) v temperaturnem območju od 20 °C do 350 °C.

Figure 79: HP-DSC curve of the liquefied poplar wood (blue colour) in glycerol and that of the product between glycerol and H₂SO₄ (red colour) in a temperature range from 20 °C to 350 °C.



Slika 80: HP-DSC krivulja utekočinjene topolovine v glicerolu (termično neobdelane in termično obdelane (130 °C, 24 ur)) in produkta med glicerolom in H₂SO₄ (termično neobdelanega in termično obdelanega (130 °C, 24 ur)).

Figure 80: HP-DSC curve of the different thermally treated liquefied poplar wood samples (untreated and treated for 24 h, 130 °C) in glycerol and that of the different thermally treated product between glycerol and H₂SO₄ (untreated and treated for 24 hours, 130 °C)

Na sliki 80 so razvidne primerjave HP-DSC krivulj med utekočinjeno topolovino in produktom med kislino in glicerolom pri tlaku 50 bar. V obeh primerih smo enkrat vzorček posneli termično neobdelan (tekoč), v drugem primeru pa smo vzorčka termično obdelali (24 ur, 130°C) ter nato ponovno posneli njegovi HP-DSC krivulji. Na obeh HP-DSC krivuljah termično obdelanih vzorčkov smo opazili eksotermni signal. Ta signal je tudi dokaz, da smo v obeh primerih dosegli samo delno utrditev obeh vzorčkov. Zato smo poskušali določiti stopnjo zamreženja z algoritmom "Model free kinetics".

4.5.3.1 Algoritem "Model free kinetics"

Zaradi začetne nerazpoložljivosti programske opreme na računalnikih, ki bi omogočala raziskave za določitev stopnje zamreženja z algoritmom »Model free kinetics«, smo le-te lahko opravljali po koncu že opravljenih vseh ostalih raziskav. Z algoritmom »Model free kinetics« smo želeli določiti stopnjo zamreženja utekočinjene topolovine. Stopnjo zamreženja, ki jo dosežemo pri toplotni obdelavi na 130 °C za 24 ur, 48 ur in 72 ur smo določili iz HP-DSC krivulj, posnetih pri treh različnih hitrostih (10 K/min, 5 K/min in 2 K/min). Aktivacijska energija je v tem primeru znašala v povprečju 105 kJ/mol. Rezultati stopnje zamreženja so prikazani v preglednici 29. Iz preglednice je razvidno, da z utrjevanjem utekočinjene topolovine (130 °C, 24 ur) dosežemo le 65 % stopnjo zamreženja. Ko smo čas utrjevanja podaljšali na 48 ur, se je stopnja zamreženja zvišala na 83 %. V primeru 72-urnega utrjevanja pa je bila le-ta 91 %. Dodatno smo določili še čas utrjevanja, pri katerem bi dosegli 98 % stopnjo zamreženja ali popolno zamreženje. Le-ta bi znašal 7 dni. Za omenjene čase (24, 48 in 72 ur) smo se odločili zaradi realnih tvorjenih površinskih sistemov. V primeru uporabe dveh nanosov (površinski sistem 2-G) se je prvi nanos utrjeval 48 ur ter dosegel stopnjo zamreženja 83 %, naslednji nansos pa se je utrjeval 24 ur ter dosegel le 65 % stopnjo zamreženja. V primeru površinskega sistema 3-G, se je prvi nanos utrjeval 72 ur (91 % stopnja zamreženja), drugi 48 ur (83 % stopnja zamreženja), ter tretji 24 ur (65 % stopnja zamreženja). V obeh primerih smo torej določevali lastnosti površinskih sistemov (2-G in 3-G), tvorjenih z delno zamreženim premazom 2. Stopnje zamreženja produkta med kislino in glicerolom nismo določevali (premaz 1), vendar lahko iz TG meritev sklepamo, da je v tem primeru stopnja zamreženja najverjetneje nekoliko višja (glej poglavje 4.5.3.1). Z uporabo dodatnih metod bi bilo to področje treba v prihodnosti podrobnejše raziskati.

Preglednica 29: Stopnja zamreženja utekočinjenega topolovega lesa v glicerolu v odvisnosti od časa utrjevanja pri 130 °C, določena z algoritmom »Model free kinetics«.

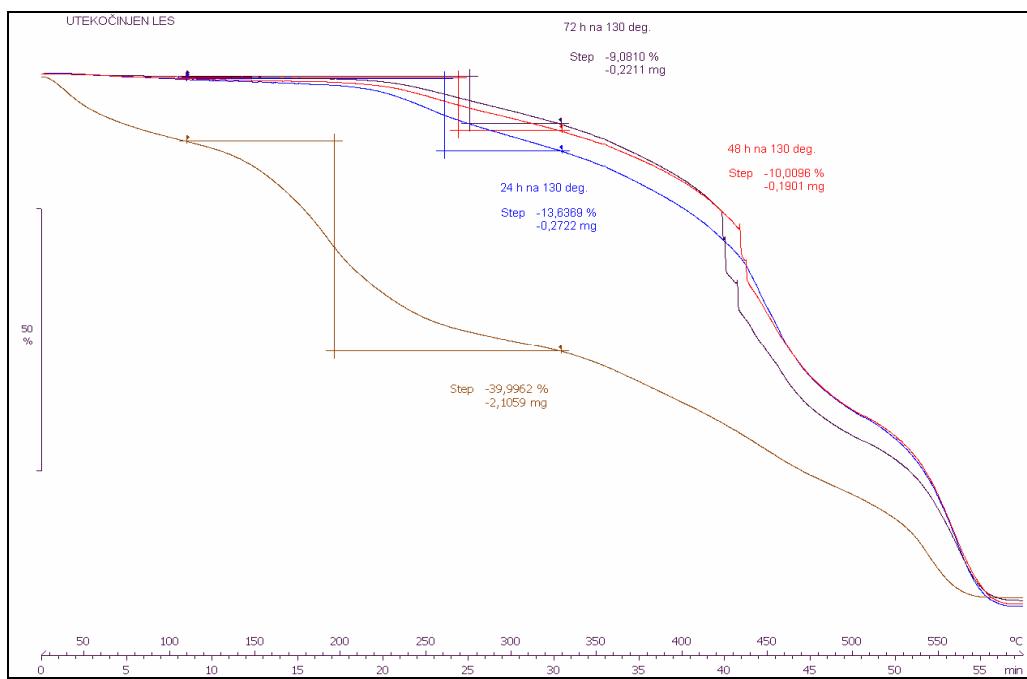
Table 29: A degree of a cross-linking reaction of a poplar wood in glycerol versus duration of thermal treatment at 130 °C determined with »Model free kinetics algorithm«.

| Stopnja zamreženja (%) | Potreben čas za doseg stopnje zamreženja pri utrjevanju pri 130°C (min) |
|------------------------|---|
| 25 % | 292 |
| 50 % | 845 |
| 60 % | 1205 |
| 65 % | 1424 (~24 ur) |
| 83 % | 2786 (~48 ur) |
| 91 % | 4147 (~72 ur) |
| 98 % | 7883 (~7 dni) |

4.5.3.1 Termogravimetrične krivulje termično različno obdelanih vzorčkov

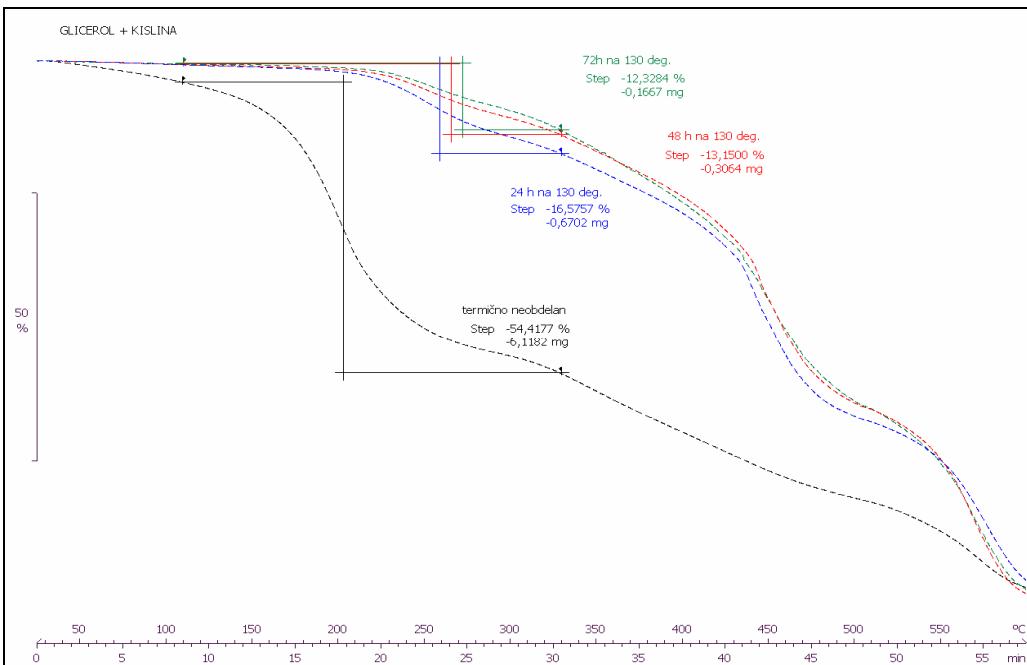
Na sliki 81 so prikazane TG krivulje tekoče utekočinjene topolovine v primerjavi s časovno različno termično obdelano utekočinjeno topolovino (24, 48 in 72 ur na 130 °C). S temi meritvami smo hoteli pokazati vpliv časa sušenja na termično stabilnost do temperature 330 °C. Najmanjšo izgubo mase kaže vzorec termično obdelane utekočinjene topolovine, ki je bil 72 ur na 130 °C (9,0 %). Pri 48 urah na 130 °C je bila izguba mase 10,0 %, pri 24 urah na 130 °C pa 13,6 %. Termično neobdelan vzorek pa je imel končno izgubo mase 39,9 %, kar je 30,9 % več kot termično obdelana utekočinjena topolovina, ki je bila 72 ur na 130 °C. Iz tega lahko sklepamo, da je višja stopnja zamreženja dosežena z daljšim časom sušenja, kar se kaže v manjši izgubi mase od temperature 110 °C do končne temperature 330 °C.

Iz TG krivulje utekočinjene topolovine (slika 81) lahko iz kvocienta izgube mase termično obdelanega vzorca (24 ur, 130 °C) in izgube mase termično neobdelanega vzorca na enostaven način ocenimo stopnjo zamreženja termično obdelanega vzorca. V tem primeru je stopnja zamreženja 67,5 %. Ta vrednost je podobna kot smo jo izračunali pri uporabi algoritma »model free kinetics«. Na enak način smo izračunali stopnjo zamreženja iz TG krivulje produkta med kislino in glicerolom (slika 82) termično obdelanega vzorca (24 ur, 130 °C). V tem primeru je dosežena stopnja zamreženja nekoliko višja in znaša 69,5 %.



Slika 81: Dinamična termogravimetrična krivulja utekočinjene topolovine v glicerolu v primerjavi s termično obdelanimi vzorci (24 ur, 48 ur in 72 ur na 130 °C).

Figure 81: Dynamic TG curve of the liquefied poplar wood in glycerol and the comparison with TG curves of a different thermally treated samples (24 hours, 48 hours and 72 hours at 130 °C).



Slika 82: Dinamična termogravimetrična krivulja produkta med kislino in glicerolom v primerjavi s termično obdelanimi vzorci (24 ur, 48 ur in 72 ur na 130 °C).

Figure 82: Dynamic TG curve of product between glycerol and an acid and the comparison with TG curves of a different thermally treated samples (24 hours, 48 hours and 72 hours at 130 °C).

4.5.4 Barvna obstojnost površinskih sistemov pri umetno pospešenem staranju

Iz preglednice 30 je razvidna barvna obstojnost površinskih sistemov, tvorjenih z utekočinjeno topolovino, in APK po izpostavitvi UPS. Ker so preliminarne raziskave pokazale odvisnost barvne obstojnosti od števila nanosov, smo se odločili, da bomo tvorili površinske sisteme s premazom 1 v dveh (2-G) in treh nanosih (3-G).

Preglednica 30: Povprečne vrednosti barvnih koordinat, sijaja ter spremembe barve in sijaja pred in po UPS na površinskih sistemih 2-G, 3-G, 1-GK, 2-T in 2-T1.

Table 30: Average values of colour ΔE^* and gloss change before and after artificial weathering (UPS) of the coating systems 2-G, 3-G, 1-GK, 2-T and 2-T1.

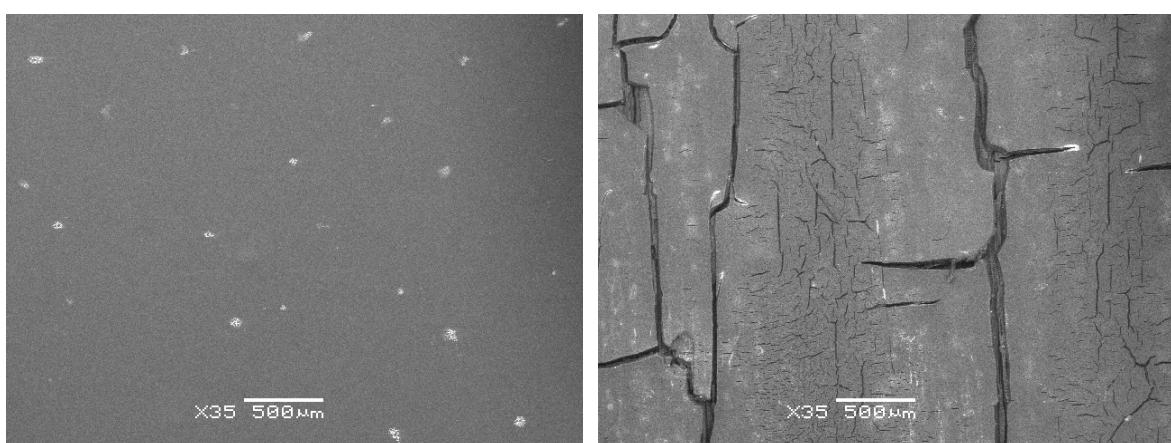
| Površinski sistem | PRED UPS | | | | PO UPS | | | | SPREMENBA | |
|-------------------|----------|------|------|-------|--------|-------|------|-------|--------------|----------------|
| | L* | a* | b* | sijaj | L* | a* | b* | sijaj | ΔE^* | $\Delta Sijaj$ |
| 2-G | 25,68 | 0,29 | 0,07 | 50,59 | 21,70 | 0,61 | 0,40 | 2,00 | 4,11 | 48,59 |
| | 25,77 | 0,30 | 0,06 | 52,36 | 21,17 | 0,36 | 0,37 | 2,40 | 4,66 | 49,96 |
| | 25,13 | 0,30 | 0,01 | 69,56 | 21,82 | -0,03 | 0,89 | 11,11 | 3,44 | 58,45 |
| | 25,93 | 0,31 | 0,06 | 57,97 | 21,54 | 0,35 | 0,40 | 3,00 | 4,45 | 54,97 |
| Povprečje | 25,63 | 0,30 | 0,05 | 57,62 | 21,56 | 0,32 | 0,52 | 4,63 | 4,17 | 52,99 |
| 3-G | 25,38 | 0,32 | 0,07 | 78,75 | 20,99 | -0,01 | 0,82 | 7,70 | 4,46 | 71,05 |
| | 25,45 | 0,32 | 0,07 | 79,16 | 20,72 | 0,04 | 0,71 | 7,49 | 4,79 | 71,67 |
| | 25,47 | 0,34 | 0,06 | 85,10 | 21,55 | 0,23 | 0,48 | 5,83 | 3,98 | 79,27 |
| | 25,75 | 0,32 | 0,07 | 80,74 | 20,61 | 0,02 | 0,59 | 7,15 | 5,18 | 73,59 |
| Povprečje | 25,51 | 0,33 | 0,07 | 80,94 | 20,97 | 0,07 | 0,65 | 7,04 | 4,60 | 73,90 |
| 1-GK | 25,06 | 0,03 | 0,28 | 5,76 | 23,12 | 0,89 | 0,56 | 2,80 | 2,31 | 2,96 |
| | 25,94 | 0,20 | 0,18 | 5,19 | 24,20 | 1,03 | 1,24 | 3,50 | 2,39 | 1,69 |
| | 25,41 | 0,08 | 0,44 | 4,20 | 23,48 | 0,96 | 0,50 | 2,48 | 2,32 | 1,72 |
| | 25,90 | 0,32 | 0,04 | 8,17 | 24,15 | 1,56 | 1,46 | 4,20 | 2,62 | 3,97 |
| Povprečje | 25,58 | 0,16 | 0,24 | 5,83 | 23,74 | 1,11 | 0,94 | 3,25 | 2,41 | 2,59 |
| 2-T | 24,13 | 0,25 | 0,04 | 53,68 | 25,12 | -0,27 | 0,26 | 49,18 | 1,02 | 4,5 |
| | 24,36 | 0,24 | 0,03 | 47,18 | 25,00 | -0,25 | 0,28 | 36,47 | 0,69 | 10,71 |
| | 24,02 | 0,25 | 0,06 | 52,09 | 24,82 | -0,26 | 0,28 | 46,23 | 0,83 | 5,86 |
| | 23,59 | 0,22 | 0,08 | 47,75 | 24,51 | -0,27 | 0,43 | 46,30 | 0,98 | 1,45 |
| Povprečje | 24,03 | 0,24 | 0,05 | 50,18 | 24,86 | -0,26 | 0,31 | 44,55 | 0,88 | 5,63 |
| 2-T1 | 24,37 | 0,26 | 0,04 | 64,98 | 24,97 | -0,27 | 0,15 | 58,90 | 0,61 | 6,08 |
| | 23,47 | 0,24 | 0,11 | 41,91 | 24,58 | -0,25 | 0,18 | 39,06 | 1,11 | 2,85 |
| | 24,16 | 0,25 | 0,08 | 63,10 | 24,60 | -0,27 | 0,29 | 56,16 | 0,49 | 6,94 |
| | 23,66 | 0,24 | 0,14 | 51,92 | 24,66 | -0,25 | 0,27 | 45,26 | 1,01 | 6,66 |
| Povprečje | 23,92 | 0,25 | 0,09 | 55,48 | 24,70 | -0,26 | 0,22 | 49,85 | 0,81 | 5,63 |

Iz rezultatov je razvidno, da je največja sprememba barve (ΔE^*) izmerjena pri površinskem sistemu 3-G, in sicer v povprečju $\Delta E^* = 4,60$. Sledi mu površinski sistem 2-

G, kateremu se je v povprečju barva spremenila za $\Delta E^* = 4,20$. Obema sistemoma se je zmanjšala tudi vrednost L^* komponente v povprečju pri sistemu 2-G za $\Delta L^* = 4,07$ ter pri sistemu 3-G za $\Delta L^* = 4,55$, kar pomeni, da sta oba sistema potemnela. Ostali barvni komponenti (a^* , b^*) se nista bistveno spremenili.

Prav tako smo zaznali občutno zmanjšanje sijaja pri sistemu 3-G, v povprečju za 73,90, pri sistemu 2-G pa v povprečju za 53,00, kar pomeni popolno izgubo sijaja. Videz površin sistemov 2-G in 3-G pred in po izpostavitvi UPS je prikazan v prilogi 1 in 2. Večjo barvno stabilnost od sistemov 2-G in 3-G je izkazal sistem 1-GK. Povprečna sprememba barve pri tem sistemu je bila 2,40, kar pomeni 1,72 krat manjša. Tudi sprememba sijaja pri tem sistemu je bila veliko manjša, v povprečju 2,58. Iz barvnih sprememb lahko sklepamo, da je površinski sistem, tvorjen z 1-GK, barvno najstabilnejši. Kakor koli, izpostavitev površinskih sistemov 2-G, 3-G in 1-GK UPS ima za posledico popolno degradacijo površinskega premaza. Vendar je bila degradacija v primeru sistema 1-GK manjša (priloga 3). Degradacija filma je razvidna tudi iz posnetka SEM površine sistema 3-G po UPS (slika 83, desno). Iz dobljenih rezultatov zato sklepamo, da premaza 1 in 2, s katerima smo tvorili površinske sisteme 2-G, 3-G in 1-GK, nista primerna za površinsko obdelavo smrekovine/lesa, ki je izpostavljena okoljskim ali atmosferskim razmeram, kjer obstaja verjetnost padavin.

Degradacija površinskih sistemov 2-G, 3-G, 1-GK, izguba sijaja in barve je posledica delne utrditve premazov. To smo ugotovili s proučevanjem diferencialno dinamično kalorimetričnih (DSC) karakteristik utekočinjene topolovine in produkta med glicerolom in žveplovo kislino šele po koncu vseh opravljenih testiranjih. Zaradi tega bi bilo treba v prihodnosti opraviti poskuse tvorbe površinskih sistemov s popolnoma utrjenimi premazi 1 in 2 ter testirati njihove karakteristike. Degradacija, izguba sijaja in barve proučevanih površinskih sistemov 2-G, 3-G, 1-GK bi bila v primeru popolne utrditve premazov 1 in 2 najverjetneje precej manjša.



Slika 83: SEM-posnetek površine sistemov 3-G pred UPS (levo) in 3-G po UPS (desno) pri 35 kratni povečavi.

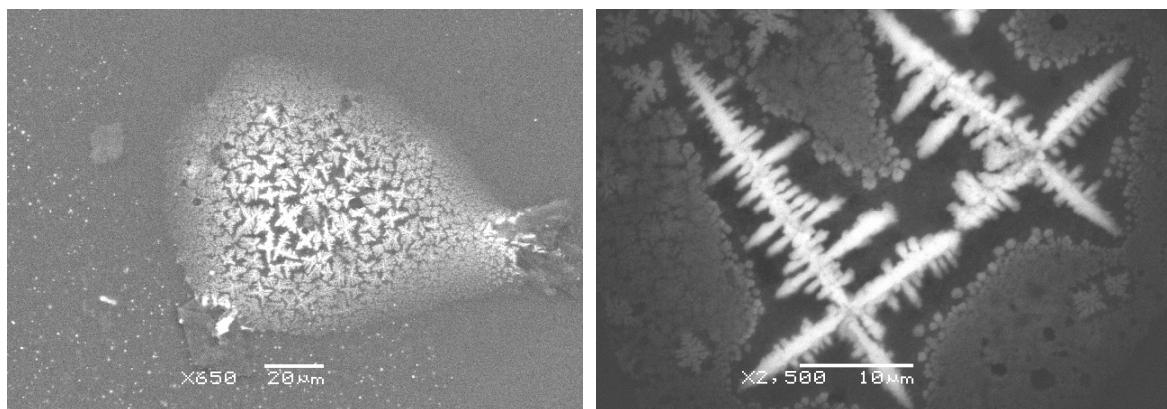
Figure 83: SEM-surface micrographs of the systems 3-G before (left) and after artificial weathering (right).

Iz preglednice 30 so vidne tudi spremembe barve površinskih sistemov 2-T in 2-T1. Iz primerjav le-teh smo žeeli ugotoviti, ali ima podlaga, ki smo jo predhodno sušili (24 ur, 130 °C), kakršenoli vpliv na barvno nestabilnost površinskega sistema, tvorjenega s komercialno dostopnim premazom. Ugotovili smo, da ni bistvenih sprememb v barvi in sijaju pred in po UPS teh dveh sistemov (prilogi 4 in 5). Tako lahko sklepamo, da sušenje substrata nima vpliva na barvne karakteristike nanesenega komercialnega premaza, izpostavljenega UPS in zato je komercialni premaz primeren za površinsko obdelavo smrekovine, ki je izpostavljena zunanjim pogojem. Primerjava barvnih sprememb med površinskima sistemoma 2-T, 2-T1 (komercialni premaz) z 2-G, 3-G, 1-GK se nam ne zdi smiselna, ker smo v primeru uporabe površinskih sistemov 2-G, 3-G, 1-GK operirali z delno zamreženimi premazi. Po utrjevanju sistemov 2-G in 3-G smo opazili, da so se na površini tvorili kristali, ki so sčasoma površino prekrili in tvorili nekakšno meglico. Te kristalinične tvorbe (slika 84) neznanega izvora so najverjetneje posledica delne utrditve nanosov premaza 1.

Preglednica 31: Povprečni utežni deleži elementne sestave kristalov in okolice kristalov, nastalih na površini sistemov 2-G in 3-G.

Table 31: Average ratio of elemental composition of the crystals and their surroundings, formed on the surfaces of the coating systems 2-G and 3-G.

| | C | O | Na | S | Cl | K | Skupaj |
|-----------------|-------|-------|------|------|------|------|--------|
| Kristali | 52,94 | 33,37 | 3,76 | 0,75 | 5,42 | 3,78 | 100 |
| Okolica | 58,08 | 41,03 | 0,00 | 0,91 | 0,00 | 0,00 | 100 |



Slika 84: Posnetek SEM kristalov na površini sistema 3-G pri 250 kratni povečavi (levo) ter pri 2500 kratni povečavi.

Figure 84: SEM-surface micrographs of the crystals on the surface of systems 3-G (left) at 250x magnification and crystals at 2500x magnification (right).

Elementna analiza kristalov in področja ob kristalih je prikazana v preglednici 31. Razvidno je, da je v sestavi kristalov povečan delež natrija, klora in kalija. Prvotno smo predvidevali, da so tvorjeni kristali sulfati in so posledica dodatka katalizatorja-žveplove

kisline, vendar pa delež žvepla med okolico in kristali ni bil bistveno spremenjen. Zato predvidevamo, da so viri gradnikov kristalov najverjetneje v anorganskem delu lesa - pepelu, ki je nastal pri termični razgradnji lesa.

4.5.5 Dinamične viskoznosti, deleži nehlapnih snovi, pH-vrednosti, suha oprijemnost, odpornostne lastnosti

Viskoznost glicerola je zelo odvisna od količine vlage v njem (Gilmont, 2002). Zaradi tega je neposredno merjenje viskoznosti le-tega zelo težavno. V literaturi je možno zaslediti teoretično določeno vrednost dinamične viskoznosti glicerola $0,95 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ pri temperaturi 25°C (Gilmont, 2002). Pri merjenju viskoznosti glicerola smo dobili nekoliko nižji rezultat ($0,84 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), kar pripisujemo drugačni metodi meritve ter sprotнемu navlaževanju glicerola med izvajanjem meritve. V preglednici 32 so navedene viskoznosti utekočinjene topolovine v glicerolu ter produkta med kislino in glicerolom (premaz 1, premaz 2). Dinamična viskoznost utekočinjene topolovine ($4,93 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) (premaz 1) je 1,74 krat višja od viskoznosti produkta med kislino in glicerolom ($2,83 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) (premaz 2) ter skoraj šestkrat višja od samega glicerola. Višjo viskoznost utekočinjenega lesa pripisujemo vplivu deleža razgrajenih lesnih komponent, kar so ugotovili tudi Kurimoto in sodelavci (2000). Omenjeni avtorji ugotavljajo, da se viskoznost utekočinjenih lesov povišuje s poviševanjem vsebnosti lesa. Kurimoto in sodelavci (2001) so z rotacijskim viskozimetrom Brookfield izmerili viskoznost utekočinjenih lesov, pripravljenih v sistemu topil PEG 400 in glicerol 90/10. Masno razmerje med lesom in sistemom topil je bilo 1:3, izmerjene viskoznosti različnih utekočinjenih lesov so bile od $1,37$ do $2,31 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ v povprečju $1,84 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Izmerjeni vrednosti pH premazov 1 in 2 sta bili v obeh primerih izredno nizki ($0,56$ in $0,11$). Ugotovili smo tudi, da vrednost pH premaza izjemno vpliva na čas utrjevanja. Kadar smo vrednost pH premazov premaknili z vodno raztopino NaOH v manj kislo ali nevtralno območje, nismo uspeli doseči utrditve premaza. To področje bi bilo treba v nadaljnjih raziskavah podrobnejše raziskati. Tako lahko sklepamo, da je za utrditev obeh premazov potreben zelo nizek pH. Tudi deleža nehlapnih snovi premazov 1 in 2 se bistveno ne razlikujeta glede na pogoje določevanja (160°C , 60 min ter 130°C , 24 ur). Prvotno smo predvidevali, da bo suha snov premaza 1, kjer je bila vključena komponenta topolovine, višja, vendar razlik s premazom 2 nismo zaznali, česar ne znamo pojasniti.

Preglednica 32: Vsebnost nehlapnih snovi (NV), vrednosti pH premazov in vrednosti dinamične viskoznosti (η).

Table 32: Non volatile matters (NV), pH and dynamic viscosities (η) of coatings.

| Premaz | NV (%) | | pH | η (Pa·s) |
|-----------------------|--------------------|-------------------|------|---------------|
| | 160 °C (60 min) | 130 °C (24 ur) | | |
| 1 | 66 | 87 | 0,56 | 4,93 |
| 2 | 66 | 88 | 0,11 | 2,83 |
| 105 °C (24 ur) | | | | |
| 3 | 61 | | 7,60 | - |
| Glicerol | - | | 7 | 0,84 |

Kontaktni koti vode na površinskih sistemih pred in po UPS ter izmerjene debeline filmov so prikazane v preglednici 33. Razvidno je, da ima površina površinskih sistemov 2-G, 3-G in 1-GK normalno hidrofilne lastnosti. Hidrofilne lastnosti teh površin pripisujemo le delni zamrežitvi premazov. Predvidevamo, da bi bila površina teh sistemov v primeru popolnoma zamreženih premazov verjetno hidrofobna. Sistemi 2-T in 2-T1 pa imajo normalno hidrofobno površino (Henze, 2007). Zaradi popolne degradacije površine, površinskim sistemom 2-G, 3-G in 1-GK kontaktnih kotov po UPS nismo uspeli izmeriti. Kontaktni koti po UPS pri sistemih 2-T in 2-T1 se niso bistveno spremenili. Tudi predhodno sušenje podlage ni imelo vpliva na kontaktne kote na teh površinskih sistemih.

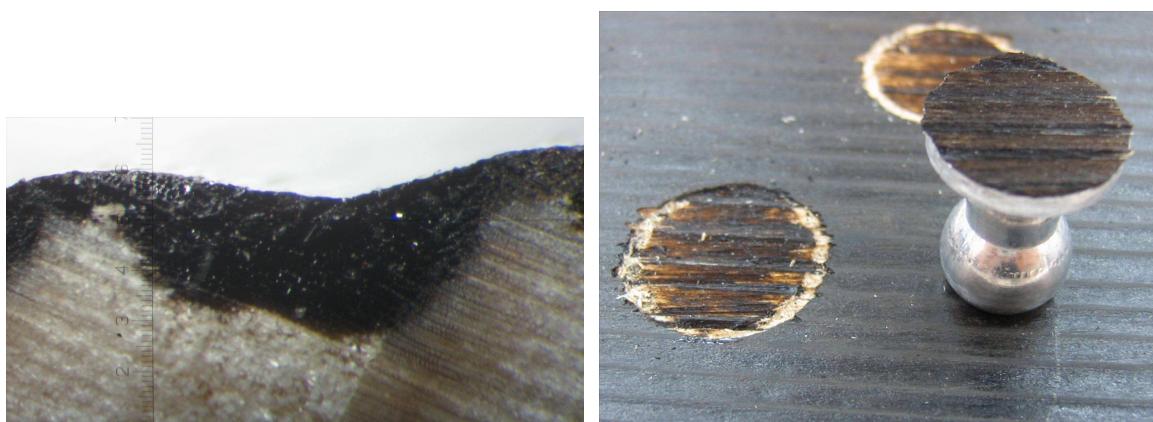
Preglednica 33: Kontaktni kot vode na površinskih sistemih, debelina suhega filma ter vrednosti suhe oprijemnosti premazov na sistemih 2-G, 3-G, 1-GK, 2-T, 2-T1.

Table 33: Average values of contact angle of water, dry coating thicknesses and dry adhesion of coating systems 2-G, 3-G, 1-GK, 2-T, 2-T1.

| Površinski sistem | PRED UPS | PO UPS | Debelina suhega filma (μm) | Povprečne vrednosti suhe oprijemnosti (MPa) |
|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|---|
| | θ (°) | θ (°) | | |
| 2-G | 77,1 | - | 90 | 2,34 |
| 3-G | 74,9 | - | 120 | 2,33 |
| 1-GK | 71,9 | - | Ni filma | 1,89 |
| 2-T | 84,9 | 82,8 | 80 | 3,74 |
| 2-T1 | 84,6 | 82,3 | 85 | 3,94 |

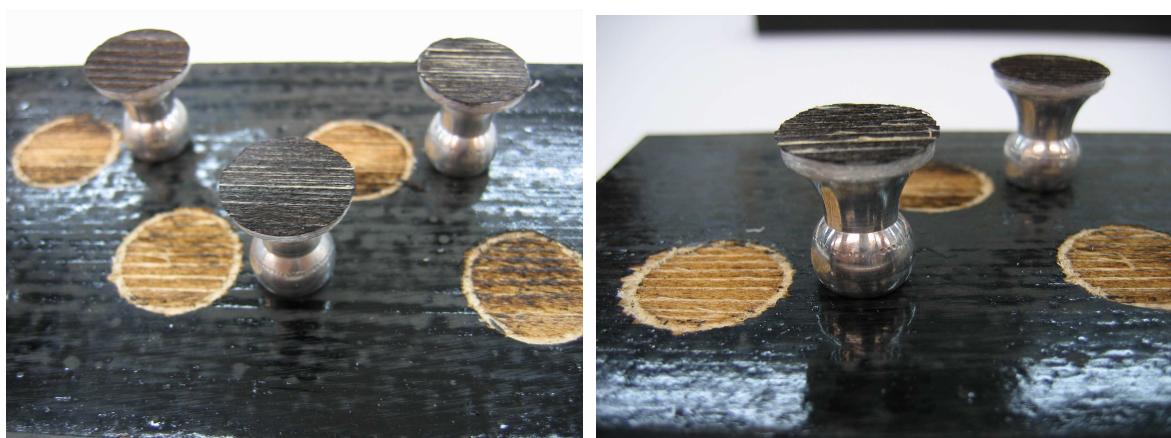
Pri merjenju debelin suhega filma smo tudi opazili, da sta premaza 1 in 2 v primerjavi s premazom 3 globlje penetrirala v rani lesa. Globljo penetracijo teh premazov pripisujemo začetnemu zmanjšanju viskoznosti le-teh med postopkom utrjevanja pri visoki temperaturi (130 °C). Povprečna debelina suhega filma pri sistemu 2-G je znašala 90 μm, pri sistemu 3-G pa 120 μm. Opazili smo tudi, da v primeru premaza 2 (površinski sistem 1-GK) nismo

uspeli tvoriti filma na podlagi, ampak je premaz penetriral v les in povzročil utekočinjanje - razgradnjo lesa v območju penetracije. Posledica te razgradnje so nizke povprečne vrednosti suhe oprijemnosti (preglednica 33 in slika 85), kjer je bil lom adhezijske narave. Višje povprečne vrednosti suhe oprijemnosti (2,34 in 2,33 MPa) smo dobili pri sistemu 2-G in 3-G, kjer je bil lom tudi adhezijske narave (slika 86). Vendar so bile vrednosti v primerjavi z vrednostmi sistemov 2-T in 2-T1 veliko nižje. Nižje vrednosti oprijema pripisujemo razgradnji lesa v območju penetracije premaza 1. Predvidevamo, da bi bile vrednosti oprijema v primeru popolnoma zamreženih premazov še nižje zaradi potrebnega daljšega časa sušenja.



Slika 85: Utrjen premaz 2 v prečnem prerezu ter adhezijski lom.

Figure 85: Cross sections of cured coating 2 (right) and their adhesion failure (left).



Slika 86: Adhezijski lom premaza 1 v dveh (levo) in treh nanosih (desno).

Figure 86: Adhesion failure of coating 1 (left: two applications; right: three applications).

Pri površinskih sistemih 2-T in 2-T1 (3,74 in 3,94 MPa), smo izmerili najvišje vrednosti suhe oprijemnosti ter primerljivi debelini suhega filma (80 µm in 85 µm) v primerjavi z debelino filma sistema 2-G (90 µm). Sušenje podlage pri sistemu 2-T1 ni imelo negativnega učinka na vrednosti suhe oprijemnosti, dosegli smo celo nekoliko višje vrednosti. Lom pri obeh sistemih je bil mešanica kohezijske in adhezijske narave (slika 87).



Slika 87: Adhezijski in kohezijski lom premaza 3 v dveh nanosih.

Figure 87: Adhesion and cohesion failure of the coating 3 in two applications.

Preglednica 34: Ocene odpornosti proti hladnim tekočinam, suhi in vlažni toploti in prožnost (DS - dnevna svetloba, TK - temna komora).

Table 34: Average assessments of resistance of the coating systems 1, 2 and 3 against various agents, wet and dry heat and flexibility (DS - day light, TK - dark chamber).

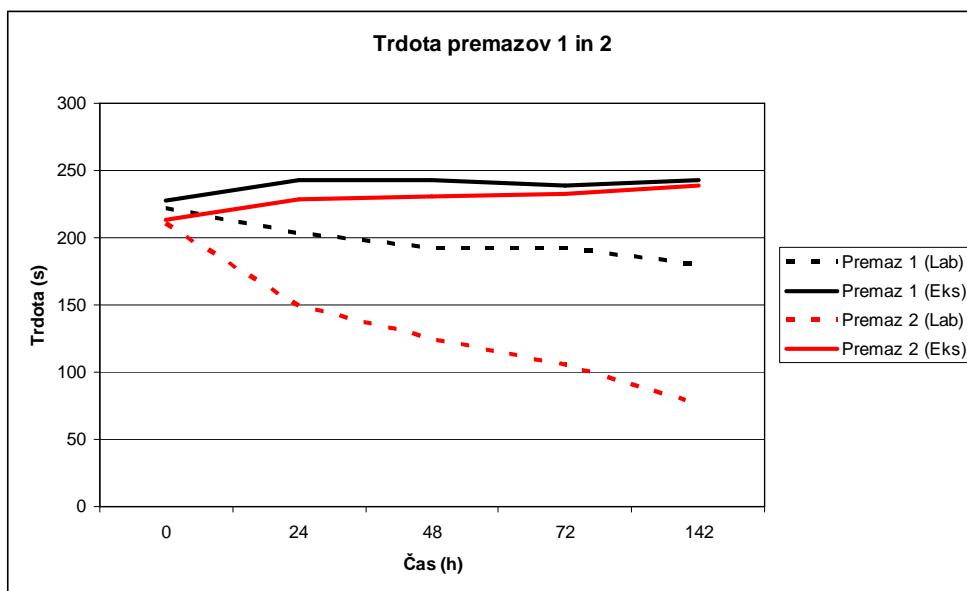
| REAGENT | ČAS DELOVA NJA | 2-G | | 3-G | | 1-GK | | 2-T | | 2-T1 | |
|---------------------|----------------------|-----|----|-----|-----|------|----|-----|-----|------|-----|
| | | DS | TK | DS | TK | DS | TK | DS | TK | DS | TK |
| DESTILIRANA VODA | 24 ur | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| OLJE | 24 ur | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| KAVA | 1 ura | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| ETANOL (48 %) | 1 ura | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ACETON | 2 min | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 4/3 | 4/3 | 4/3 | 4/3 |
| SUHA TOPLOTA | 20 min | 4 | 4 | 3 | 3/2 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| VLAŽNA TOPLOTA | 20 min | 3 | 3 | 3 | 3/2 | 3 | 3 | 2 | 3/2 | 2 | 3/2 |
| PROŽNOST | | 1.3 | | 2 | | 1.1 | | 1.1 | | 1.1 | |

Odpornosti proti hladnim tekočinam, suhi in vlažni toploti so prikazane v preglednici 34. Razvidno je, da se odpornosti proti hladnim tekočinam med sistemi 2-G, 3-G in 1-GK ne

razlikujejo. Odpornost vseh sistemov je ocenjena z najvišjo oceno 5. Nekoliko nižje ocene smo dobili pri sistemu 3-G v primerjavi s sistemom 2-G pri odpornosti proti suhi topotri. Ocene sistema 1-GK se bistveno ne razlikujejo od ocen sistema 3-G in 2-G pri odpornosti proti vlažni topotri. Nižje ocene površinskih sistemov 2-G, 3-G in 1-GK proti suhi in vlažni topotri pripisujemo le delni zamrežitvi nanosov premazov 1 in 2. Kot najbolj prožen se je izkazal sistem 1-GK, najmanj pa sistem 3-G. Razlike v prožnosti pripisujemo tudi različni debelini tvorjenega filma. Ocene sistemov 2-T in 2-T1 se med seboj ne razlikujejo, zato lahko sklepamo, da sušenje podlage pri 130 °C za 24 ur nima negativnega vpliva na preučevane lastnosti, prikazane v preglednici 34. Če primerjamo najvišje ocenjen sistem 2-G s sistemom 2-T, ugotovimo, da ima sistem 2-G višjo odpornost proti etanolu, acetonu, suhi in vlažni topotri, enako odpornost proti destilirani vodi, olju in kavi. Le prožnost je bila v primeru sistema 2-G ocenjena slabše. Iz rezultatov lahko sklepamo, da so površinski sistemi 2-G, 3-G in 1-GK primerni za obdelavo smrekove površine, ki bi se uporabljala v interieru.

4.5.6 Trdota premazov 1 in 2

Časovno spremenjanje trdote premazov 1 in 2 v odvisnosti od razmer (laboratorijski pogoji in eksikator), je prikazano na sliki 88. Trdota premazov 1 in 2, ki sta bila izpostavljena laboratorijskim razmeram, pada v odvisnosti od časa. Zaradi tega lahko sklepamo, da ima na trdoto obeh premazov zelo močan vpliv zračna vlažnost. Ker nismo uspeli doseči popolnega zamreženja s sušenjem premazov pri 130 °C v 24 urah, predvidevamo, da obstajajo še prosta reaktivna mesta v premazu, ki so nase sposobna vezati vlogo in posledica je zmanjšanje trdote premaza. V tem primeru deluje voda najverjetneje kot plastifikator. Večje zmanjšanje trdote smo opazili pri premazu 2, in zato sklepamo, da lesna komponenta (razgrajeni produkti topolovine) pri premazu 1 zavira zmanjševanje trdote. Pri premazih, ki so bili v eksikatorju, smo opazili poviševanje trdote v prvih 24 urah. To povišanje trdote pripisujemo oddajanju vode, ki jo vsebuje premaz po končani polikondenzaciji (utrjevanju). Po 24 urah se trdota teh premazov ni več bistveno spreminala.



Slika 88: Povprečne vrednosti trdote premazov 1 in 2 v odvisnosti od časa izpostavitev laboratorijskim (Lab) razmeram in razmeram v eksikatorju (Eks).

Figure 88: Time dependance on average hardness values of the coatings 1 and 2, exposed at different conditions (Lab- laboratory conditions; Eks- desiccator).

4.5.7 Odpornostne lastnosti sistemov PUR

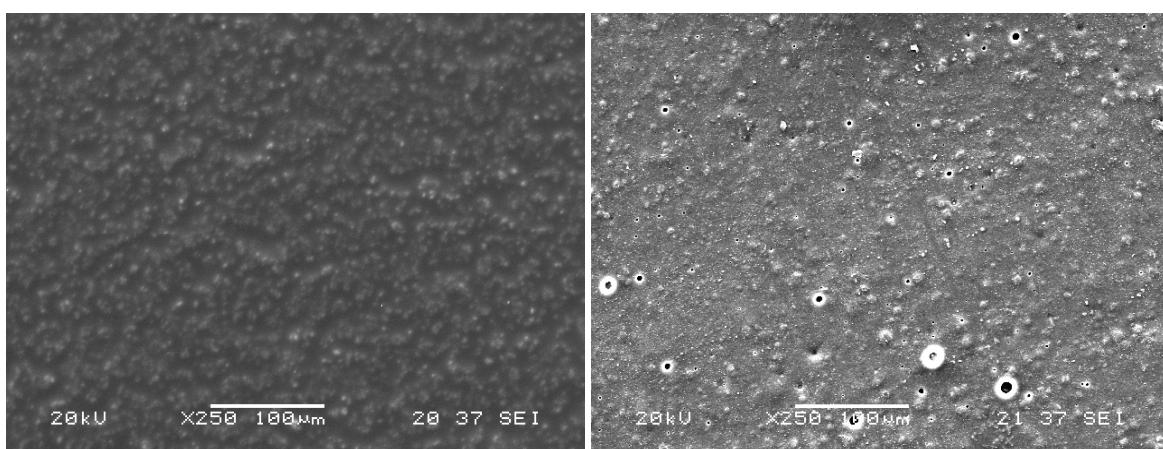
Odpornostne lastnosti sistemov 4-PUR, 5-PUR in 6 PUR proti destilirani vodi, olju, alkoholu ter vlažni toploti se med seboj bistveno ne razlikujejo (preglednica 35). Zanemarljivo boljše odpornostne rezultate proti destilirani vodi in alkoholu smo opazili pri sistemu 4-PUR in sicer pri opazovanju pri dnevni svetlobi. Sistem 4-PUR pa je v primerjavi s sistemom 5-PUR izkazoval precej boljšo odpornost proti acettonu in suhi toploti, pri opazovanju pri dnevni svetlobi. Če primerjamo sistem 4-PUR in 5-PUR s sistemom 6-PUR, kot z referenco (komercialni premaz), ugotovimo, da ima sistem 4-PUR boljše odpornostne lastnosti proti acettonu, enako odpornost proti olju in suhi toploti, ostale odpornostne lastnosti pa so slabše. Vsi sistemi so bili ocenjeni z najvišjo oceno glede prožnosti (1), kar pomeni, da se je na dolžini vsaj 30 mm odrezal kompakten strugelj (zelo prožen lak). Izmerjen sijaj pri sistemih 4-PUR (5,3) in 5-PUR (10,0) kaže, da med njima obstajajo razlike, ki bi lahko bile tudi vzrok za že opisane opažene razlike v odpornostnih lastnostih.

Preglednica 35: Ocene odpornosti poliuretanskih površinskih sistemov proti hladnim tekočinam, suhi in vlažni topoti, sijaj in prožnost.

Table 35: Average assessments of resistance of the coating systems 4-PUR, 5-PUR and 6-PUR against various agents, wet and dry heat, their gloss and flexibility.

| REAGENT | ČAS DELOVANJA | 4-PUR | | 5-PUR | | 6-PUR | |
|------------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | Dnevna svetloba / temna komora |
| DESTILIRANA VODA | 24 ur | 2/3 | 2 | 2 | 2 | 5 | 5 |
| OLJE | 24 ur | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| KAVA | 1 ura | 3 | 3 | 3 | 3 | 5 | 5 |
| ALKOHOL (48 %) | 1 ura | 3/4 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ACETON | 2 min | 5/4 | 5/4 | 4/3 | 4/3 | 3/4 | 3 |
| SUHA TOPOTA | 20 min | 5 | 5 | 3 | 3 | 5 | 5 |
| VLAŽNA TOPOTA | 20 min | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 |
| SIJAJ (/) | | 5,3 | | 10,0 | | / | |
| PROŽNOST | | 1.1 | | 1.1 | | 1.1 | |

Posnetka SEM površine sistemov 4-PUR in 6-PUR pri 250-kratni povečavi sta prikazana na sliki 89. Razvidno je, da sta površini obeh utrjenih sistemov precej podobni. Na obeh površinah opazimo drobne luknjice-kraterje. Tako površino lahko pripisujemo intenzivni reakciji med obema komponentama med procesom utrjevanja ter posledično nastajanju plinov, ki so se pri obeh sistemih najverjetneje ujeli v film in tako povzročili nastanek mehurčkov. To vidimo kot reliefno površino. Treba je omeniti tudi vpliv aluminijaste folije. Najverjetneje bi bilo zaradi penetracije tekočih premazov v leseno podlago ujetih mehurčkov v filmih na realni podlagi – lesu precej manj.



Slika 89: SEM-posnetek površine sistemov 4-PUR (levo) in 6-PUR (desno) pri 250-kratni povečavi.

Figure 89: SEM-surface micrographs of the systems 4-PUR (left) and 6-PUR (right).

5 SKLEPI

- Z merjenjem izkoristka utekočinjenja oz. deleža utekočinjene topolovine (DUL) pri temperaturi utekočinjenja $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ v tankostenskih epruvetah smo dokazali, da na DUL vpliva razmerje med DEG in biomaso. Preučevano biomaso je možno utekočiniti z zadovoljivo visoko vrednostjo DUL le, kadar je razmerje med biomaso in DEG 1:3, 1:4 in 1:5.
- Z merjenjem DUL pri razmerju med topolovino in DEG (1:5) v tankostenskih epruvetah smo ugotovili zelo velik vpliv temperature in časa trajanja reakcije na izkoristek utekočinjenja. Iz dobljenih rezultatov smo izbrali optimalen čas reakcije, ki je znašal 95 min in temperaturo reakcije $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri teh reakcijskih razmerah je možno utekočiniti topolovino s 97 % izkoristkom. Dodatno smo potrdili optimalen čas reakcije z merjenjem izgube mase produkta v odvisnosti od časa reakcije.
- Optimirali smo utekočinjanje topolovine z DEG v večji (1000 mL) reaktorski posodi pri konstantni temperaturi $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ in razmerju les:DEG = 1:5. V tem primeru smo merili DUL in deleže utekočinjenega odvzetega produkta – alikvota (DUP) z namenom določiti optimalen čas trajanja reakcije topolovine, ki je znašal 95 min. Ugotovili smo 3 % nižje povprečne vrednosti DUL v primerjavi z utekočinjenjem v tankostenskih epruvetah.
- Ugotovili smo, da v DEG utekočinjena topolovina, pripravljena v tankostenskih epruvetah, pri optimalnih razmerah (les:DEG = 1:5, čas = 95 min, $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$), vsebuje v povprečju 62 % nezreagiranega DEG.
- Pri določanju hidroksilnih števil smo ugotovili, da ima utekočinjen les z DEG hidroksilno število 561 mg KOH/g. Ko smo iz utekočinjenega produkta odpareli večino nezreagiranega DEG, se je hidroksilno število znižalo na 336 mg KOH/g. Izračunani prispevek DEG je v tem primeru znašal 225 mg KOH/g, torej 40 % vseh razpoložljivih hidroksilnih skupin v utekočinjenem lesu z DEG. Pristop odstranjevanja nezreagiranega DEG od utekočinjenega lesa in uporaba utekočinjenega lesa brez večine nezreagiranega DEG za morebitno sintezo novih polimerov predstavlja novost v svetovnem merilu.
- Določili smo minimalno teoretično razmerje med lesom in DEG, ki je potrebno za uspešno utekočinjanje topolovine. Le to je znašalo 1:1,08. Ker predvidevamo, da nam z metodo vakuumsko destilacije ni uspelo ločiti vsega DEG od utekočinjenega produkta, je to razmerje verjetno še nižje.

- V odparjem DEG, ki smo ga dobili z odparjevanjem iz utekočinjenega lesa z DEG, smo s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) po metodi eksternih standardov določili prisotnost levulinske kisline ter njeno koncentracijo (12 %, m/m).
- Odkrili smo, da utekočinen les brez DEG samozamreži po izpostavitvi ustreznim pogojem (130 °C, 24 h). Novo nastali zamreženi film je najverjetneje polimerna mreža tipa eter/ester.
- Ugotovili smo, da samozamreženi utekočinjeni les brez DEG ni primeren kot premaz za površinsko obdelavo, zato smo iz njega pripravili dvokomponentne poliuretanske vodne premazne sisteme.
- Utekočinen les brez DEG smo uporabili kot prvo komponento (vezivo) vodnega dvokomponentnega poliuretanskega sistema. Kot drugo komponento (utrjevalec) pa smo uporabili komercialno dosegljiv utrjevalec YCM402. Nihajni spektri nastalih polimerov so vsebovali karakteristične trakove, ki so značilni za poliuretane.
- Sistema dvokomponentnih poliuretanskih sistemov iz utekočinjenega lesa brez DEG (4-PUR in 5-PUR) se po odpornostnih in nekaterih drugih lastnostih nista bistveno razlikovala, le sijaj sistema 4-PUR je bil večji. V primerjavi s komercialnim premazom (sistem 6-PUR) sta nova vodna poliuretanska premaza iz utekočinjenega lesa izkazala boljšo odpornost proti acetonu in razenju, enako odpornost proti olju in suhi topoti (sistem 4-PUR), ostale odpornostne lastnosti pa so bile slabše od lastnosti komercialnega sistema 6-PUR. Vsi premazni sistemi so bili zelo prožni, kar je za površinsko obdelavo lesa še posebej zaželeno. Posnetka SEM površin sistemov 4-PUR in 6-PUR sta pokazala precejšnjo podobnost. Menimo, da je opažena reliefnost obeh utrjenih površin najverjetneje posledica ujetih plinastih produktov reakcije nastanka poliuretana.
- Z določanjem vpliva razmerja med glicerolom in topolovino pri temperaturi reakcije 180 °C na izkoristek utekočinjenega produkta (DUP) smo optimirali utekočinjanje topolovine z glicerolom v reaktorski posodi. Ugotovili smo, da je v reaktorski posodi možno utekočiniti topolovino, če je razmerje med glicerolom in topolovino višje od 1: 2. Najprimernejša temperatura reakcije v tem primeru je 180 °C, saj smo pri teh razmerah dosegli v povprečju 87 % izkoristek (DUL).
- Pri utekočinjanju topolovine v glicerolu smo opazili v povprečju 8 % nižje vrednosti izkoristkov utekočinjenja od izkoristkov pri utekočinjanju DUL topolovine z DEG v reaktorski posodi.

- Optimirali smo tudi utekočinjanje smrekovine, celulignina, celuloze in slame z glicerolom. Ugotovili smo, da je s tem postopkom možno utekočiniti, z dokaj visokim izkoristkom utekočinjenega produkta (nad 85 %), vso našteto biomaso v času 45 min.
- Odkrili smo, da ima izpostavitev tekoče biomase in produkta reakcije med kislino in glicerolom pri 130 °C za 24 ur za posledico delno samozamreženje produktov.
- FT-IR spektri utrjenega produkta, nastalega z reakcijo med glicerolom in H₂SO₄ pri 130 °C za 24 ur nakazujejo na nastanek alifatskega polieter ketona (APEK).
- Bistvenih razlik med spektri FT-IR tekoče utekočinjene topolovine in nihajnimi spektri FT-IR tekočega produkta, nastalega z reakcijo med glicerolom in H₂SO₄, nismo opazili. Na podlagi spektrov FT-IR utrjene topolovine, utekočinjene v glicerolu, sklepamo, da je nastali zamreženi polimer najverjetneje mreža/matrica polieter ketonov z določenim deležem aromatskih spojin. Samozamrežena topolovina v glicerolu se od utrjenega produkta reakcije med glicerolom in H₂SO₄ razlikuje prav po prisotnosti aromatskih spojin.
- Primerjali smo nihajne spektre FT-IR ostale utekočinjene tekoče in utrjene biomase (celuloza, slama, smrekovina, celulignin) in jo primerjali z APEK, vendar razlik nismo opazili. Primerjave smo izvedli tudi med nihajnimi spektri tekoče in utrjene biomase, vendar razlik prav tako nismo zasledili. Spektri utrjene utekočinjene biomase so identični spektrom utrjenega produkta reakcije med glicerolom in H₂SO₄ (APEK), tekoče pa spektrom tekočega produkta reakcije glicerol - H₂SO₄ (APK).
- S plinskim kromatografom s sklopljenim masnim spektrometrom smo ugotavljali sestavo destilatov, ki so nastajali med reakcijo utekočinjanja. V destilatih, ki so nastajali pri reakcijah utekočinjenja topolovine z DEG ter utekočinjenja ostale preučevane biomase z glicerolom, smo med drugim detektirali tudi furfural, ki se lahko uporabi kot izhodna spojina za sintezo najrazličnejših spojin.
- Krivulji visokotlačne diferenčne dinamične kalorimetrije (HP DCS) termično obdelanega vzorca (130 °C, 24 ur) v glicerolu utekočinjene topolovine in produkta reakcije med kislino in glicerolom še vedno vsebujeta eksotermni vrh, kar je posledica reakcije zamreženja. Ta signal je tudi dokaz, da s toplotno obdelavo (130 °C, 24 ur) dosežemo samo delno utrditev obeh vzorcev (premaza 1 in 2).
- Z algoritmom “Model free kinetics“ smo dokazali, da z utrjevanjem utekočinjene topolovine v glicerolu (130 °C, 24 ur) (premaz 1) dosežemo le 65 % stopnjo zamreženja. Ko smo čas utrjevanja podaljšali na 48 ur, se je stopnja zamreženja zvišala na 83 %. V primeru 72-urnega utrjevanja pa je bila le-ta 91 %. Dodatno smo z izračunom določili še

čas utrjevanja, pri katerem bi dosegli 98 % stopnjo zamreženja ali popolno zamreženje. Le-ta bi znašal 7 dni.

- Iz termogravimetričnih meritev produkta reakcije med kislino in glicerolom (premaz 2) sklepamo, da je v tem primeru stopnja zamreženja najverjetneje nekoliko višja, kar se kaže v manjši izgubi mase po toplotni obdelavi vzorcev na 130 °C, v primerjavi z utekočinjeno topolovino. To problematiko bi bilo treba v prihodnosti podrobnejše raziskati, tudi z uporabo drugih eksperimentalnih metod.
- Ugotovili smo, da vrednost pH premazov iz utekočinjenega lesa močno vpliva na čas utrjevanja. Če je bila vrednost pH premazov v manj kislem ali nevtralnem območju, nismo uspeli doseči njihove utrditve pri 130 °C (24 ur).
- Ugotovili smo, da ima izpostavitev površinskih sistemov 2-G, 3-G in 1-GK umetno pospešenemu staranju za posledico popolno degradacijo pripravljenih premazov. Iz dobljenih rezultatov sklepamo, da utekočinjena topolovina v glicerolu (premaz 1) in produkt 90 minutne reakcije glicerola s H₂SO₄ (premaz 2), s katerima smo tvorili površinske sisteme 2-G, 3-G in 1-GK, nista primerna za površinsko obdelavo smrekovine oz. lesa, ki je izpostavljen atmosferskim razmeram, kjer obstaja verjetnost padavin. Degradacija površinskih sistemov 2-G, 3-G in 1-GK ter izguba sijaja in spremembe barve so posledica le delne utrditve premazov. Predvidevamo, da bi bile odpornostne lastnosti površinskih sistemov v primeru njihove popolne utrditve verjetno boljše.
- Ugotovili smo, da ni bistvenih sprememb v barvi in sijaju pred in po UPS komercialnih površinskih sistemov 2-T, 2-T1. Tako lahko sklepamo, da sušenje substrata nima vpliva na barvne karakteristike nanesenega komercialnega premaza, izpostavljenega UPS. Sistemi 2-T in 2-T1 imajo normalno – običajno hidrofobno površino. Kontaktni koti vode po UPS pri teh sistemih se niso bistveno spremenili. Tudi predhodno sušenje podlage ni imelo negativnega vpliva na kontaktne kote in ostale preučevane karakteristike.
- Pri odpornosti proti hladnim tekočinam smo ugotovili, da se le-te med sistemi 2-G, 3-G in 1-GK med seboj ne razlikujejo. Vsi sistemi so bili ocenjeni z najvišjo oceno 5. Nižje ocene smo ugotovili pri sistemu 3-G v primerjavi s sistemom 2-G pri odpornosti proti suhi toploti. Ocene sistema 1-GK pa se bistveno ne razlikujejo od ocen sistemov 3-G in 2-G pri odpornosti proti vlažni toploti. Nižje ocene odpornosti površinskih sistemov 2-G, 3-G in 1-GK proti suhi in vlažni toploti pripisujemo le delni zamrežitvi premazov 1 in 2. Kot najbolj prožen se je izkazal sistem 1-GK, najmanj pa sistem 3-G. Če primerjamo najvišje ocenjen sistem 2-G s sistemom 2-T (komercialni premaz), ugotovimo, da ima sistem 2-G višjo odpornost proti alkoholu, acetonu, suhi in vlažni toploti, enako odpornost proti destilirani vodi, olju in kavi. Le prožnost je bila v primeru sistema 2-G ocenjena slabše.

- Ocene odpornosti proti hladnim tekočinam, suhi in vlažni toploti in prožnost pri površinskih sistemih 2-T in 2-T1 se med seboj ne razlikujejo, zato lahko sklepamo, da sušenje podlage pri 130 °C za 24 ur nima negativnega vpliva na preučevane lastnosti. Če primerjamo najvišje ocenjen sistem 2-G s sistemom 2-T, ugotovimo, da ima sistem 2-G višjo odpornost proti alkoholu, acetonu, suhi in vlažni toploti, enako odpornost proti destilirani vodi, olju in kavi. Le prožnost je bila ocenjena slabše v primeru sistema 2-G.
- Z merjenjem trdote premazov 1 in 2 se je izkazalo, da med izpostavljenostjo laboratorijskim pogojem njihova trdota s časom pada. Zaradi tega lahko sklepamo, da ima na trdoto premaza zelo močan vpliv vlaga, ki je prisotna v zraku. Padanje trdote premazov 1 in 2 oz. vpliv vlage na trdoto pripisujemo le delni oz. nepopolni zamrežitvi le-teh.
- Kot je razvidno iz sklepov, smo potrdili vse navedene hipoteze v uvodu in njihov okvir zaradi obsežnosti raziskav in posledično novih dognanj krepko presegli. Naše raziskave dokazujejo izjemen potencial uporabe utekočinjene biomase kot možnega substituta naftnih derivatov in zato predstavljajo trdne temelje za nadaljnje raziskovanje.

6 POVZETEK

V disertaciji podajamo rezultate raziskav utekočinjanja topolovine, smrekovine, celulignina, celuloze in slame. Za utekočinjanje biomase smo kot topilo za solvolizo najprej uporabili dietilen glikol (DEG) in kasneje glicerol. Slednji je stranski produkt pri proizvodnji biodizla, kar pomeni, da je, tako kot zgoraj navedene vrste biomase, pridobljen iz obnovljivih virov. Razvili in optimirali smo dva postopka utekočinjanja biomase. Prvi postopek utekočinjanja poteka v tankostenskih epruvetah, drugi pa v večji reaktorski posodi (1000 mL). Prvi postopek utekočinjanja smo optimirali z merjenjem izkoristka utekočinjanja (DUL). Določili smo optimalni čas, temperaturo reakcije in razmerje med DEG in topolovino ob prisotnosti katalizatorja žveplove kisline (3 % glede na maso DEG). Ugotovili smo, da je optimalna temperatura reakcije 150 °C, čas trajanja 90 min ter razmerje med topolovino in DEG 1:5. V drugem postopku smo optimalni čas reakcije ocenjevali s sprotnim izračunavanjem deleža utekočinjenega produkta (DUP) v odvisnosti od časa trajanja reakcije. Ugotovili smo, da je optimalni čas trajanja reakcije 95 min, temperatura reakcije 180 °C ter razmerje med topolovino in DEG 1:5. Dokazali smo, da je produkt med topolovino in DEG, ki je v literaturi imenovan utekočinjen les, zmes, sestavljena iz nezreagiranega DEG in pravega produkta reakcije, utekočinjenega lesa brez prebitnega DEG. Določili smo teoretično minimalno masno razmerje med lesom in DEG v pravem produktu reakcije. To razmerje znaša 1:1,08. Predvidevamo tudi, da nam z metodo vakuumsko destilacije ni uspelo odstraniti vsega DEG iz zmesi z DEG utekočinjenega lesa, zato je lahko to razmerje še nižje. Odparjeni DEG je možno ponovno uporabiti za reakcije utekočinjanja lesa, kar prispeva k ekonomičnosti reakcije utekočinjanja. Z določevanjem hidroksilnih števil smo dokazali, da predstavlja nezreagiran DEG najmanj 40 % vseh razpoložljivih hidroksilnih skupin v utekočinjenem lesu z DEG. Z uporabo utekočinjenega lesa brez nezreagiranega DEG lahko občutno znižamo porabo druge komponente pri pripravi dvokomponentnih sistemov ali sintezi zamreženih polimerov. V odparjenem DEG smo s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HP-LC) dokazali prisotnost levulinske kisline (12 %). Levulinsko kislino lahko uporabimo za sintezo najrazličnejših kemikalij in tako predstavlja odlično temeljno surovino pridobljeno iz lesa - obnovljivega vira. Z GC-MS smo določali tudi sestavo hlapnih produktov, ki so nastajali med reakcijami utekočinjanja različnih tipov biomase z DEG in glicerolom. Dokazali smo prisotnost furfurala, dioksana in DEG. Furfural lahko uporabimo za nadaljnjo sintezo novih spojin. Koncentracije in tudi možnosti separacije furfurala nismo ugotovljali, bi pa to bilo treba storiti v nadaljnjih raziskavah.

S spektroskopijo FT-IR smo odkrili, da ima izpostavitev utekočinjenega lesa brez DEG za 24 ur temperaturi 130 °C za posledico samozamreženje produkta. Novo nastali biopolimer je najverjetneje mreža polieter/ester. Odkritje sposobnosti samozamreževanja utekočinjenega lesa brez DEG predstavlja pomembno novost, saj bi lahko s tem produktom samostojno pripravili biopolimerna lepila ali premaze. Po do sedaj znanih literaturnih podatkih so utekočinjeni les vedno uporabljali le kot eno od komponent za pripravo

večkomponentnih sistemov (poliuretani, poliepoksiidi, poliestri). Zato smo novo nastali biopolimer poskušali uporabiti kot premaz za površinsko zaščito lesa, vendar so rezultati pokazali, da kot samostojni premaz ni primeren. Potrebne bi bile nadaljnje raziskave, s katerimi bi omogočili uspešnejšo tovrstno aplikacijo. V vzporednem poskusu pa smo na osnovi novo nastalega biopolimera izdelali dvokomponentni poliuretanski premaz na vodni osnovi. Rezultati so pokazali, da ima tako pripravljen premaz odlične odpornostne in ostale lastnosti, vendar bi bilo kljub temu treba premazno formulacijo še izboljšati, predvsem v smislu zmanjšanja količine dodanega izocianata. Preizkusiti bi bilo treba tudi ostale katalizatorje, ki se uporablajo v vodnih poliuretanskih sistemih za pospešitev reakcije zamreženja pri nižjih temperaturah. Ker smo vzporedno opravljali tudi raziskave utekočinjanja biomase z glicerolom, in ker so bili poskusi tvorbe samozamreženega filma iz produktov z glicerolom neprimerno uspešnejši, smo vse nadaljnje raziskave osredotočili v to smer. Najprej smo optimirali utekočinjanje topolovine, smrekovine, celulignina, celuloze in slame z reakcijskim topilom glicerolom ob dodatku žveplove kisline (3 % glede na maso glicerola). Vse optimizacije utekočinjanja z glicerolom smo opravljali v reaktorski posodi. Ugotavliali smo vpliv razmerja med topolovino in glicerolom na DUP ter vpliv temperature na (DUP) ob konstantnem razmerju med topolovino in glicerolom. Ugotovili smo, da je optimalno masno razmerje med biomaso in glicerolom 1:3, optimalna temperatura reakcije 180 °C in čas trajanja reakcije 90 min.

Z metodo nihajne (FT-IR) spektroskopije smo dokazali sposobnost utekočinjene biomase za samozamreževanje, če smo jo za 24 ur sušili pri temperaturi 130 °C. Ker se spektri FT-IR različnih tipov utekočinjene biomase niso razlikovali, smo vse nadaljnje raziskave usmerili v primerjave različnih lastnosti med utekočinjeno topolovino in produktom reakcije med kislino in glicerolom brez lesa. Ugotovili smo, da je delno zamrežena utekočinjena topolovina najverjetneje mreža polieter ketonov z določenim deležem aromatskih spojin. Zanimivo odkritje je tudi možnost uporabe produkta med glicerolom in kislino (APK) za površinsko obdelavo. Ugotovili smo, da je nov delno zamreženi produkt najverjetneje alifatski polieter keton (APEK). Iz v glicerolu utekočinjene topolovine (premaz 1) in APK (premaz 2) smo tvorili površinske sisteme in preizkušali njihovo odpornost proti umetno pospešenemu staranju (UPS) z merjenjem barve in sijaja pred in po UPS. Ugotavliali smo tudi lastnosti kot so: kontaktni koti vode na površinah pripravljenih sistemov, deleže nehlapnih snovi, vrednosti pH, suho oprijemnost in odpornostne lastnosti teh sistemov. Dobljene rezultate smo primerjali s površinskimi sistemi na osnovi komercialnega premaza. Ugotovili smo, da ima izpostavitev površinskih sistemov s premazi 1 in 2 UPS za posledico njihovo popolno degradacijo. Zato sklepamo, da premaza 1 in 2 nista primerna za površinsko obdelavo lesa, ki je v eksterieru. Izmerili smo tudi nižje vrednosti suhe oprijemnosti ter nižjo prožnost takih premaznih sistemov v primerjavi s temi lastnostmi komercialnega premaza. Ostale ocene odpornosti proti hladnim tekočinam ter suhi in vlažni toploti so bile v primerjavi s komercialnim sistemom višje. Uporabnost teh premazov vidimo v površinski obdelavi lesenih izdelkov, ki bi se lahko uporabljali v interieru.

Temperaturno območje reakcije zamreževanja utekočinjene topolovine v glicerolu in produkta med glicerolom in kislino smo določili z visokotlačno diferenčno dinamično kalorimetrijo (HP DSC). Zamreževanje za oba vzorca poteka od okoli 110 °C do 250 °C. Tej reakciji sledi premreževanje od 250 °C do 320 °C. S HP DSC in termogravimetrijo smo preučevali tudi predhodno toplotno obdelane vzorce 24 ur, 48 ur in 72 ur (130 ur). Na HP-DSC krivuljah v temperaturnem območju zamreževanja je bil še vedno prisoten eksotermni signal, kar pomeni, da smo z opisanimi načini toplotne obdelave vzorec samo delno zamrežili. Zato smo poskušali določiti stopnjo zamreženja utekočinjene topolovine z algoritmom "Model free kinetics" in z izračunavanjem kvocienta izgube mase toplotno obdelanega vzorca produkta med glicerolom in kislino (24 ur, 130 °C) ter izgube mase termično neobdelanega istega vzorca. Ugotovili smo, da z utrjevanjem utekočinjene topolovine (130 °C, 24 ur) dosežemo le 65 % stopnjo zamreženja, v primeru APEK pa je ta stopnja nekoliko višja in znaša 69,5 %.

Možnost raziskav za določitev stopnje zamreženja z algoritmom »Model free kinetics« smo imeli šele po koncu že opravljenih vseh ostalih raziskav. Zaradi tega ugotavljamo, da je degradacija površinskih sistemov, tvorjenih s premazi 1 in 2, posledica le delne in nepopolne utrditve le-teh. Predvidevamo, da bi bile stopnje degradacije ter izguba sijaja in barve v primeru popolne utrditve premazov 1 in 2 najverjetneje zelo zmanjšane. Zato bi bilo to področje v prihodnosti treba nujno podrobnejše raziskati.

7 SUMMARY

Thesis discusses liquefaction of poplar and spruce wood, cellulignin, cellulose and straw. The biomass liquefaction solvents, used for solvolysis, were firstly diethylene glycol (DEG) and later glycerol. The latter is a by-product of biodiesel production, which means that it is, like the above mentioned types of biomass, produced from renewable resources. We developed and optimized two biomass liquefaction processes. The first liquefaction process was performed in thin-walled test tubes and the other one was accomplished in a larger reactor vessel (1000 mL). The first liquefaction process was optimized by measuring the efficiency of liquefaction (DUL). We determined the optimum time and temperature of the reaction and the ratio between DEG and poplar wood with the sulphuric acid addition (3 % by weight of DEG). We found out that the optimum reaction temperature was 150 °C, the reaction time 90 min, and the ratio of 1:5 between poplar wood and DEG. In the second case, we evaluated the optimal reaction time with a calculation of liquefaction yield of the test part of the product (DUP). We found out that the optimal duration of the reaction was 95 min, the temperature of the reaction 180 °C and the ratio between poplar wood and DEG 1:5. We proved that the product between poplar wood and DEG, in literature called liquefied wood, is actually composed of unreacted DEG and a true product of reaction, the socalled excess solvent free reaction product (ESFLW). We determined the theoretical minimum mass ratio between the wood and DEG. This ratio is 1:1.08. However, it is very likely that this ratio is even lower as it is assumed that some unreacted DEG still remains in the ESFLW even after DEG evaporation/distillation step. The distilled DEG can be re-used for wood liquefaction reactions, thus contributing to the economy of liquefaction. OH group contribution from DEG in the liquid mixture of liquefied wood containing DEG is 40 %. The use of liquefied wood without unreacted DEG can significantly lower the consumption of other components for preparation of two component systems or syntheses of crosslinked polymers. The presence of levulinic acid in DEG distillate was confirmed using HPLC. Its concentration in the DEG distillate was 12 %. Levulinic acid can be used for syntheses of various chemicals, and it is therefore an excellent raw material being derived from a renewable resource - wood. During biomass liquefaction reactions the volatile products were formed and analyzed with gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (GC-MS). In the volatile products we identified the presence of furfural, dioxane and DEG. Furfural can be used for further syntheses of new compounds. The concentration and the possibility of separation of furfural were not investigated, this has to be done in future studies.

Using FT-IR spectroscopy we found out that the exposure of the excess solvent free reaction product (ESFLW) for 24 hours at 130 °C resulted in crosslinking. In this way created biopolymer network is probably of a polyether and/or ester type. The discovered self-crosslinking ability of ESFLW is an important novelty, because this product can be prepared independently for biopolymer adhesives or coatings. According to literature, liquefied wood has been up to now used only as one component for preparation of

multicomponent systems (polyurethanes, polyepoxides, polyesters). Therefore, we tried to use the ESFLW as a surface coating for wood, but the results showed that it was not suitable for this kind of application. Further studies to optimise the mentioned type of application would be required. In a parallel experiment, we successfully incorporated the ESFLW into a two-component waterborne polyurethane biopolymer coating. The results show that this coating has excellent resistance and other properties, but it is nevertheless necessary to improve the coating formulation considering reduction of the amount of isocyanate added. Also other catalysts used in waterborne polyurethane systems to accelerate the curing reaction at lower temperatures should be examined. We also carried out parallel studies with liquefaction of biomass with glycerol and these studies were much more successful, regarding the formation of the self-crosslinking coating. Therefore, we focused our further research into this direction. At first, we optimized the liquefaction of poplar wood and spruce wood, cellulignin, cellulose and straw by the reaction with the glycerol solvent and with the addition of sulphuric acid (3 % by mass of glycerol). All liquefaction optimization reactions were performed in the reactor vessel. We assessed the influence of the mass ratio between poplar wood and glycerol on liquefaction yield of the test part of the product (DUP), and the influence of temperature on DUP at a constant ratio between poplar wood and glycerol. We found out that the optimum mass ratio between biomass and glycerol was 1:3, the optimum reaction temperature was 180 °C and the reaction time 90 minutes.

A Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used to prove the ability of biomass, we dried for 24 hours at a temperature of 130 °C, for selfcrosslinking. Since the FT-IR spectra of various types of liquefied biomass did not differ, we focused our investigations on comparison of various properties between the liquefied poplar wood and the reaction product from glycerol and an acid without wood. The partially crosslinked liquefied poplar wood was probably a network of polyether ketones with a certain share of aromatic compounds. An interesting finding was the possibility of the use of the glycerol and an acid reaction product (APK) for surface treatment. The new partially crosslinked product was an aliphatic polyether ketone (APEK). From the liquefied poplar wood in glycerol (coating 1) and APK (coating 2) we formed the surface systems and tested their resistance to artificial accelerated weathering (AAW) by measuring their colour and gloss before and after AAW. We also investigated other properties such as the contact angles of water on the surfaces of the prepared systems, the proportions of non volatile matters, pH, dry adhesion and resistance properties of these systems. The obtained results were compared to those of the surface systems, created with a commercial coating. We established that the exposure of the surface coating systems 1 and 2 to AAW resulted in their complete degradation. It was, therefore, concluded that the coatings 1 and 2 were not suitable for surface treatment of wood, intended for exterior applications. We also determined lower values of dry adhesion and reduced flexibility of such coating systems in comparison to the same properties of a commercial coating. The other values of resistance against cold liquids, abrasion, dry and wet heat were comparable to those of a commercial

coating system. We see the applicability of these coatings for surface treatment of wood products, could be used in the interior. We also recorded curves of a high pressure differential scanning calorimetry (HP-DSC), and those of thermogravimetric analyses (TGA) of the samples (liquefied poplar wood in glycerol, and the reaction product from glycerol and an acid (APEK)), previously thermally treated for 24 hours at 130 °C. On these curves, we observed an exothermic signal indicating that in both cases only partial crosslinking was achieved. Therefore, we wanted to determine the degree of crosslinking of liquefied poplar wood in glycerol with the algorithm "Model free kinetics" and by calculation of the quotient between the mass loss of the APEK sample thermally treated for 24 hours at 130 °C and the mass loss of the thermally untreated one. We found out that the degree of crosslinking in the case of liquefied poplar wood was only 65 % at 130 °C for 24 hours. The degree of crosslinking in the case of APEK was slightly higher (69,5 %). The investigations to determine the degree of crosslinking by the "Model free kinetics" algorithm were accessible only at the end of our previous investigations. We concluded that the previously observed degradation of the surface systems, based on the coatings 1 and 2, was due to partial crosslinking. We assumed that the level of degradation and the loss of gloss and colour would be, in the case of the fully crosslinked coatings 1 and 2, probably greatly reduced. Therefore, this area should be explored as soon as possible.

8 VIRI

- Acemioglu B., Alma M.H. 2002. Kinetics of wood phenolysis in the presence of HCl as catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 85: 1098-1103
- Ahmadzadeh A., Zakaria S., Rashid R. 2009. Liquefaction of oil palm empty fruit bunch (EFB) into phenol and characterization of phenolated EFB resin. *Industrial Crops and Products*, 30: 54-58
- Alma M.H., Baştürk M.A. 2001. Cocondensation of NaOH-catalyzed liquefied wood wastes, phenol, and formaldehyde for the production of resol-type adhesives. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40: 5036-5039
- Alma M.H., Basturk M.A. 2006. Liquefaction of grapevine cane (*Vitis vinifera L.*) waste and its application to phenol-formaldehyde type adhesive. *Industrial Crops and Products*, 24: 171-176
- Alma M., Kelley S. 2000. Thermal stability of novolak-type thermosettings made by the condensation of bark and phenol. *Polymer Degradation and Stability*, 68: 413-418
- Aparna V., Deshpande J.R., Rane L.V.J. 2009. Effect of glycerol on the optical and physical properties of sol-gel glass matrices. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 49: 268-276
- Asano T., Kobayashi M., Tomita B., Kajiyama M. 2007. Syntheses and properties of liquefied products of ozone treated wood/epoxy resins having high wood contents. *Holzforschung*, 61: 14-18
- ASTM D 4274-05. American Society for Testing Materials. Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols, ASTM (D 4274-05). 2005: 9 str.
- Bahng M., Mukarakate C., Robichaud D., Nimlos M. 2009. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. *Analytica Chimica Acta*: 651, 117-138
- Bartkowiak M., Zakrzewski R. 2004. Thermal degradation of lignins isolated from wood. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 77: 295-304
- Bock M. 2001. Polyurethanes for Coatings. Hannover, Germany, Vincentz Network: 232 str.
- Bolker N.I., Somerville N.G. 1963. Infrared spectroscopy of lignins. Part II. Lignins in unbleached pulp. *Pulp and Paper Canada*, 4: 187-193
- Bouvier J.M., Gelus M., Maugendre S. 1988. Wood Liquefaction - an Overview. *Applied Energy*, 30: 85-98
- Budija F., Petrič M. 2008. Wood coatings made from wood. 6th International woodcoatings congress. Amsterdam, 14-15. okt. 2008 (poster-neobjavljen)
- Budija F., Tavzes Č., Zupančič-Kralj L., Petrič M. 2009. Self-crosslinking and film formation ability of liquefied black poplar. *Bioresource Technology*, 100: 3316-3323

- Budija F., Bradeško D., Kričej B., Tavzes Č., Sever Škapin A., Petrič M. 2009a. Priprava in karakterizacija dvokomponentnega poliuretanskega površinskega sistema na vodni osnovi iz utekočinjenega topolovega lesa. Les, 61: 274-281
- Cerc Korošec R., Županc Mežnar L., Bukovec P. 2009. High pressure DSC of phenolformaldehyde moulding compounds. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 95: 235-240
- Demirbas A. 2000. Conversion of biomass using glycerin to liquid fuel for blending gasoline as alternative engine fuel. Energy Conversion & Management, 41: 1741-1748
- Demirbas A. 2000a. Effect of lignin content on aqueous liquefaction products of biomass. Energy Conversion & Management, 41: 1601-1607
- Demirbas A. 2001. Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. Fuel, 80: 1885-1891
- Demirbas A. 2002. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. Energy Conversion and Management, 43: 897-909
- Demirbas A. 2004. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71: 803-815
- Demirbas A., Balat M., Bozbas K. 2005. Direct and Catalytic Liquefaction of Wood Species in Aqueous Solution. Energy sources, part A: recovery, utilization, and environmental effects, 27: 271-278
- DIN 53155. Pruning von Anstrichstoffen und ähnlichen Beschichtungsstoffen - Spannprüfimg (nach Peters) von Anstrichen. Testing of paints, varnishes and similar coating materials: chip test of coatings (according to Peters). 1971: 2 str.
- Fengel D., Wegener G. 1989. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin, New York, Walter de Gruyter: 319-344
- Fogiel M. 1996. The organic chemistry problem solver: a complete solution guide to any textbook. Research and Education Association, Piscataway, New Jersey, Izdaja: 2, 1416 str.
- Furfural as industrial chemical intermediate. 2010. International Furan Chemicals (IFC).
<http://www.furan.com/ifc.html>
- Freudenberg, K., Neish, A.C. 1968. Constitution and Biosynthesis of Lignin Vol. 2, Springer-Verlag, Heidelberg
- Gai-Yun L., Te-Fu Q., Shin-Ichiro T., Atsushi I. 2004. Preparation of phenol formaldehyde resin from phenolated wood. Journal of Forestry Research, 15: 211-214
- Gilles T. 2007. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. Milhail Ionescu. Rapra Technology. UK Polymer International, 56: 820-820
- Gilmont R. 2002. Liquid viscosity correlations for flowmeter calculations. Chemical Engineering Progress, 98: 36-41
- Girisuta B., Janssen L.P.B.M., Heeres H.J. 2006. A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid. Green Chemistry, 8: 701-709

- Guan-hui G., Jin-tian H. 2008. Separation of liquefied product of *Salix psammophila* by column chromatography and structure analysis of its components. *For. Stud. China*, 10: 274-279
- Harrington K.J., Higgins H.G., Michell A.J. 1964. Infra red spectra of *Eucalyptus regnans* F. Muell. and *Pinus radiata* D. Dan. *Holzforschung*, 2: 108-113
- Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Fernando W.J.N., Kim J. 2009. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, 90: 1502-1514
- Henze I. 2007. Highlight. Research and Technology Development: 7 str.
http://www.schott.com/rd/english/download/easy-to-clean_coating_schott_clean_plus.pdf
- Heuvelsland A. J. 1988. Method for producing 1,4-dioxane. United States Patent 4764626: 5 str.
- Hon D.N.S., Shiraishi N. 2001. Wood and cellulosic chemistry. Marcel Dekker (New York): 930 str.
- Honglu X., Tiejun S. 2006. Wood liquefaction by ionic liquids. *Holzforschung*, 60: 509-512
- Horvath A.L. 2006. Solubility of Structurally Complicated Materials: I. Wood. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35: 77-92
- ISO/DIS 7724-2. Paints and varnishes – Colorimetry – Part 2: Colour measurement (Revision of ISO 7724-2:1984). 1997: 10 str.
- ISO/DIS 7724-3. Paints and varnishes – Colorimetry – Part 3: Calculation of colour differences by CIELAB (Revision of ISO/DIS 7724-3:1984). 1997: 5 str.
- Jena K.K., Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N. 2007. Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane-urea coatings. *European Polymer Journal*, 43: 1825-1837
- Juhaida M.F., Paridah M.T., Hilmi M.M., Sarani Z., Jalaluddin H., Zaki A.R.M. 2010. Liquefaction of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) core for wood laminating adhesive. *Bioresource Technology*, 101: 1355-1360
- Kashiwagi T. 2001. Fire retardant materials. Cambridge, Woodhead Publishing: 293-317
- Khabarov Y.G., Kamakina N.D., Gusakov L.V., Veshnyakov V.A. 2006. A New Spectrophotometric Method for Determination of Furfural and Pentoses. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79: 103-106
- Kishi H., Fujita A., Miyazaki H., Matsuda S. 2006. Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. *Journal of applied polymer*, 102: 2285-2292
- Kobayashi M., Asano T., Kajiyama M., Tomita B. 2004. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *Journal of Wood Science*, 50: 407-414
- Kričej B. 1974. Umetno pospešeno staranje lazurnih in impregnacijskih premazov. *Les*, 28: 179-184

- Kržan, A., Kunaver, M., Tišler, V. 2005. Wood liquefaction using dibasic organic acids and glycols. *Acta Chim. Slov.*, 52: 253-258
- Küçük M.M., Demirbas A. 1997. Biomass conversion processes. *Energy Conversion and management*, 38: 151-165
- Kunaver M., Jasiukaityte E., Tisler V. 2007. Liquefaction of lignocellulosic biomass and its potential applications. *Journal of Biotechnology*, 131: S23
- Kurimoto Y., Doi S., Tamura Y. 1999. Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung*, 53: 617-622
- Kurimoto Y., Koizumi A., Doi S., Tamura Y., Ono H. 2001a. Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood. *Biomass and Bioenergy*, 21: 381-390
- Kurimoto Y., Takeda M., Doi S., Tamura Y., Ono H. 2001b. Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood. *Bioresource Technology*, 77: 33-40
- Kurimoto Y., Takeda M., Koizumi A., Yamauchi S., Doi S., Tamura Y. 2000. Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI. *Bioresource Technology*, 74: 151-157
- Kurimoto Y., Doi S., Yamada T., Ono H. 2002. Durability of Polyurethane Films from Liquefied Woods. *Eurasian journal of forest research*, 5: 1-10
- Lalvani S.B., Rajagopal P., Akash B., Koropchak J.A., Muchmore C.B. 1993. Liquefaction of newsprint and cellulose in tetralin under moderate reaction conditions. *Fuel Processing Technology*, 35: 219-232
- Lee S.H., Ohkita T., Teramoto Y. 2005. Polyol Recovery from Biomass-Based Polyurethane Foam by Glycolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 95: 975-980
- Lee S.H., Teramoto Y., Shiraishi N. 2002a. Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam. *Journal of applied polymer science*, 84: 468-472
- Lee S.H., Teramoto Y., Shiraishi N. 2002b. Biodegradable polyurethane foam from liquefied waste paper and its thermal stability, biodegradability, and genotoxicity. *Journal of applied polymer science*, 83, 7: 1482-1489
- Lee S.H., Ohkita T. 2003. Rapid wood liquefaction by supercritical phenol[J]. *Wood Science and Technology*, 37: 29-38
- Lee W., Chen Y., 2008. Novolak PF resins prepared from phenol liquefied *Cryptomeria japonica* and used in manufacturing moldings, *Bioresource Technology*, 99: 7247-7254
- Lee W., Lin M. 2008. Preparation and application of polyurethane adhesives made from polyhydric alcohol liquefied Taiwan acacia and China fir. *Journal of Applied Polymer Science*, 109: 23-31
- LeVan S.L. 1989. Concise encyclopedia of wood & wood-based material. Elmsford, NY, Pergamon Press: 271-273

Lecture Eighteen, Carbohydrate Metabolism -- Cell Wall Polysaccharides, Fiber, Gums
<http://www.uky.edu/~dhild/biochem/11B/lect11B.html>, (10.apr.2010)

Li H., Yuan X., Zeng G., Tong J., Yan Y., Cao H., Wang L., Cheng M., Zhang J., Yang D. 2009. Liquefaction of rice straw in sub- and supercritical 1,4-dioxane-water mixture. Fuel Processing Technology, 90: 657-663

Liang C.Y., Bassett K.H., McGinnes E.A., Marchessault R.H. 1960. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. VII Thin wood sections. Tappi, 13: 1017-1024

Lin, L.Z., Yao, Y.G., Yoshioka M., Shiraishi N. 1997a. Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts. Studies on b-O-4 lignin model compound. I. Structural characterization of the reaction products. Holzforschung: 51, 316-324

Lin L.Z., Yoshioka M., Yao, Y.G., Shiraishi, N. 1997b. Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts. Studies on b-O-4 lignin model compound. II. Reaction pathway. Holzforschung: 51, 325-332

Lin L.Z., Yoshioka M., Yao Y.G., Shiraishi, N. 1997c. Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts. Studies on b-O-4 lignin model compound. III. Multicondensation. Holzforschung: 51, 333-337

Lin L.Z., Yoshioka M., Yao, Y.G., Shiraishi, N. 1997b. Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts. Studies on b-O-4 lignin model compound. II. Reaction pathway. Holzforschung: 51, 325-332

Lin L., Hse C.Y. 2005. Liquefaction of CCA-treated wood and elimination of metals from the solvent by precipitation. Holzforschung, 59: 285-288

Lin L.Z., Yao Y.G., Shiraishi N. 2001. Liquefaction mechanism of b-O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis. Part 1. Identification of the reaction products. Holzforschung, 55: 617-624

Lingens A., Windeisen E., Wegener G. 2005. Investigating the combustion behaviour of various wood species via their fire gases. Wood Sci Technol., 39: 49-61

Liptakova E., Kudela J. 1994. Analysis of the wetting process. Holzforschung, 48: 139-144

Maldas D., Shiraishi N. 1997. Liquefaction of biomass in the presence of phenol and H₂O using alkalies and salts as the catalyst. Biomass and Bioenergy, 12: 273-279

Mayo D.W., Miller F.A., Hannah R.W. 2004. Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra. New Jersey John Wiley & Sons, 567 str.

Meher L.C.D., Vidya S., Naik S.N. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10: 248-268

Meier-Westhues U. 2007. Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants. Hannover, Germany, Vincentz Network: 338 str.

Michell A.J. 1989. Second derivate FTIR spectra of woods. V: Wood and Cellulosic Chemistry. New York, Marcel Dekker Inc.: 3-395

Michell A.J., Wetson A.J., Higgins H.G. 1965. An infrared spectroscopic study of delignification of Eucalyptus regnans. Tappi, 48, 6: 520-532

- Minami E., Saka S. 2003. Comparison of the decomposition behaviors of hardwood and softwood in supercritical methanol. *Journal of Wood Science*, 49: 73-78
- Minowa T., Kondo T., Sudirjo S.T. 1998. Thermochemical liquefaction of indonesian biomass residues. *Biomass and Bioenergy*, 14: 517-524
- Mun S.P., Hassan E.B.M., Yoon T.H. 2001. Evaluation of Organic Sulfonic Acids as Catalyst during Cellulose Liquefaction Using Ethylene Carbonate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 7: 430-434
- Mun S.P., Hassan E.B., Hassan M. 2004. Liquefaction of Lignocellulosic Biomass with Dioxane/Polar Solvent Mixtures in the Presence of an Acid Catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10: 473-477
- Mun S.P., Jang J.P. 2009. Liquefaction of cellulose in the presence of phenol using p-toluene sulfonic acid as a catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15: 743-747
- Nimz H. 1974. *Angew. Int. Ed. Engl.*, 13: 313-321
- Obernberger I., Brunner T., Bärnthaler G. 2006. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. *Biomass and Bioenergy*, 30: 973-982
- Pagliaro M., Rossi M. 2008. The future of glycerol : new uses of a versatile raw material, Cambridge: Royal Society of Chemistry: 127 str.
- Pan H., Shupe T. F., Hse C. 2009. Characterization of novolac type liquefied wood/phenol/formaldehyde (LWPF) resin. *European Journal of Wood and Wood Products*, 67: 427-437
- Pogačnik N., Krajnc R. 2000. Potenciali lesne biomase uporabne v energetske namene. *Gozd. vestnik*, 58: 330-332
- Qian Y., Zuo C., Tan J., He J. 2007. Structural analysis of bio-oils from sub-and supercritical water liquefaction of woody biomass. *Energy*, 32: 196-202
- Qu Y., Wei X., Zhong C. 2003. Experimental study on the direct liquefaction of Cunninghamia lanceolata in water. *Energy*, 28: 597-606
- Rath J., Wolfingera M. G., Steinera G., Krammera G., Barontinib F., Cozzani V. 2003. Heat of wood pyrolysis. *Fuel*, 82: 81-91
- Raes J., Rohde A., Christensen J. H., Van de Peer Y., Boerjan W. 2003. Genome-Wide Characterization of the Lignification Toolbox in *Arabidopsis*. *Plant Physiology*, 133: 1051-1071
- Rezzoug S.A., Capart R. 2002. Liquefaction of wood in two successive steps: solvolysis in ethylene-glycol and catalytic hydrotreatment. *Applied Energy*, 72: 631–644
- Sarkanen K.V., Cheang H.M., Ericsson B. 1967. Species variation in lignins. I. Infrared spectra of Guaiacyl and Syringyl models. *Tappi*, 6: 572-575
- Shafizadeh F. 1984. The chemistry of solid wood. V: The chemistry of pyrolysis and combustion, Rowell R (eds.), Washington DC: American Chemical Society Washington: 489-529

- Shenyuan F., Lingfei M., Wenzhu L., Shuna C. 2006. Liquefaction of bamboo, preparation of liquefied bamboo adhesives, and properties of the adhesives. *Frontiers of Forestry in China*, 1: 219-224
- Shin H.J., Kim C., Kim S. B. 2009. Kinetic study of recycled newspaper liquefaction in polyol solvent. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 14: 349-353
- SIST EN 12720:1997 - Pohištvo - Ugotavljanje odpornosti površine proti hladnim tekočinam - Furniture - Assessment of surface resistance to cold liquids (ISO 4211:1979 modified). 1997: 13 str.
- SIST EN 12721. Pohištvo - Ugotavljanje odpornosti površine proti vlažni toploti. 1997: 11 str.
- SIST EN 12722. Ugotavljanje odpornosti površine proti suhi toploti. 1997: 12 str.
- SIST EN ISO 1522. Barve in laki – Preskus trdote z dušenjem nihanja (ISO 1522:2006) – Paints and varnishes – Pendulum damping test (ISO 1522:2006). 2007: 16 str.
- SIST EN ISO 2808. Barve in laki – Ugotavljanje debeline plasti (ISO 2808:1997) – Paints and varnishes – Determination of film thickness (ISO 2808:1997). 1999: 8 str.
- SIST EN ISO 2813. Barve in laki – Določevanje sijaja neefektnih premaznih sredstev pod koti 20°, 60° in 85° (ISO 2813:1994, vključno s tehničnim popravkom 1:1997) – Paints and varnishes – Determination of specular gloss of non metallic paint films at 20°, 60° and 85° (ISO 2813:1994, Including Technical Corrigendum 1:1997). 1999: 11 str.
- SIST EN ISO 3251. Barve, laki in plastične mase – Določevanje nehlapnih snovi (ISO 3251:2003) – Paints, varnishes and plastics – Determination of non-volatile-matter content (ISO 3251:2003). 2003, 13 str.
- SIST EN ISO 4624. Barve in laki – Merjenje oprijema z metodo odtrganja filma (Pull-off test) (ISO 4624:2002) – Paints and varnishes – Pull-off test for adhesion (ISO 4624:2002), 2004: 14 str.
- Speight J. G. 2002. Chemical Process and Design Handbook. New York, McGraw-Hill: 575 str.
- Szycher M. 1999. Szycher's Handbook of Polyurethanes. Boca Raton, Florida, CRC Press: 696 str.
- Taishi S., Chikara M., Masaki H., Kentaro K., Miho W., Hiroyuki W. 2006. Method for producing aliphatic polymer having ketone group in main chainand method for producing composition comprising aliphatic polymer having ketone group in main chain. European Patent Application EP1679333 A1, 22 str.
- Temiz A., Yildiz U. C., Aydin I., Eikenes M., Alfredsen G., Colakoglu G. 2005. Surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test. *Applied Surface Science*, 250: 35-42
- Torelli N. 2000. Ksilogeneza. Les,10: 325-335
- Ueno T., Ashitani T., Sakai K. 2002. New method to determine the hydroxyl value in liquefied bark as polyurethane material. *Journal of Wood Science*, 48: 348-351

- Wang G., Li W., Li B., Chen H. 2007. Direct liquefaction of sawdust under syngas. *Fuel*, 86: 1587-1593
- Wang G., Li W., Li B., Chena H., Bai J. 2007a. Direct liquefaction of sawdust under syngas with and without catalyst. *Chemical Engineering and Processing*, 52: 14-19
- Wang M., Xu C., Leitch M. 2009. Liquefaction of cornstalk in hot-compressed phenol-water medium to phenolic feedstock for the synthesis of phenol-formaldehyde resin. *Bioresource Technology*, 100: 2305-2307
- Wang T., Zhang L., Li D., Yin J., Wu S., Mao Z. 2008. Mechanical properties of polyurethane foams prepared from liquefied corn stover with PAPI. *Bioresource Technology*, 99: 2265-2268
- Wei F., Cheng, H. L., Yu J. 2004. Synthesis and properties of polyurethane resins based on liquefied wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 92: 351-356
- Wei Y.P., Cheng F., Ping H., Gao J. 2005. Synthesis and Properties of Polyurethane Resins from Liquefied Benzyllated Wood. *Chinese Chemical Letters*, 16: 401-404
- Weldon D.G., 2001. Failure Analysis of Paints and Coatings, West Sussex, UK. John Wiley & Sons: 378 str.
- Werpy T., Petersen G. 2004. Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume 1- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas: 76 str. <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>
- Wicks Z. W., Jones F. N., Pappas P. S. 1999. Organic coatings. Science and technology. Second edition. Toronto, John Wiley & Sons: 630 str.
- White R.H., Dietenberger M.A. 2001. Wood products: thermal degradation and fire. Encyclopedia of materials : science and technology. Elsevier Science Ltd: 9712-9716
- Xiaojun M., Guangjie Z. 2010. Preparation of carbon fibers from liquefied wood. *Wood Science and Technology*, 44: 3-11
- Xie T., Chen F. 2005. Fast liquefaction of bagasse in ethylene carbonate and preparation of epoxy resin from the liquefied product. *Journal of Applied Polymer Science*, 98: 1961-1968
- Yamada T., Aratani M., Kubo S., Ono H. 2007. Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate. *Journal of Wood Science*, 53: 487-493
- Yamada T., Hu Y., Ono H. 2001. Condensation reaction of degraded lignocellulose during wood liquefaction in the presence of polyhydric alcohols. *Nippon Setchaku Gakkaishi*, 37: 471-478
- Yamada T., Ono H. 1999. Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate. *Bioresource Technology*, 70: 61-67
- Yamada T., Ono H. 2001. Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *Journal of Wood Science*, 47: 458-464
- Yamazaki J., Minami E., Saka S. 2006. Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols. *Journal of Wood Science*, 52: 527-532

- Yang Y., Duan P., Wang Y., Dai L. 2008. Additives assisted catalytic cyclo-dehydration of diethylene glycol in near-critical water. *Chemical Engineering and Processing*, 47: 2402–2407
- Yao Y., Yoshioka M., Shiraishi N. 1996. Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch. *Journal of applied polymer science*, 60: 1939-1950
- Yawalata D. 2001. Catalytic selectivity in alcohol organosolv pulping of spruce wood. Doktorska disertacija. Vancouver Canada, The University of British Columbia: 219 str.
- Yu F., Le Z., Chen P., Liu Y., Lin X., Ruan R. 2008. Atmospheric Pressure Liquefaction of Dried Distillers Grains (DDG) and Making Polyurethane Foams from Liquefied DDG. *Appl Biochem Biotechnol*, 148: 235-243
- Yu F., Liu Y., Pan X., Lin X Liu C., Chen P., Ruan R. 2006. Liquefaction of Corn Stover and Preparation of Polyester From the Liquefied Polyol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 130: 574-585
- Yuping W., Fa C., Houping L., Jiugao Y. 2005. Properties and Microstructure of Polyurethane Resins from Liquefied Wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 95: 1175-1180
- Zakon o ratifikaciji kjotskega protokola k okvirni konvenciji združenih narodov o spremembi podnebja (MKPOKSP). Ur. l. RS št. 60/2002
- Zhang C., Ren Z., Yin Z., Qian H., Ma D. 2008. Amide II and Amide III Bands in Polyurethane Model Soft and Hard Segments. *Polymer Bulletin*, 60: 97-1001
- Zhang T., Zhou Y., Liu D., Petrus L. 2007. Qualitative analysis of products formed during the acid catalyzed liquefaction of bagasse in ethylene glycol. *Bioresource Technology*, 98: 1454-1459
- Zhang Y., Ikeda A., Hori N., Takemura A., Ono H., Yamada T. 2006. Characterization of liquefied product from cellulose with phenol in the presence of sulfuric acid. *Bioresource Technology*, 97: 313-321
- Zhong C., Wei X. 2004. A comparative experimental study on the liquefaction of wood. *Energy*, 29: 1731-1741

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojemu mentorju red. prof. dr. Marku Petriču za vodenje, podporo in pomoč pri nastajanju tega dela.

Zahvala gre doc. dr. Romani Cerc Korošec, ki mi je omogočila opravljati meritve na raznovrstnih napravah in mi nudila pomoč pri reševanju kompleksnih zapletov.

Prav tako se zahvaljujem prof. dr. Mihi Humarju za recenzijo, pomoč in koristne nasvete.

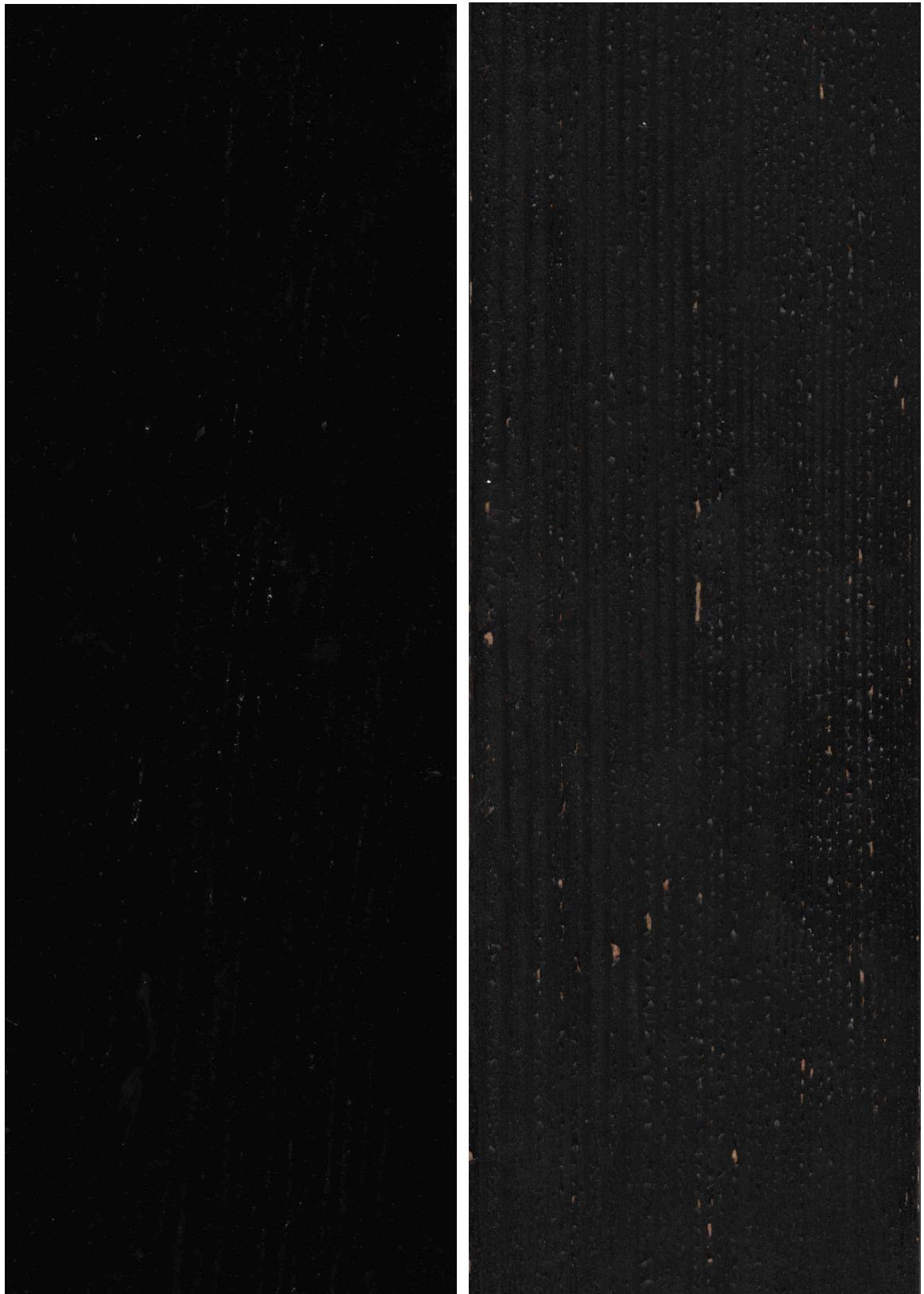
Hvala dr. Črtomirju Tavzesu in Gregorju Repu za veliko koristnih nasvetov in pomoč pri pisanju.

Zahvaljujem se sodelavcem s katedre in vsem ostalim, ki so mi med nastajanjem tega dela kakorkoli pomagali.

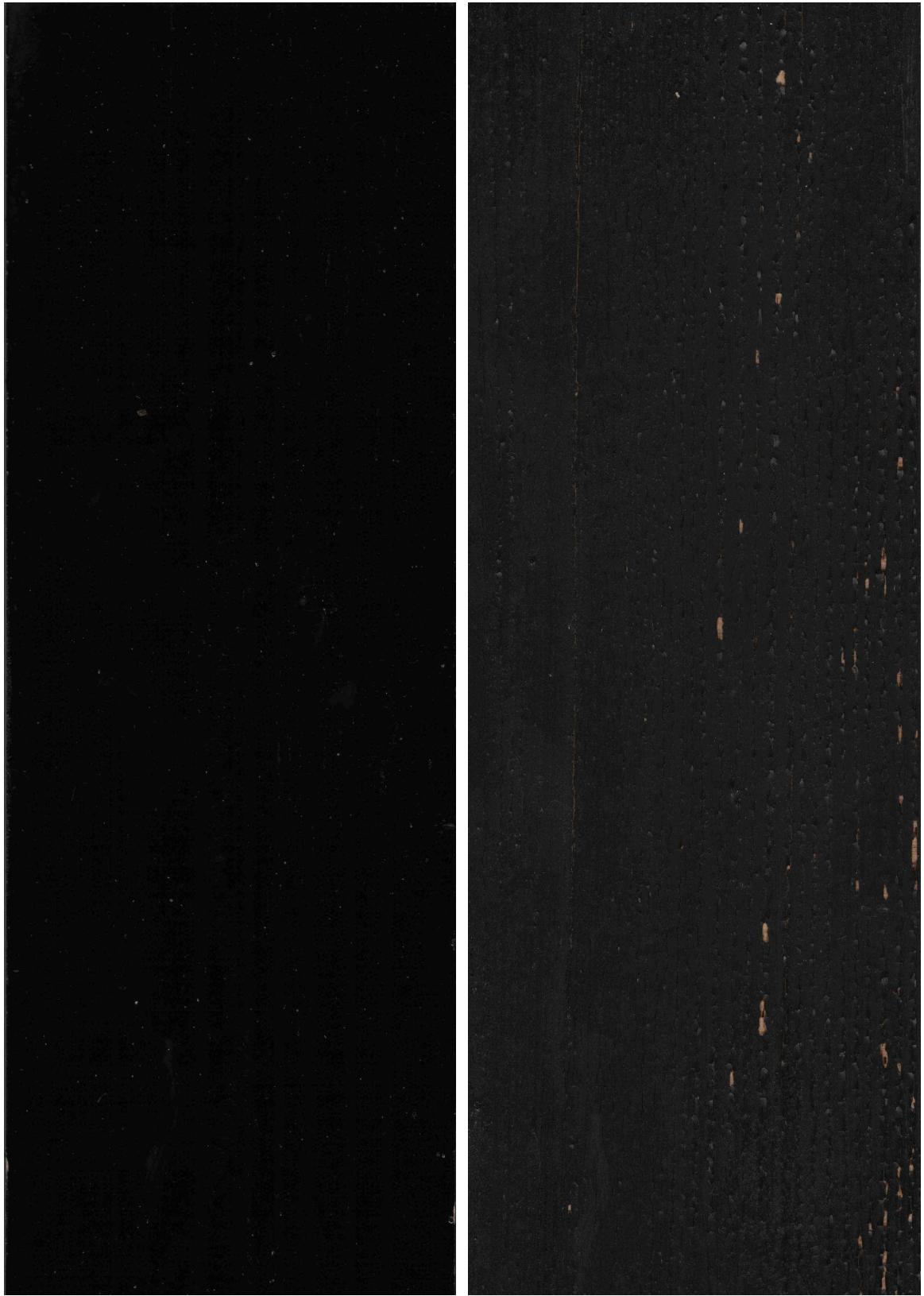
Velika hvala gre moji najdražji Heleni, očetu Gustiju, mami Slavici in bratu Mišu, ki so mi bili med študijem v neizmerno pomoč in podporo. Brez njih tudi tega dela ne bi bilo.

PRILOGE

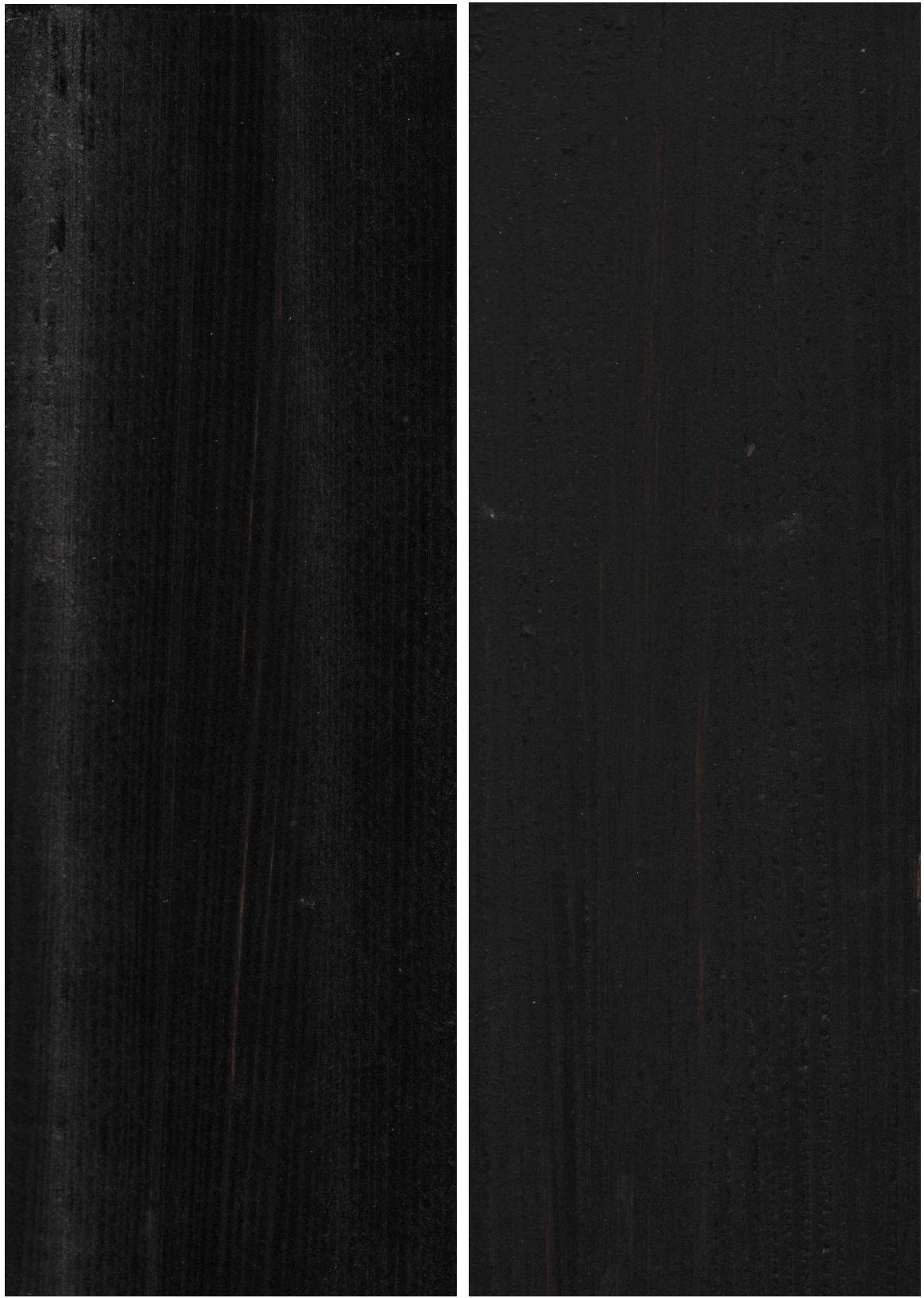
Izgled premazov 1, 2 in 3, nanesenih na smrekovo podlago; pred UPS (levo) in po UPS (desno)



Priloga 1: Premaz 1, nanesen na smrekovo podlago v dveh nanosih; pred UPS (levo) in po UPS (desno)



Priloga 2: Premaz 1, nanesen na smrekovo podlago v treh nanosih; pred UPS (levo) in po UPS (desno)



Priloga 3: Premaz 2, nanesen na smrekovo podlago v enim nanosu; pred UPS (levo) in po UPS (desno)



Priloga 4: Premaz 3, nanesen na smrekovo podlago v dveh nanosih; pred UPS (levo) in po UPS (desno)



Priloga 5: Premaz 3, nanesen na smrekovo podlago, sušeno 24 ur pri 130 °C v dveh nanosih; pred UPS (levo) in po UPS (desno)