

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Davorin BRADEŠKO

POLIURETANSKI PREMAZI ZA LES IZ UTEKOČINJENEGA LESA

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

POLYURETHANE WOOD COATINGS FROM LIQUEFIED WOOD

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2012

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Eksperimentalno delo je bilo izvedeno v Laboratoriju za površinsko obdelavo Katedre za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin in v delovni skupini za patologijo in zaščito lesa Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomske naloge imenoval prof. dr. Marka Petriča, za recenzentko pa doc. dr. Ido Poljanšek.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Davorin Bradeško

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Dn
DK UDK 630*829.1
KG utekočinjen les/poliuretanski premaz/FT-IR/odpornostne lastnosti
AV BRADEŠKO, Davorin
SA PETRIČ, Marko (mentor)/POLJANŠEK, Ida (recenzentka)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2012
IN POLIURETANSKI PREMAZI ZA LES IZ UTEKOČINJENEGA LESA
TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP X, 63 str., 8 pregl., 25 sl., 61 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Potreba po proizvodih, narejenih iz obnovljivih virov, v sodobnem svetu vse bolj narašča. Utekočinjen les (UL) je dokaj nova obnovljiva surovina, katero je možno uporabiti tudi za izdelavo poliuretanskih premaznih sredstev. Topolovino smo utekočinjali v reagentu dietilen glikolu (DEG) pri masnem razmerju med lesom in reagentom v razmerju 1:5. Kot katalizator reakcije (95 min, 150 °C - 180 °C) smo dodali 3 % H₂SO₄ glede na maso DEG. Produkt, iz katerega smo odstranili večino nezreagirane DEG, smo razredčili z destilirano vodo v razmerju 1:3. Primerno formulacijo premaza smo določili s preizkušanjem kombinacij med vodno disperzijo UL, izocianatnim utrjevalcem (IZ) YCM402 in katalizatorji, ki se uporabljajo v klasičnih poliuretanskih (PU) premaznih sredstvih. Kombinacijo premaznega sredstva, ki je našim kriterijem najbolj ustrezala, smo na leseno površino nanесли s tehniko zračnega brizganja in lastnosti površinskega sistema nato primerjali z lastnostmi komercialno dostopnega PU sredstva na vodni osnovi. Analiza FT-IR je potrdila nastanek uretanske strukture in vodikovih vezi pri utrjenih sistemih iz vodne disperzije UL. Površinskim sistemom smo med utrjevanjem merili trdoto površine po metodi z dušenim nihanjem (SIST ISO 1522), po 21 dneh utrjevanja pa določili še prožnost po Petersu (DIN 53 155:1971), oprijemnost po metodi z odtrgovanjem pečatov (SIST EN ISO 4624), sijaj (SIST EN ISO 2813) in barvo (CIE-L*a*b* sistem vrednotenja barv). Ugotovili smo, da so bile odpornostne lastnosti izbranega sistema UL:IZ (1:1) primerljive s komercialnim premazom YOM750 pri izpostavitvi nekaterim hladnim tekočinam (SIST EN 12720) in suhi toploti (SIST EN 12722). Premazni sistem je bil sicer slabše odporen proti vodi ter delovanju mokre toplote (SIST EN 12721), vendar je izkazoval precej boljšo odpornost proti acetonu in razenju površine (SIST EN ISO 1518).

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 630*829.1
CX liquefied wood/polyurethane coating/FT-IR/resistance properties
AU BRADEŠKO, Davorin
AA PETRIČ, Marko (supervisor)/POLJANŠEK, Ida (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2012
TI POLYURETHANE WOOD COATINGS FROM LIQUEFIED WOOD
DT Graduation Thesis (University studies)
NO X, 63 p., 8 tab., 25 fig., 61 ref.
LA sl
AL sl/en
AB In the modern world the need for products, made from renewable resources, is growing. Liquefied wood (LW) is a rather new, renewable raw material, which could also be used in the production of polyurethane coatings. Poplar wood was liquefied in a solvolytic reagent diethylene glycol (DEG) in the mass ratio of 1:5, between wood and the reagent, respectively. To catalyse the reaction (95 min, 150 °C - 180 °C) a 3 % of H₂SO₄ was added, based on the amount of DEG. The product, from which we have removed the major part of the unreacted DEG, was then diluted with distilled water in the 1:3 ratio. The most adequate formulation was determined by testing various combinations of the LW–water dispersion, isocyanate hardener YCM402 and various types of catalysts, commonly used in classical PU coatings. The combination, which best suited our criteria, was then applied on the wooden surface by the air-spraying technique, and the properties of the novel coating system were compared to the properties of a commercially available water-borne 2-component PU coating. FT-IR analysis confirmed the formation of urethane structure and hydrogen bonds in the cured LW-water dispersion systems. During curing, the pendulum dumping test (SIST ISO 1522) has been performed, and after 21 days of curing the chip test for coatings, according to Peters (DIN 53 155:1971), and the pull-off test for adhesion (SIST EN ISO 4624) were performed. Gloss (SIST EN ISO 2813) and colour (calculation of colour differences by CIE-L*a*b*) were also investigated. It was stated that the resistance of the chosen system UL-IZ (1:1) is comparable to that of the commercially available coating YOM750 in the case of exposition to some cold liquids (SIST EN 12720) and dry heat (SIST EN 12722). It showed worse resistance towards water and wet heat (SIST EN 12721). However, the coating system obtained considerably better resistance when exposed to acetone, and scratching (SIST EN ISO 1518).

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key Words Documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic.....	VIII
Kazalo slik.....	IX
Okrajšave in simboli	X
1 UVOD.....	1
2 PREGLED OBJAV.....	2
2.1 KEMIČNA SESTAVA LESA.....	2
2.1.1 Celuloza.....	2
2.1.2 Polioze (hemiceluloze).....	3
2.1.3 Lignin.....	4
2.1.4 Ekstraktivi.....	5
2.1.5 Anorganske snovi.....	6
2.2 UTEKOČINJANJE LESA.....	6
2.2.1 Pretvorbe lesne biomase.....	6
2.2.2 Solvolitsko utekočinjanje.....	7
2.2.2.1 Utekočinjanje s fenoli.....	7
2.2.2.2 Utekočinjanje s polihidroksi alkoholi.....	8
2.2.2.2.1 Mehanizem razgradnje lesnih komponent.....	8
2.2.2.2.2 Vpliv uporabljenih reaktantov na utekočinjanje.....	10
2.2.3 Utekočinjanje lesa z uporabo mikrovalov.....	11
2.3 PRODUKTI IZ UTEKOČINJENEGA LESA.....	11
2.3.1 Uporaba utekočinjenega lesa kot goriva.....	11
2.3.2 Uporaba utekočinjenega lesa kot lepila.....	12
2.3.3 Recikliranje odpadnega lesa.....	12
2.3.4 Fenol formaldehidne in epoksidne smole.....	13
2.3.5 Poliuretanske pene in premazna sredstva.....	13
2.4 POLIURETANSKA PREMAZNA SREDSTVA.....	14
2.4.1 Kemijske značilnosti in sestava poliuretanov.....	14
2.4.2 Osnovna delitev PU sredstev.....	15
2.4.2.1 Enokomponentni PU sistemi.....	15

2.4.2.2	Dvokomponentni PU sistemi.....	16
2.4.2.2.1	Polioli.....	16
2.4.2.2.2	Izocianati.....	17
2.4.2.2.3	Katalizatorji.....	18
2.4.3	Dvokomponentni PU premazi na vodni osnovi.....	18
2.5	UPORABA FT-IR SPEKTROSKOPIJE.....	19
3	MATERIAL IN METODE.....	20
3.1	UPORABLJENE KEMIČNE KEMIKALIJE.....	20
3.1.1	Topila.....	20
3.1.1.1	1,4-dioksan.....	20
3.1.1.2	Dietilen glikol.....	20
3.1.2	Katalizatorji.....	21
3.1.2.1	Žveplova(VI) kislina.....	21
3.1.2.2	1,4-diazabiklo [2.2.2] oktan.....	21
3.1.2.3	Dibutilkositrov dilavrat.....	22
3.1.2.4	N,N-dimetilcikloheksilamin.....	22
3.1.3	Utrjevalec YCM402 (Renner Italia S.p.a).....	22
3.2	PRIPRAVA UTEKOČINJENEGA LESA.....	23
3.2.1	Utekočinjanje lesa.....	23
3.2.2	Določanje deleža utekočinjenega lesa.....	25
3.2.2.1	Optimizacija utekočinjenja v tankostenskih epruvetah.....	25
3.2.2.2	Optimizacija utekočinjenja v reaktorski posodi.....	26
3.2.3	Določanje količine nastalih hlapnih stranskih produktov.....	27
3.2.4	Določanje vsebnosti nezreagiranega dietilen glikola (DEG).....	27
3.3	PRIPRAVA FORMULACIJE PREMAZNEGA SREDSTVA.....	28
3.4	UPORABA FT-IR ANALIZE.....	28
3.5	NANAŠANJE PREMAZNIH SREDSTEV.....	29
3.5.1	Določanje deleža suhe snovi (SIST EN ISO 3251).....	29
3.5.2	Nanašanje premaznih sredstev s tehniko zračnega brizganja.....	30
3.6	PREIZKUŠANJE LASTNOSTI UTRJENIH FILMOV.....	30
3.6.1	Trdota površine po metodi z dušenim nihanjem (SIST ISO 1522).....	30
3.6.2	Določanje odpornosti površine proti razenju (SIST EN ISO 1518).....	31
3.6.3	Prožnost po Petersu (DIN 53 155:1971).....	31
3.6.4	Odpornost proti hladnim tekočinam (SIST EN 12720).....	31
3.6.5	Odpornost proti suhi toploti (SIST EN 12722).....	32
3.6.6	Odpornost proti mokri toploti (SIST EN 12721).....	32

3.6.7	Določanje oprijemnosti z metodo odtrgovanja pečatov (SIST EN ISO 4624)...	32
3.6.8	Določanje sijaja površine (SIST EN ISO 2813).....	33
3.6.9	Določanje barve po CIE-L* a* b* sistemu vrednotenja barv.....	33
4	REZULTATI IN RAZPRAVA.....	34
4.1	OPTIMIZACIJA UTEKOČINJENJA LESA.....	34
4.1.1	Optimizacija utekočinjenja v tankostenskih epruvetah.....	34
4.1.1.1	Vpliv časa trajanja reakcije na delež utekočinjenega lesa pri temperaturi 150 °C....	34
4.1.1.2	Vpliv količine dodanega katalizatorja na delež utekočinjenega lesa.....	34
4.1.1.3	Učinek vmesnega časa na izkoristek reakcije.....	35
4.1.2	Optimizacija utekočinjenja v reaktorski posodi.....	37
4.1.2.1	Vpliv časa trajanja reakcije na delež utekočinjenega lesa pri temperaturi 180 °C....	37
4.1.2.2	Deleži utekočinjenega lesa pri optimalnem času trajanja reakcije.....	38
4.1.3	Hlapni stranski produkti, nastali v procesu utekočinjenja.....	38
4.1.4	Vsebnost nezreagiranega dietilen glikola (DEG) v produktu utekočinjenja.....	39
4.2	IZBIRA FORMULACIJE PREMAZNEGA SREDSTVA.....	39
4.3	FT-IR SPEKTRI TEKOČIH IN UTRJENIH PREMAZNIH SREDSTEV.....	45
4.4	PROUČEVANJE LASTNOSTI UTRJENIH FILMOV.....	47
4.4.1	Delež suhe snovi (SIST EN ISO 3251).....	47
4.4.2	Trdota površine po metodi z dušenim nihanjem (SIST ISO 1522).....	47
4.4.3	Odpornost površine proti razenju (SIST EN ISO 1518).....	49
4.4.4	Prožnost po Petersu (DIN 53 155:1971).....	49
4.4.5	Odpornost proti hladnim tekočinam (SIST EN 12720).....	49
4.4.6	Odpornost proti suhi in mokri toploti (SIST EN 12722 in SIST EN 12721).....	50
4.4.7	Oprijemnost po metodi z odtrgovanjem pečatov (SIST EN ISO 4624).....	51
4.4.8	Sijaj površine (SIST EN ISO 2813).....	52
4.4.9	Barva po CIE-L* a* b* sistemu vrednotenja barv.....	52
5	SKLEPI.....	53
6	POVZETEK.....	55
7	VIRI.....	58
7.1	CITIRANI VIRI.....	58
7.2	DRUGI VIRI.....	63

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Vsebnost nezreagiranega DEG	39
Preglednica 2: Deleži suhe snovi	47
Preglednica 3: Trdota površine po metodi z dušenim nihanjem	48
Preglednica 4: Odpornosti površin proti razenju	49
Preglednica 5: Odpornosti sistemov proti hladnim tekočinam	50
Preglednica 6: Odpornosti sistemov proti suhi in mokri toploti	50
Preglednica 7: Vrednost oprijema premaznih sistemov in vrsta loma	51
Preglednica 8: Barva po CIE-L*a*b*	52

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Shema kemične sestave lesa.....	2
Slika 2: Molekulska veriga celuloze.....	3
Slika 3: Stereokemijska formula celuloze	3
Slika 4: Molekula fenil propana in hipotetična struktura lignina	4
Slika 5: Gradbene enote lignina	5
Slika 6: Mehanizem razgradnje celuloze in rekondenzacija	9
Slika 7: Reakcije izocianatnih skupin.....	15
Slika 8: Merjenje v tehniki ATR	19
Slika 9: Shema priprave utekočinjenega lesa	23
Slika 10: Utekočinjanje v tankostenskih epruvetah.....	24
Slika 11: Utekočinjanje v reaktorski posodi.....	24
Slika 12: Filtrirni papir z oborino	25
Slika 13: Folija s premaznim sredstvom	29
Slika 14: Vpliv časa trajanja reakcije na DUL v tankostenskih epruvetah.	34
Slika 15: Vpliv količine dodanega katalizatorja na DUL.....	35
Slika 16: DUL glede na količino dodanih lesnih iveri	36
Slika 17: Učinek vmesnega časa na izkoristek reakcije	36
Slika 18: Vpliv časa trajanja reakcije na DUL v reaktorski posodi	37
Slika 19: Reakcije zamreženja destilirane vode, DEG in izocianata pri sobnih pogojih	40
Slika 20: Premazna sredstva, pripravljena po različnih formulacijah	40
Slika 21: Nihajni spektri tekočih in utrjenih sistemov	46
Slika 22: Princip določanja trdote s Königovim nihalom	47
Slika 23: Trdota površine po metodi z dušenim nihanjem	48
Slika 24: Preizkušanje odpornosti premaznih sistemov	51
Slika 25: Določanje oprijemnosti z metodo odtrgovanja pečatov	51

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

UL	utekočinjen les
PU	poliuretan
DEG	dietilen glikol
IZ	izocianat
DD	dibutilkositrov dilavrat
N,N	N,N-dimetilcikloheksilamin
DABCO	1,4-diazabiciklo [2.2.2] oktan
FT-IR	infrardeča spektroskopija s Fourierovo transformacijo

1 UVOD

Uporaba obnovljivih surovin, med katere sodi tudi lesna biomasa, postaja vse bolj pomemben dejavnik varovanja okolja. Potreba po materialih, ki jih pridobivamo iz naftnih derivatov, v sodobnem svetu vse bolj narašča. Vendar pa so ti viri neobnovljivi in zato omejeni, odpadni material pa predstavlja obremenitev za okolje. Po drugi strani v lesnopredelovalni industriji nastane velika količina odpadne surovine, ki se v večini primerov porabi kot gorivo. S pretvorbami te biomase bi lahko dosegli okoljsko sprejemljivo izrabo neželenih ostankov kot virov energije ter nadomestkov fosilnim gorivom in kemikalij z dodano vrednostjo. V procesu pretvorbe biomase se lahko uporabljajo biokemični, kemični in termokemični postopki.

Učinkovita tehnika recikliranja lesnih ostankov je utekočinjanje lesa, ki predstavlja možno alternativo neobnovljivim virom na področju biogoriv in materialov za sintezo polimerov. Kot surovino za pridobivanje lahko uporabimo lesne ostanke, prah, predelan odpadni les in tudi les, obdelan z zaščitnimi sredstvi. S postopkom solvolitskega utekočinjanja lesne polimere spremenimo v tekoče produkte, ki jih je nato možno uporabiti kot surovino za sintezo novih materialov. Proces, v katerem uporabimo različna organska topila, omogoča proizvodnjo biorazgradljivih materialov, ki bi proizvode na osnovi nafte lahko uspešno nadomestili. Iz utekočinjenega lesa so že sintetizirali različne vrste smol, polimernih materialov in lepil, katerih skupna lastnost je bila visoka hidrofilnost in biorazgradljivost brez toksičnih razpadnih produktov (Kunaver in Jasiukaitytė, 2008). Prav na področju utekočinjanja lesa s polihidroksi alkoholi je bila opravljena vrsta raziskav, ki so zajemale uporabo različnih glikolov in katalizatorjev, kot tudi njihovih kombinacij. Utekočinjanje z glikoli je okolju prijazen postopek in služi za proizvodnjo poliuretanskih smol, sposobnih reagirati z izocianati.

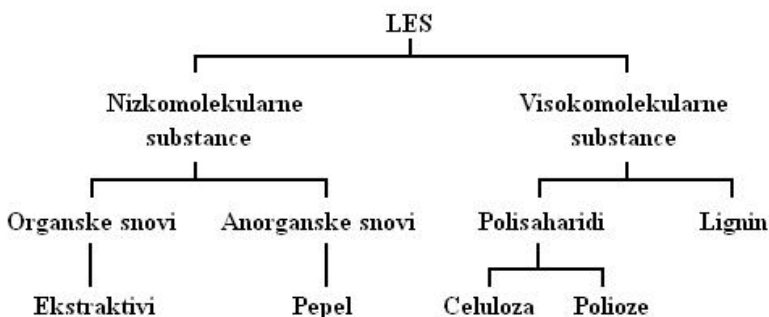
Poliuretanska premazna sredstva, ki jih odlikujejo fleksibilnost, trdota, odpornost proti obrabi in kemikalijam, dobra oprijemnost in hitro sušenje, imajo pomembno mesto v površinski obdelavi lesa. So vsestransko uporabni, saj je njihove lastnosti možno enostavno uravnavati z izbiro sestavnih komponent, kot so polioli, katalizatorji, izocianati in dodatki. Da bi zadostili čedalje večjim okoljevarstvenim zahtevam, so bili razviti dvokomponentni PU premazi na vodni osnovi, katerih pomembna prednost so manjše emisije hlapnih organskih spojin (HOS). Za razliko od klasičnih PU premazov se v premaznih sredstvih na vodni osnovi kot topilo uporablja voda, mehanske lastnosti utrjenega filma pa so primerljive z lastnostmi klasičnih dvokomponentnih proizvodov.

Namen diplomske naloge je bil izdelati premazno sredstvo iz utekočinjenega lesa z reakcijo z izocianati, ga nanesti na leseno površino in z različnimi testi preizkusiti lastnosti utrjenega filma. Predvidevali smo, da bodo izocianatne skupine reagirale z –OH skupinami utekočinjenega lesa, zaradi česar bo na obdelanih površinah nastal poliuretanski film s sprejemljivimi odpornostnimi lastnostmi.

2 PREGLED OBJAV

2.1 KEMIČNA SESTAVA LESA

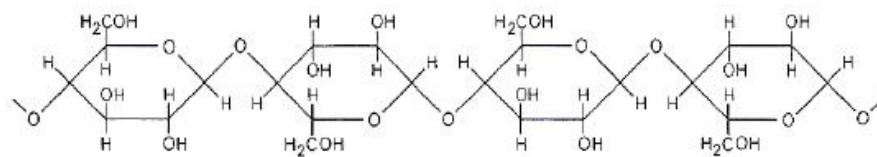
Les najbolje definiramo kot tridimenzionalni polimerni kompozit oz. medsebojno povezano mrežo celuloze, hemiceluloze, lignina ter manjših količin ekstraktivov in anorganskih snovi (Rowell, 2005). Čeprav je s kemijskimi analizami možno ločiti med iglavci in listavci, pa določanje posameznih drevesnih vrst na tej podlagi ni mogoče, saj kemična sestava lahko močno variira. V splošnem velja, da iglavci vsebujejo več celuloze (40 % - 50 %) kot listavci (38 % - 49 %), višja je tudi vsebnost lignina (iglavci 26 % - 34 %, listavci 23 % - 30 %). Vsebnost pentozanov pri iglavcih pa je nižja (7 % - 14 %) v primerjavi z listavci (19 % - 26 %) (Rowell, 2005). Les lahko vsebuje tudi različne količine in vrste ekstraktivov. Razmerje med komponentami ter kemična sestava lignina in polioz se razlikujeta med iglavci in listavci, oblika celuloze pa ostaja enaka pri obeh (Fengel in Wegener, 1984).



Slika 1: Shema kemične sestave lesa (povzeto po Fengel in Wegener, 1984: 26).

2.1.1 Celuloza

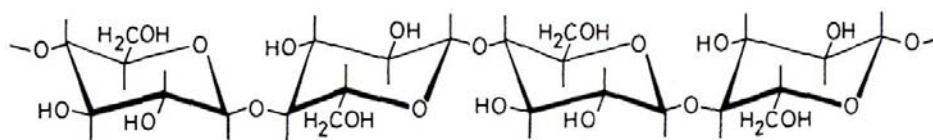
Glavna sestavna komponenta lesa je celuloza, ki jo v nekaj manj kot polovici celotne sestave vsebujejo tako iglavci kot listavci. Je organski polimer iz družine polisaharidov. Monomeri so v bistvu preprosti sladkorji, imenovani glukoza. Posamezna veriga celuloze vsebuje 7000 do 15000 glukoznih enot (Bulian in Graystone, 2009). Opišemo jo lahko tudi kot linearni polimer glukana, sestavljen iz anhidroglukopiranoznih enot, ki so v molekularno verigo povezane z β -(1 $\rightarrow$ 4) glukozidnimi vezmi. Ponavljajoča se enota celulozne verige je celobiozna enota dolžine 1,03 nm. Čeprav na obeh koncih celulozne verige obstajata -OH skupini, se medsebojno različno obnašata. Tako imamo C1-OH aldehidno hidratno skupino, nastalo pri formaciji obroča z intra-molekulsko hemiacetalno vezjo, ki ima reducirajoče lastnosti. Alkoholna hidroksilna skupina C4-OH pa je po drugi strani nereducirajoča (Fengel in Wegener, 1984; Tišler, 2004).



Slika 2: Molekulska veriga celuloze (Fengel in Wegener, 1984: 68).

Celulozna veriga je raztegnjena in glukozne enote so urejene v eni ravnini, za kar obstajajo trije razlogi, in sicer:

- samo β-glukozidna vez hidroksilne skupine na C1 omogoča podaljšanje molekulske verige
- konformacija piranoznega obroča. Pri normalnih pogojih zavzamejo heksagonalni obroči obliko stola, ki je tako značilna za glukopiranozne enote celuloze.



Slika 3: Stereokemijska formula celuloze (Fengel in Wegener, 1984: 69).

- obstajata dve obliki konformacije obroča oz. dve obliki stola ob upoštevanju OH skupin. Te so lahko pozicionirane nad oz. pod obročem (aksialna konformacija) ali v ravnini obroča (ekvatorialna konformacija), pri čemer ima zadnja nižjo vrednost energije. V tej konformaciji so glukozne enote urejene skoraj povsem v isti ravnini (Fengel in Wegener, 1984).

Celuloza je visoko polarna snov zaradi prisotnosti treh –OH skupin na vsaki strukturni enoti, kar ji daje močno afiniteto na vodo, ki se na njeno polimerno verigo veže prek vodikovih vezi. Interakcije med vodo in celulozo pa vendar niso tako močne kot kovalentne vezi med molekulami atomov, zaradi česar je ta proces reverzibilen. Glede na klimatske pogoje lahko celuloza sprejema ali oddaja vodo iz okolice ali v okolico, kar pomembno vpliva na vse lesne produkte (Bulian in Graystone, 2009).

2.1.2 Polioze (hemiceluloze)

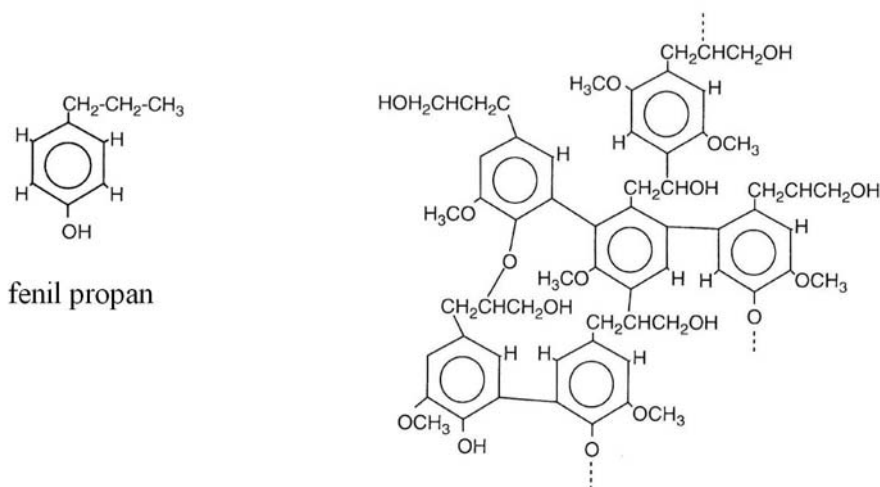
Podobno kot celuloza so tudi polioze polisaharidi, vendar pa so zgrajene iz različnih sladkornih enot. Gradnike polioz lahko razdelimo v skupine kot so pentoze (ksiloza, arabinoza), heksoze (glukoza, manoza, galaktoza), heksuronske kisline in dioksi-heksoze. Stopnja polimerizacije polioz znaša od 200 do 300 (celuloza 10000 in več), verige pa so tudi manj urejene kot pri celulozi (Hill, 2006). Sladkorne enote različnih skupin so med

seboj večinoma pomešane. Glavna veriga (hrbtenica) lahko sestoji iz ene same (homopolimer) ali več enot (heteropolimer). Nekatere enote pa se vedno ali le občasno pojavljajo kot stranske verige na hrbtenici (Fengel in Wegener, 1984). Tako v splošnem lahko rečemo, da so polioze sestavljene iz ksilanov, mananov, glukanov, galaktanov in pektinov. V lesu imamo 15 % - 35 % polioz, ki se pri različnih drevesnih vrstah razlikujejo ne le po količini, temveč tudi kemijski sestavi. Tako polioze iglavcev vsebujejo predvsem manozne in galaktozne enote (heksoze), v listavcih pa prevladujejo ksilozne enote (pentoze) in acetilne skupine (Tišler, 2004).

Ker so polioze po naravi zelo amorfne, vsebujejo veliko lahko dostopnih –OH skupin, hitro reagirajo in so manj temperaturno obstojne kot celuloza ali lignin (Hill, 2006).

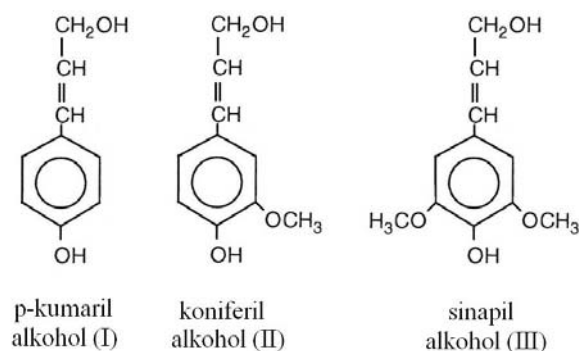
2.1.3 Lignin

Je amorfen in zelo kompleksen polimer iz družine polifenolov. Monomerne enote fenil propana, ki imajo na aromatski obroč vezano po eno ali več metoksi skupin (–OCH₃), so med seboj povezane s C–C ali C–O–C kovalentnimi vezmi in tvorijo 3D zamreženo strukturo. Lignin iglavcev vsebuje 15 % - 16 % metoksi skupin, lignin listavcev pa 21 % (Rowell, 2005).



Slika 4: Molekula fenil propana in hipotetična struktura lignina (Bulian in Graystone, 2009: 19).

Ker je reakcija polimerizacije naključna, struktura lignina v bistvu ni določena in je odvisna predvsem od reaktivnosti in pojavnosti posameznih gradbenih enot v procesu polimerizacije (Fengel in Wegener, 1984). Predhodniki sinteze lignina so p-kumaril alkohol (I), koniferil alkohol (II) in sinapil alkohol (III). Pri tem je (I) stranska gradbena enota pri iglavcih in listavcih, (II) prevladuje pri iglavcih, medtem ko se pri listavcih pojavljata tako (II) kot (III) (Rowell, 2005).



Slika 5: Gradbene enote lignina (Fengel in Wegener, 1984: 133).

Sestava lignina je zelo heterogena in se razlikuje ne le med posameznimi drevesnimi vrstami, ampak tudi v posamičnih lesnih tkivih neke vrste. Lignine tako običajno delimo glede na strukturne elemente. Večinoma so to gvajacilne (G), siringilne (S) in p-hidroksifenilne (H) enote. Iglavci vsebujejo predvsem gvajacilne lignine z manjšimi količinami S in H enot, zato jih imenujemo tudi G-lignini. Kompresijski les iglavcev vsebuje precej več lignina kot normalni, višja pa je tudi vsebnost H enot in ga lahko imenujemo GH-lignin. Zgradba ligninov listavcev je bolj variabilna, vsebnost S enot tu variira med 20 % - 60 % (SG-lignini). Ugotovljeno je bilo tudi, da jedrovina listavcev vsebuje večjo količino S-ligninov kot beljava, ter da je vsebnost G-ligninov v koreninah bukve (*Fagus sylvatica*) večja v primerjavi z ligninom ksilema. Da je zgradba lignina odvisna tudi od starosti drevesa, pa je bilo ugotovljeno na primeru topola (*Populus nigra*) (Fengel in Wegener, 1984).

Lignin lesu zagotavlja trdnost in v območju srednje lamele tudi medsebojno povezuje celice. Čeprav je dokaj tog, pa pri 140 °C doseže temperaturo steklastega prehoda. Prisotnost vode v celični steni ob tem dodatno služi kot plastifikator, saj vlaga odpre strukturo lignina. Lignin sam ima sicer nizko koncentracijo -OH skupin v primerjavi s polisaharidnimi komponentami v lesu (Hill, 2006).

2.1.4 Ekstraktivi

Ekstraktivi so tiste spojine v lesu, ki so topne v organskih topilih in jih je z izbiro primerne topila (polarnega ali nepolarnega) iz lesa možno odstraniti (ekstrahirati). Njihova vsebnost v lesu znaša 5 % - 30 % (Bulian in Graystone, 2009) in je odvisna od različnih dejavnikov. V splošnem imajo iglavci višjo vsebnost ekstraktivov kot listavci, visoke vsebnosti ekstraktivnih snovi pa lahko najdemo v nekaterih tropskih lesovih. Višje koncentracije ekstraktivov najdemo v jedrovini, koreninah, bazah vej, v smolnih kanalih in celicah trakovnega parenhima. Količina in vrsta pa nista odvisni le od drevesne vrste in mesta odvzema vzorca, temveč tudi od geografskega položaja, letnega časa in ekoloških vplivov (Fengel in Wegener, 1984).

Ekstraktive lahko delimo na:

- terpene, lignane, stilbene, flavonoide in druge aromatske spojine (npr. tanini)
- maščobe, voske, maščobne kisline in alkohole, steroide in višje ogljikovodike (Fengel in Wegener, 1984)

Medtem ko imajo nekateri izmed ekstraktivov pomembno vlogo v živem lesu, saj se tvorijo ob nastanku poškodb ali pa so del obrambnega mehanizma (strupene za bakterije, glive in določene insekte), pa so druge zgolj odpadne snovi v drevesu. Vplivajo lahko na barvo, vonj in obstojnost lesa.

2.1.5 Anorganske snovi

Kot anorganske komponente običajno pojmujeemo mineralne snovi, ki ostanejo po gorenju lesa kot pepel. Vsebnost pepela v lesu je nizka, od 0,1 % - 1 % (tropski lesovi do 5 %), vendar pa je večina elementov pomembna za rast drevesa. To so predvsem Ca, K in Mg, ki v lesovih zmerne pasu predstavljajo tudi do 80 % količine pepela (Rowell, 2005). Najdemo tudi Mn, Na, P, Cl in druge elemente, tropski lesovi pa vsebujejo velike količine Si (Fengel in Wegener, 1984). Količina in sestava pepela sta odvisni od okoljskih pogojev, rastišča, drevesne vrste, dela drevesa, starosti in letnega časa.

2.2 UTEKOČINJANJE LESA

2.2.1 Pretvorbe lesne biomase

Biomasa je sicer širok pojem, pod katerega lahko uvrščamo les in lesne ostanke, pa tudi kmetijske pridelke in pleve, komunalne odpadke, ostanke predelave hrane ter vodne rastline in alge. S pretvorbami vse te biomase se doseže okoljsko sprejemljiva izraba neželenih ostankov in odpadnih surovin za energijo (električno, toplotno), za nadomestke fosilnim gorivom in za kemikalije z dodano vrednostjo (Demirbaş, 2001; Küçük in Demirbaş, 1997). Postopki, ki se v procesu pretvorbe biomase uporabljajo, so lahko biokemični, kemični in termokemični (Küçük in Demirbaş, 1997). Prav slednji se v te namene največ uporabljajo in jih nadalje lahko razdelimo na uplinjanje, pirolizo in neposredno utekočinjanje (Zhong in Wei, 2004).

Uplinjanje je oblika pirolize, pri čemer se organska snov s termično dekompozicijo v okolju z nizko osebnostjo O₂ pretvori v plinast produkt. Ta je običajno sestavljen iz mešanice H₂, CO in CO₂ ter manjših količin CH₄ in C₂H₄ (Küçük in Demirbaş, 1997). Postopek uplinjanja se uporablja za izboljšanje učinkovitosti in zmanjševanje stroškov investicij proizvodnje električne energije iz biomase z uporabo plinskih turbin (Demirbaş, 2004).

Piroliza je definirana kot termično uničenje organske snovi ob odsotnosti O₂, pri čemer organska snov razpade na plinast produkt, oljnato tekočino in trdni ostanek. Termična degradacija poteka v vrstnem redu hemiceluloze > celuloza > lignin. Z uporabo "flash" pirolize dosežemo tudi do 70 % pretvorbo biomase v surovo bioolje (Demirbaş, 2004).

Proces pirolize se velikokrat zamenjuje s procesom neposrednega utekočinjanja biomase. V obeh primerih je rezultat pretvorbe tekoči produkt. V primeru utekočinjanja se biomasa v tekočem mediju razgradi na manjše molekule, pri čemer lahko v postopku še dodatno uporabimo topilo ali katalizator (Zhong in Wei, 2004). Pri tem molekule, ki so nestabilne in reaktivne, repolimerizirajo v oljne produkte z različnimi porazdelitvami molekulske mase. Pri postopku pirolize, po drugi strani, katalizator ni potreben, molekule pa se pretvorijo v oljne produkte prek reakcije v plinski fazi (Demirbaş, 2001). Razlika je tudi v temperaturi in tlaku reakcije, ki pri pirolizi znašata med 377 °C in 527 °C ter 0,1 bar do 0,5 bar, v primeru utekočinjanja pa med 252 °C in 327 °C ter 5 bar do 20 bar (Demirbaş, 2001).

Na učinek neposrednega utekočinjanja vplivajo različni reakcijski pogoji, kot so temperatura, tlak in trajanje reakcije ter izbira reagentov. Rezultat takega utekočinjanja so nestabilna olja kompleksne sestave, ki jih je potrebno dodatno predelati, kar pa se odraža v visokih investicijskih stroških (Bouvier in sod., 1988). Zhong in Wei (2004) sta neposredno utekočinjala les v destilirani vodi pri temperaturah od 260 °C do 360 °C. Ugotovila sta, da 10 % dodatek katalizatorja K₂CO₃ (glede na maso lesa) v primerjavi z nekatalizirano reakcijo, poveča izkoristek produkta težkih olj, s tem, da bistveno zmanjša reakcijo kondenzacije oz. repolimerizacije produktov razgradnje lignina, kar se odraža v manjši količini ostanka. Prav tako sta ugotovila, da učinek katalizatorja z zmanjševanjem deleža lignina pada. Medtem ko je izkoristek pri lesnih vrstah z visoko vsebnostjo lignina utekočinjanja občutno višji, je pri vrstah z nizko vsebnostjo lignina zanemarljiv.

2.2.2 Solvolitsko utekočinjanje

S postopkom solvolitskega utekočinjanja spremenimo lesne polimere v tekoče produkte, ki jih je možno uporabiti kot surovino za sintezo novih večkomponentnih biopolimernih materialov. Reakcija poteka v temperaturnem območju 120 °C - 250 °C ob atmosferskem tlaku. Med reagenti utekočinjanja prevladujeta uporaba fenolov in polihidroksi alkoholov, les pa je možno utekočiniti tudi v medijih, kot so ciklični karbonati, ionske tekočine, dibazni estri, tetralin, resorcinol in drugi (Budija, 2010; Kurimoto in sod., 1999). Pri reakciji uporabljamo kislinske katalizatorje, ki les razgradijo na manjše komponente, sposobne reagirati s fenolom oz. polihidričnimi alkoholi in se v mediju raztopiti. Utekočinjeni produkti se nato lahko uporabijo za sintezo smol (Lee in Chen, 2008).

2.2.2.1 Utekočinjanje s fenoli

Zhang in sodelavci (2006) so v fenolu utekočinjali celulozo. Temperature reakcije so znašale od 120 °C do 180 °C, utekočinjanje pa je potekalo do 300 min ob atmosferskem tlaku. Delež fenola je bil 2 do 10-krat večji od celuloze, kot katalizator pa je bila dodana

H₂SO₄. Po času reakcije 300 min se je celuloza skoraj povsem utekočinila, vendar pa se je v zadnji stopnji delež ostanka povečal zaradi rekondenzacije produkta. Kot je bilo ugotovljeno v raziskavi, se celuloza ob prisotnosti H₂SO₄ razgradi v celo-oligosaharide in glukozo, njeni piranozni obroči pa ob razpadu kondenzirajo s fenoli. Rezultat tega je nastanek netopljivega ostanka ob podaljšanih časih reakcije.

Maldas in Shiraishi (1997) sta biomaso utekočinjala v fenolu in vodi, ob prisotnosti različnih alkalnih katalizatorjev in soli. Mešanico biomase, fenola, vode in katalizatorja sta segrevala v zaprti tlačni posodi pri temperaturi 150 °C - 250 °C. Optimalen rezultat utekočinjenja sta dosegla po 45 min reakcije in temperaturi 250 °C. V primerjavi z vodo se je fenol izkazal kot učinkovitejši medij za utekočinjanje. Kot sta ugotovila, na učinek reakcije vplivajo pogoji utekočinjanja, kot so temperatura, pH mešanice in narava katalizatorja. Katalizatorji z višjim pH in tudi večja koncentracija katalizatorja v zmesi prispevata k nastanku manjših količin ostankov, manjšemu deležu vezanega fenola in večjemu deležu nezreagiranega fenola. Utekočinjen produkt ima vedno kisel pH, na kar bi lahko vplivala tvorba kislih produktov med postopkom utekočinjanja.

2.2.2.2 Utekočinjanje s polihidroksi alkoholi

Če predpostavimo, da je cilj utekočinjanja predvsem celovitejša izraba lesnih ostankov, ki ponavadi vsebujejo les različnih drevesnih vrst, je za proizvodnjo poliuretanov s stabilnimi lastnostmi potrebna sinteza homogenih produktov z zadostnim številom –OH skupin in primerno distribucijo molekulske mase (Kurimoto in sod., 1999). Na področju utekočinjanja lesa s polihidroksi alkoholi je bila opravljena vrsta raziskav, ki so zajemale uporabo različnih glikolov in katalizatorjev, kot tudi njihove kombinacije.

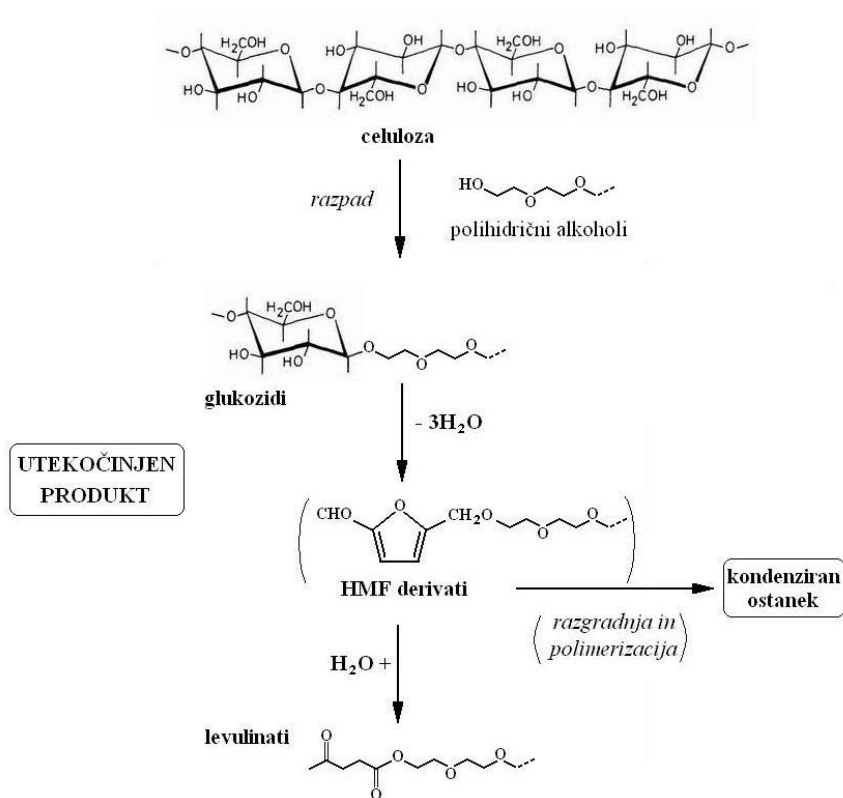
2.2.2.2.1 Mehanizem razgradnje lesnih komponent

Največja omejitev uporabe lesa kot kemične surovine predstavlja prav njegova kompleksna zgradba, po večini sestavljena iz holoceluloze (polisaharidi) in lignina (naravni polifenoli), ki se v številnih topilih ne raztapljajo učinkovito. Raztapljanje celuloze je še posebno težavno zaradi njene kristalinične sestave, ki onemogoča prodiranje topil. Da bi povečali učinkovitost reagentov, je njegove makromolekule potrebno delno razklopiti v manjše oligomere, kar poveča njihovo sposobnost raztapljanja (Kržan in sod., 2005). Tudi sestava utekočinjene biomase je zelo kompleksna, saj vsebuje tako razgrajene produkte lesnih komponent, kot tudi nerazgrajene sestavine in komponente uporabljenega topila. Med reakcijo utekočinjanja nastanejo nekateri stranski produkti (Budija in sod., 2010).

Kržan in sodelavci (2005) so z utekočinjenjem lesnih delcev različnih velikosti (0,1 mm - 1,0 mm) topola, jelše in lipe ter industrijskih ostankov kostanja v različnih glikolih (etilen glikol, polietilen glikol, dietilen glikol) prišli do zaključka, da se v postopku najhitreje utekočinijo manjši delci in poškodovana vlakna. Kot so pokazale raziskave z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM), so nepoškodovana celulozna vlakna in večji delci ostali nedotaknjeni. Z analizo oborine po postopku so ugotovili tudi višjo stopnjo

utekočinjenja mehkejše topolovine v primerjavi z odpornejšim kostanjem. Pojava rekondenzacije v postopku utekočinjenja niso zasledili.

Kot rekondenzacijo komponent UL pojasnjujemo porast ostanka oz. oborine po določenem času reakcije (Kurimoto in sod., 1999). Rekondenzacija bi lahko bila posledica razgradnje lignina, ki je zelo reaktiven. Razlika v hitrejši rekondenzaciji lignina iglavcev v primerjavi z ligninom listavcev se povezuje z večjo reaktivnostjo nekondenziranih gvajacil propanskih enot v ligninu iglavcev, medtem ko so siringil propanske enote, prisotne v ligninu listavcev, manj reaktivne (Kurimoto in sod., 1999; Kurimoto in sod., 2001). Vendar pa pojava rekondenzacije ne moremo pojasnjevati zgolj s kondenzacijo lignina, saj bi določen vpliv lahko imele tudi ostale sestavne komponente lesa. Da se lahko tudi celuloza sama pretvori v kondenziran ostanek, so ugotovili Yamada in sodelavci (2001) z utekočinjanjem α -celuloze v PEG400. Po 120 min reakcije je tako nastala velika količina ostanka, čeprav lignin v procesu utekočinjanja ni bil prisoten.



Slika 6: Mehanizem razgradnje celuloze in rekondenzacija (povzeto po Yamada in sod., 2001: 477).

Yamada in sod. (2001) so lignocelulozo utekočinjali v PEG400 in glicerolu ter ugotovili, da se v postopku lignin utekočini hitreje kot celuloza. Kot navajajo tudi Kurimoto in sod. (1999) se v začetni fazi reakcije utekočinijo lignin, hemiceluloze in lahko dostopna celuloza, šele v nadaljevanju pa težko dostopna celuloza. Ker ima celuloza pri enakih pogojih reakcije enako reaktivnost ne glede na lesno vrsto, predvidevajo, da končne razlike med izkoristki utekočinjenja vrst iglavcev ne pojasnjuje zgolj njihova kemijska sestava,

temveč na potek reakcije vpliva tudi sestava produktov, utekočinjenih v začetni fazi. Mehanizem razgradnje celuloze je predstavljen na sliki 6. V postopku utekočinjenja celuloza najprej razpade na glukozide, medsebojno povezane z reagentom utekočinjenja. Glukozidi se nato razgradijo na derivate 5-hidroksimetilfurfurala (HMF), pri čemer se izloči voda. Derivati HMF se nadalje razgradijo v levulinate (estre levulinske kisline) in mravljično kislino. Razpad derivatov HMF pa po drugi strani lahko vodi tudi do tvorbe kondenziranih polimerov (Yamada in sod., 2001).

Budija in sodelavci (2010) so proučevali nastanek hlapnih produktov pri utekočinjanju biomase v glicerolu. Pri 180 °C so utekočinjali smrekovino, topolovino, celulignin, celulozo in pšenično slamo, kot katalizator reakcije pa so uporabili žveplovo kislino. Razmerje med biomaso in glicerolom je znašalo 1:3, pri čemer je bil dodatek katalizatorja 3 % glede na maso reagenta. Ugotovili so, da je med dvourni reakcijo največ destilatov nastalo z utekočinjanjem topolovine (17 %) in smrekovine (16 %), najmanj pa pri utekočinjanju celuloze (10 %). Z analizo GC-MS so identificirali spojino furfural, kot hlapni razgradnji produkt polisaharidov.

2.2.2.2.2 Vpliv uporabljenih reaktantov na utekočinjanje

Kurimoto in sodelavci (1999) so utekočinjali les različnih iglavcev in listavcev v PEG400 oz. kombinaciji PEG400/glicerol (95/5, 90/10, 70/30) %, kot katalizator pa so uporabili H₂SO₄. Razmerje reaktantov les/reagent/katalizator je znašalo 3,00/9,00/0,27 g. Reakcija je potekala 15 min -180 min pri temperaturi 150 °C. Ugotovili so, da zgolj uporaba PEG400 ni primerna za utekočinjanje različnih lesnih vrst. Čeprav se je v prvih 15 min reakcije utekočinilo 40 % do 50 % lesa vseh vrst, pa se je s podaljševanjem časa utekočinjanja izkoristek zmanjševal. Utekočinjanje iglavcev je tako trajalo 60-90 min, pri listavcih pa je bil potreben čas reakcije 90-120 min. Medtem ko je bil pri listavcih časovni potek utekočinjenja približno enak, pa so pri iglavcih v časih 30-90 min zabeležili določene razlike. Rekondenzacija komponent UL je pri iglavcih nastopila prej kot pri listavcih, kar avtorji pripisujejo različni kemijski strukturi celičnih sten med lesnimi vrstami. Kot najprimernejša se je izkazala kombinacija z 10 % glicerola, za katerega so ugotovili, da zavira pojav rekondenzacije. Pri tem je izkoristek utekočinjenja pri vseh lesnih vrstah znašal tudi do 95 %, popolno utekočinjenje pa ni bilo doseženo niti po 180 min reakcije.

Čuk in Kunaver (2009) sta optimizirala utekočinjenje lesa različnih lesnih vrst, ob uporabi različnih reagentov, kislinskih katalizatorjev ter razmerij med količino lesa in reagenta. Temperatura reakcije je znašala 150 °C - 180 °C, reakcijski čas pa je bil 2-4 ure. Ugotovila sta, da pri utekočinjanju različnih lesnih vrst v etilen glikolu (1:6) s H₂SO₄ kot katalizatorjem (3 % glede na skupno maso) ni bistvenih razlik v izkoristkih utekočinjenja. Po 105 min reakcije je izkoristek pri smreki in bukvi znašal 98,7 %, pri topolu 98,9 %, pri hrastu pa sta po 120 min reakcije dosegla 98,7 % izkoristek. Po preteku teh časov je pri vseh vrstah prišlo do rekondenzacije produktov. Pri utekočinjanju lesa bukve v različnih reagentih (1:6) in H₂SO₄ kot katalizatorjem (3 % glede na skupno maso) sta z uporabo propilen glikola (po 150 min reakcije), dipropilen glikola (po 105 min reakcije) ter neopentil glikola in trimetilol propana (po 45 min reakcije) dosegla 100 % izkoristek utekočinjenja. Z uporabo glicerola sta po 120 min reakcije dosegla 99,8 % izkoristek, pri

EG in DEG pa 98,7 % oz. 98,2 % izkoristek po 105 min reakcije. Kot katalizator sta bili pri utekočinjanju lesa bukve v EG (1:6) najbolj učinkoviti žveplova in p-toluensulfonska kislina (pTSA). V času reakcije 120 min sta s 5 % dodatkom pTSA dosegla 99,8 % utekočinjenje, z dodanimi 3 % H_2SO_4 pa 98,7 % utekočinjenje po 105 min reakcije. Ostale kisline niso bile dovolj učinkovite, kljub povečanju njihove količine na 10 % glede na skupno maso reaktantov. Pri proučevanju vpliva količine reagenta na izkoristek utekočinjenja sta ugotovila, da je pri manjših razmerjih med lesom in reagentom potreben daljši čas reakcije za doseg enakih izkoristkov. Ocenjujeta, da sta pri tem pomembnejša faktorja intenzivnost mešanja in postopno dodajanje lesa v reakcijsko zmes.

2.2.3 Utekočinjanje lesa z uporabo mikrovalov

Da je les možno utekočiniti tudi z mikrovalovi, sta dokazala Kržan in Žagar (2009), ki sta na tak način v temperaturnem območju 190 °C - 210 °C popolnoma utekočinila les v manj kot 10 min. Pri uporabi mikrovalov temperatura v snovi hitro raste, razgradnja lesnih komponent je zato posledično hitrejša, kar se odraža tudi v visoki stopnji utekočinjenja (Mikuljan, 2008). Utekočinjenje lesa v njuni raziskavi je potekalo v glikolih kot so etilen glikol (EG), propilen glikol (PG), dietilen glikol (DEG), polietilen glikol (PEG), dipropilen glikol (DPG), glicerol (G) in kombinaciji DEG/G (1:1). Reakcija utekočinjenja je bila katalizirana s p-toluensulfonsko kislino. Višja stopnja utekočinjenja je bila dosežena z enostavnimi glikoli (EG = 85 %, PG = 99 %), medtem ko je kombinacija DEG/G s 85 % izkoristkom utekočinjenja pokazala sinergističen učinek.

2.3 PRODUKTI IZ UTEKOČINJENEGA LESA

Utekočinjen les predstavlja možno alternativo neobnovljivim virom na osnovi nafte, tako na področju biogoriv kot tudi materialov za sintezo polimerov (Budija in sod., 2009a). Kot surovino za pridobivanje lahko uporabimo lesne ostanke, prah, predelan odpadni les in tudi les, obdelan z zaščitnimi sredstvi (Shupe in Hse, 2006).

2.3.1 Uporaba utekočinjenega lesa kot goriva

Mikuljan (2008) je utekočinjen les uporabila kot dodatek komercialnim in biogorivom (ekstra lahko kurilno olje, bioetanol 75 %, 100 % rafinirano sončnično olje). Les je utekočinjala po dveh postopkih, v prvem primeru s klasičnim načinom segrevanja v reaktorju in v drugem z uporabo mikrovalov za segrevanje reakcijske zmesi, ki se je tudi izkazal za učinkovitejšega. Utekočinjenje je potekalo v glicerolu z žveplovo kislino kot katalizatorjem. V njeni raziskavi je bilo ugotovljeno, da ima UL višjo kurilno vrednost od suhega lesa in tako predstavlja eno izmed alternativ kurilnemu olju, vendar pa v obstoječi obliki ni bil primeren za gorivo. Kvaliteto mu zmanjšujeta visoka stopnja vlage v gorivu ter visok ostanek (22,75 %) po gorenju. Prav tako je med gorenjem zaradi vsebnosti vode in žvepla v gorivu prihajalo do eksplozij.

Yamazaki in sod. (1988) so kemijsko utekočinjen les mešali s petrolejem in 2-etilheksil alkoholom in ga uporabili kot gorivo v bencinskih in dizelskih motorjih in gorilnikih. Mešanica goriv se ni izkazala primerna za bencinske motorje, možna pa je bila uporaba v dizelskih motorjih in določenih gorilnikih. Višja vsebnost utekočinjenega lesa je prispevala k višji viskoznosti goriva in s tem povezanima slabši izgorevnosti in izkoristku.

2.3.2 Uporaba utekočinjenega lesa kot lepila

Kunaver in sod. (2010) so les utekočinjen v mešanici reagentov glicerola in dietilen glikola (4:1) ter p-toluensulfonske kisline uporabili v kombinaciji z melamin-formaldehidnimi oz. melamin-urea-formaldehidnimi smolami kot lepilo za iverne plošče. Kljub 50 % deležu UL se mehanske lastnosti plošč niso bistveno poslabšale, zmanjšalo pa se je izhajanje prostega rakotvornega formaldehida iz plošč. Razlog za to avtorji pripisujejo aromatski sestavi utekočinjenih produktov lignina in reakciji teh s prostim formaldehidom med procesom zamreženja. Utekočinjen les se je tako izkazal kot možen nadomestek sintetičnim smolam.

Alma in Basturk (2006) sta vinski trs (*angl. grapevine cane*), ki sicer predstavlja odpadni material, utekočinila v fenolu z dodatkom žveplove kisline kot katalizatorja. Pri danih pogojih (150 °C, 120 min) sta utekočinila 92 % delež vinskega trsa, iz katerega sta nato sintetizirala fenol formaldehidno lepilo tipa rezol, katerega lastnosti so ustrezale zahtevam po JIS (Japanese Industrial Standard) o strižnih trdnostih suhih lepilnih spojev za vezane plošče.

Budija in sod. (2009a) so proučevali možnosti samozamreženja utekočinjene topolovine. Reakcija je potekala 95 min pri temperaturi 150 °C, razmerje lesne iveri:DEG je znašalo 1:5. Reakcija je bila katalizirana z dodatkom 3 % žveplove kisline glede na maso reagenta. Nezreagirani DEG so po končani reakciji iz utekočinjenega produkta odstranili. V svoji raziskavi so ugotovili, da s sušenjem pri temperaturi 130 °C produkt samozamreži in tako lahko predstavlja možnost uporabe pri izdelavi lesnih plošč.

2.3.3 Recikliranje odpadnega lesa

Opadni les, zaščiten s sredstvom CCA, je možno utekočiniti s kemičnim postopkom, podobno kot nezaščitenega. Les, utekočinjen v fenolu s kislim katalizatorjem pri povišani temperaturi, se nato razredči z vodo ali topilom na vodni osnovi. Oborina komponent kroma, bakra in arzena se iz raztopine odstrani s filtracijo ali centrifugiranjem. Raziskava kaže, da je možno na tak način odstraniti do 99 % vseh nevarnih komponent, ki jih je možno ponovno uporabiti v proizvodnji zaščitnih sredstev. Pridobljen utekočinjen les lahko služi kot surovina za pripravo polimernih materialov, kot so poliuretani in fenolne smole (Shupe in Hse, 2006).

2.3.4 Fenol formaldehidne in epoksidne smole

Lee in Chen (2008) sta z utekočinjenjem lesa vrste *Cryptomerja japonica* v fenolu in kislinskima katalizatorjema HCl in H_2SO_4 pripravila fenol formaldehidno smolo tipa novolak. Z uporabo katalizatorja H_2SO_4 , ki se je izkazal za boljšega, sta v času reakcije 60 min in pri temperaturi 130 °C dosegla 95 % izkoristek utekočinjenja in manjši delež nezreagiranega fenola (21,8 %). Pri reakciji UL s formalinom (kar je vodna raztopina formaldehida) je prišlo do eksotermne reakcije. Fenol formaldehidna smola novolak se je pri povišani temperaturi raztopila, ko pa ji je bil dodan heksamín, je postala netopna. Ko sta jo pomešala z lesnim prahom, heksamínom in cinkovim stearatom (60:30:10:1), se je ustvaril polimerni material z dobrimi mehanskimi lastnostmi.

Zhang in sod. (2007) so preizkušali lastnosti fenol formaldehidnih smol na osnovi utekočinjenega lesa. Les so utekočinjali v fenolu (1:4) z dodano fosforno kislino (6 %), pri temperaturi 160 °C in času 2 h. Ugotovili so, da imajo vezane plošče, zlepljene s smolami na osnovi UL jelke ali topola, v primerjavi z običajnimi fenol formaldehidnimi smolami višje razslojne trdnosti. Tako dobljeni polimerni materiali so glede na dosežene tlačne trdnosti primerljive običajnim fenol formaldehidnim smolam, še posebno pri temperaturah stiskanja 140 °C, vendar pa absorbirajo večjo količino vode, kar avtorji pripisujejo ostanku nezreagiranega lesa v produktu.

Kishi in sod. (2006) so z rezorcinolom utekočinjali smrekovino. Razmerje med lesom in rezorcinolom je znašalo 1:2, utekočinjanje pa je potekalo pri temperaturi 250 °C in časih reakcije 30 min do 4 h pri atmosferskem tlaku z dodanim katalizatorjem H_2SO_4 , ter 30 min do 6 h v zaprti reaktorski posodi brez katalizatorja. Epoksidne smole so sintetizirali z reakcijo fenolnih –OH skupin utekočinjenega lesa z dodanim epiklorhidrinom (10:1). Mehanske in adhezivne lastnosti epoksidnih smol na osnovi UL so presegale lastnosti komercialno dostopne epoksidne smole in bi tako lahko bile primerne za izdelavo naravnih kompozitov.

2.3.5 Poliuretanske pene in premazna sredstva

Mihalić (2007) je utekočinjen les uporabil kot surovino za sintezo poliestra. Topolovino je utekočinjal z DEG (1:4) s katalizatorjem H_2SO_4 pri temperaturi 150 °C ter reakcijskem času do 80 min. Produkta UL ni filtriral, ker ostanek ni vplival na lastnosti PU pene. Za proizvodnjo PU pene je uporabil linearni poliester, ki ga je sintetiziral iz utekočinjenega lesa ter z dodatkom adipinske kisline (ADA) oz. anhidrida ftalne kisline (AFK) in katalizatorja Bu_2SnO . Z reakcijo funkcionalnih sestavin in metilen difenil diizocianata (MDI) so se tvorile pene nizke gostote, ki so imele dobro mehansko trdnost in visoko sposobnost vpijanja vode. Ugotovil je, da dodan AFK in višji delež UL izboljšata absorpcijske lastnosti pen. Takšne pene so primerne za uporabo v cvetličarstvu in so lažje razgradljive od sintetičnih.

Kurimoto in sod. (2000) so v kombinaciji glicerola in PEG400 (povprečna molekulska masa, 400) utekočinjali les vrste *Cryptomerja japonica*. Reakcija je potekala 75 min pri temperaturi 150 °C, razmerje med reaktanti G:PEG: H_2SO_4 pa je znašalo 10:90:3. PU filme

so pripravili iz utekočinjenega lesa, raztopljenega v diklorometanu in z dodanim polimernim metilen difenil diizocianatom (PMDI). Da bi pridobili PU filme s stabilnimi mehanskimi lastnostmi, so jih toplotno obdelali v sušilnici pri temperaturi 100 °C (8 h). Ugotovili so, da se s povišanjem stehiometrijskega razmerja NCO/OH z 0,8 na 1,4 poveča izmerjen Youngov modul in prav tako natezna trdnost PU filmov. Povečevanje deleža UL prispeva k večji togosti PU filma.

Prav tako so Kurimoto in sodelavci (2001) proučevali vpliv posameznih lesnih vrst na lastnosti PU filmov, pripravljenih iz utekočinjenega lesa. Utekočinjali so les drevesnih vrst japonskega macesna (*Larix leptolepis* Gordon), rdečega bora (*Pinus densiflora* Siebold *et* Zuccarini), bora (*Pinus radiata* D. Don), breze (*Betula maximonicziana* Regel), bukve (*Fagus crenata* Blume) in hrasta (*Quercus mongolica* Fischer) v kombinaciji glicerola in PEG400 (1:9). Utežno razmerje les/reagent/katalizator je znašalo 30/90/2,7 g. Kot katalizator so uporabili H₂SO₄. Reakcija je potekala 75 min pri temperaturi 150 °C. PU filmi so bili pripravljeni na enak način kot v prejšnji raziskavi. Ugotovili so, da imajo filmi, pripravljeni z višjim stehiometrijskim razmerjem NCO/OH, večjo natežno trdnost in izmerjen Youngov modul, medtem ko je njihova razteznost manjša. Mehanske lastnosti so varirale glede na lesno vrsto. Na gostoto zamreženja je imela velik vpliv viskoznost UL. Kot navajajo avtorji, je krivulja porazdelitve molekulске mase sestavljena iz večje, ki predstavlja razgrajene lesne komponente v postopku solvolize, ter manjše, ki je mešanica nezreagiranega topila ter substanc z nizko molekulsko maso. Produkti z odstotno višjim območjem razgrajenih lesnih komponent so imeli višjo viskoznost in zato bolj toge mehanske lastnosti, kar bi lahko pomenilo, da te komponente pripomorejo k večji zamreženosti filma.

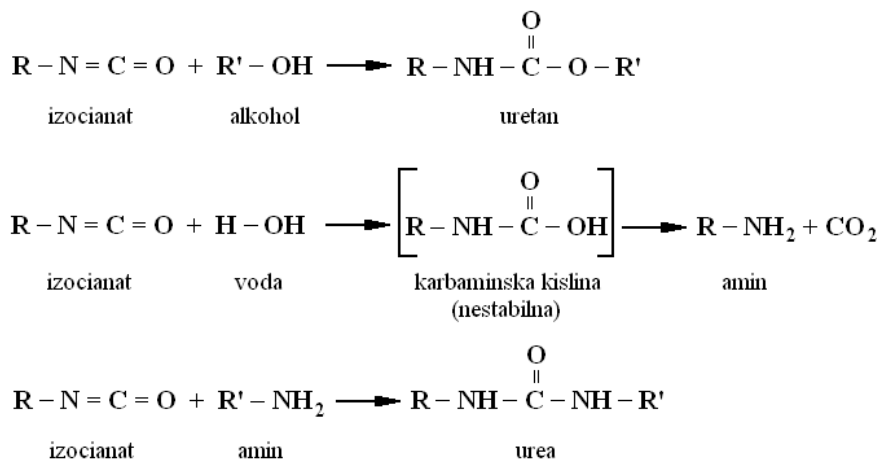
2.4 POLIURETANSKA PREMAZNA SREDSTVA

Z razvojem procesa poliadicije je leta 1937 nemški kemik Otto Bayer s sodelavci odkril obetavno uporabnost reakcije med večfunkcionalnimi izocianati in polioli, torej snovmi, ki vsebujejo reaktivne hidroksilne skupine (Bulian in Graystone, 2009, Polyurethane, 2011). Poliuretani so se sprva uporabljali kot nadomestek gume, kasneje pa tudi za impregnacijo papirja, proizvodnjo oblačil odpornih na iperit in zaščitne premaze. Komercialno dostopni so postali šele konec 50. let z razvojem nizko cenovnih polieter poliolor in poliuretanskih pen, ki so se uporabljale v tapetništvu (Polyurethanes, 2012). Poliuretane še danes najdemo v različnih oblikah, zaradi svoje vsestranskosti se uporabljajo v proizvodnji plastičnih mas, poliuretanskih pen, lepil in tudi premaznih sredstev, ki jih odlikujejo fleksibilnost, trdota, odpornost na obrabo in kemikalije, dobra oprijemnost in hitro sušenje (Bulian in Graystone, 2009).

2.4.1 Kemijske značilnosti in sestava poliuretanov

Poliuretani nastanejo s primarno reakcijo med izocianatnimi (–NCO) skupinami in hidroksilnimi (–OH) skupinami poliola, pri čemer se oblikujejo uretanske vezi. Rezultat reakcije med diizocianatom in diolom je linearni poliuretan, če so v postopku uporabljeni

večfunkcionalni izocianati in polioli, pa je struktura polimera razvejana ali celo zamrežena (Brock in sod., 2010).



Slika 7: Reakcije izocianatnih skupin (povzeto po Brock in sod., 2010: 84).

Izocianatne skupine v splošnem reagirajo z večino funkcionalnih skupin, ki jih vsebujejo bodisi alkoholi, fenoli, amini, amidi in tudi voda (Bulian in Graystone, 2009; Kaminski in Urban, 1997a), običajno prisotna ob visoki relativni vlažnosti v prostoru ali kot absorbirana v sistemu. V primeru reakcije z vodo nastane nestabilna karbaminska kislina, ki razpade na CO₂ in amin. Nastali amini nato hitro zreagirajo s preostalimi izocianatnimi skupinami in oblikujejo polimere z urea vezmi. Ta stranska reakcija je predvsem pojavna v sistemih, ki utrjujejo z vlago iz zraka (Brock in sod., 2010). Nastanek CO₂ je sicer zaželen pri sintezi PU pen, pri premaznih sredstvih pa predstavlja problem, ki pa ga je s pogoji zamreževanja, zlasti z relativno vlažnostjo in temperaturo, možno uravnavati (Kaminski in Urban, 1997a). Pomemben dejavnik je temperatura utrjevanja, pri povišani temperaturi (100 °C - 125 °C) je utrjevanje hitrejše, večja je zamreženost strukture in v povezavi z njo odpornost proti kemikalijam. Izboljšajo se tudi adhezijske lastnosti (Saunders in Frisch, 1964).

2.4.2 Osnovna delitev PU sredstev

2.4.2.1 Enokomponentni PU sistemi

Vsebujejo raztopino poliolorov osnovne smole s presežkom izocianata, imenovano prepolimer. Utrjevanje poteka z reakcijo prostih izocianatnih skupin z vlago iz zraka ter oblikovanjem urea skupin, pri tem pa se kot stranski produkt izloča CO₂. Velikokrat vsebujejo aditive, ki nase vežejo vodo, da se s tem prepreči zgoščevanje produkta še pred nanašanjem (Brock in sod., 2010). Poleg sistemov, ki reagirajo z absorbirano vlago, v to skupino sodijo tudi sistemi z blokiranimi izocianati, kjer je reaktivnost izocianata začasno maskirana in se sprost pri povišani temperaturi, pa tudi PU disperzije in praškasti PU premazi (Brock in sod., 2010; Bulian in Graystone, 2009).

2.4.2.2 Dvokomponentni PU sistemi

Pri dvokomponentnih sistemih izocianat hranimo ločeno od osnovne smole in ga z njo zmešamo direktno pred samim postopkom nanašanja. Utrjevanje nato poteka kemično z reakcijo med izocianatnimi –NCO skupinami in –OH skupinami poliola, lahko pri sobni ali povišani temperaturi oz. z dodatkom katalizatorja, odvisno od vrste uporabljenega izocianata (Brock in sod., 2010; Bulian in Graystone, 2009). Pri nanašanju premazov pri sobni temperaturi se vpliv relativne zračne vlažnosti kaže s formiranjem urea vezi, in sicer naj bi se po raziskavah ob tem porabilo tudi do 30 % –NCO skupin (Saunders in Frisch, 1964). Pojav sam sicer nima tako negativnega učinka, vendar pa lahko močno spremeni stehiometrijsko razmerje (Müller in Poth 2006). Ker poznamo mehanizem utrjevanja, je smiselno izračunati stehiometrijsko razmerje, pri čemer dosežemo optimalen rezultat, ko je število –OH skupin poliola enako številu –NCO skupin izocianata. Z zmanjševanjem deleža izocianata postane premaz fleksibilnejši, vendar mehansko in kemijsko slabše odporen. Ko delež izocianata povečujemo, se zaradi formiranja urea skupin premreženost poveča (Brock in sod., 2010). Večji porabi izocianata se zaradi njegove visoke cene skušamo izogniti.

Izbira primernih reaktantov je, glede na zahtevane končne lastnosti, ključnega pomena pri proizvodnji PU sredstev. Ob tem imamo na voljo širok spekter izocianatov, poliolov, katalizatorjev in aditivov.

2.4.2.2.1 Polioli

Za reakcije z izocianati so na voljo pripravki različnih smol, ki vsebujejo reaktivne hidroksilne skupine. Müller in Poth (2006) omenjata naslednje:

- Nasičeni poliestri: Zaradi visoke reaktivnosti je mogoča uporaba različnih vrst poliestrov, katere izberemo glede na zahteve končnega proizvoda. S kombinacijami je možno doseči optimalno razmerje med trdoto in elastičnostjo ter obstojnost na vremenske vplive.
- Polietri: So cenejši, dobljeni filmi so zelo elastični, vendar slabo odporni na vremenske vplive.
- Alkidne smole: V primerjavi z nasičenimi poliestri reakcija z izocianati ni tako izrazita. Imajo dobre omakalne sposobnosti in dosežejo visok sijaj.
- Akrilne smole: Njihova prednost je hitro utrjevanje, so zelo dobro odporne na kemikalije in topila. Če ne vsebujejo aromatskih elementov, se z uporabo alifatskih izocianatov dosežejo visoke odpornosti na vremenske vplive.
- Epoksidne smole, epoksidne estrske smole, PVC kopolimeri in polivinil acetali.

Reaktivne hidroksilne skupine pa najdemo tudi v sestavnih komponentah rastlin, kot so npr. polisaharidi in lignin in bi lahko služili kot polioli za pripravo poliuretanov. Raziskave kažejo, da imajo tako pripravljeni poliuretani izvrstne mehanske in temperaturne lastnosti, so pa tudi biorazgradljivi.

- Polioli iz rastlinskih olj: Rastlinska olja kot sta ricinovo in olje iz gorčičnih semen (*angl. lesquerella oil*) predstavljajo relativno zanimiv vir obnovljive surovine za pripravo biopolimerov. Sestavlja jih mešanica običajno nenasičenih trigliceridov, ki vsebujejo maščobne kisline, katere imajo na svoji hrbtenici proste hidroksilne skupine (Dwan'Isa in sod., 2005). Akram in sod. (2008) so z borom modificirane poliole ricinovega olja uspešno uporabili pri sintezi zaščitnega PU premaza proti rji.
- Polioli iz utekočinjenega lesa: Les sestavlja mešanica lignina in ogljikovodikov (celuloza in hemiceluloze), ter manjše količine ekstraktivov in anorganskih snovi, katerih vsebnost se od drevesa do drevesa razlikuje. Da bi les lahko uporabili kot surovino za polimerne materiale, ga je potrebno utekočiniti. Z uporabo fenolov v procesu utekočinjenja pridobimo produkte s fenolnimi enotami, primerne za proizvodnjo fenolnih smol. Pri uporabi polihidričnih alkoholov (etilen glikol, dietilen glikol, ...) pa je rezultat utekočinjen les, ki vsebuje hidroksilne skupine in je kot tak primeren za reakcijo z izocianati (Dwan'Isa in sod., 2005).

Vendar pa imajo poliuretani na osnovi naravnih komponent, kakršen je tudi utekočinjen les, svoje omejitve. Velikokrat ni možno nadzorovati njihove kemijske strukture ali porazdelitve molekulske mase. Prav tako so pripravljeni produkti zelo hidrofilni in s časom lahko absorbirajo vodo, kar pa pomeni, da se njihove lastnosti lahko spremenijo (Dwan'Isa in sod., 2005).

2.4.2.2.2 Izocianati

Imajo v dvokomponentnih premazih funkcijo utrjevalca. Delimo jih na dva tipa, aromatske (toluen diizocianat – TDI, metilen difenil diizocianat – MDI) in alifatske (heksametilen diizocianat – HDI) oz. cikloalifatske (izoforon diizocianat – IPDI). Pri sintezi PU se večinoma uporabljajo cenovno bolj ugodni aromatski izocianati, ki so visoko reaktivni in lahko hitro reagirajo že pri sobni temperaturi, medtem ko je pri alifatskih potrebno povišati temperaturo ali dodati katalizator (Brock in sod., 2010; Polus, 2003). Vendar pa so filmi, tvorjeni z aromatskimi izocianati, kljub visoki trdoti in odpornosti na kemikalije in topila zelo slabo vremensko obstojni. Razlog za to je foto-oksidacija aromatskega obroča, ki povzroči rumenjenje filma in je pri premazih seveda nezaželena. Z uporabo alifatskih izocianatov dosežemo obstojnost na vremenske vplive, večjo elastičnost filma in dobro odpornost na kemikalije. Cikloalifatski izocianati so manj reaktivni in omogočajo večjo trdoto filma, vendar na račun elastičnosti. Za uravnoteženje lastnosti je smiselna uporaba kombinacij prej omenjenih izocianatov (Müller in Poth, 2006). Ker so vsi bolj ali manj močno strupeni, se v premaznih sredstvih uporabljajo le modificirani z metodami oligomerizacije. To jih naredi bolj varne za uporabnika, vendar potreba po osebni zaščitni opremi ostaja (Müller in Poth, 2006).

2.4.2.2.3 Katalizatorji

Katalizatorje, s katerimi pospešimo reakcijo utrjevanja, delimo na aminske (1,4-diazabiciklo [2.2.2] oktan, dimetilcikloheksilamin) ter organske soli na osnovi kovin, kot so kositer (kositrov dibutildilavrat), cink (cinkov karboksilat) in bizmut (bizmutov oktanat). Medtem ko prvi povečujejo nukleofilne reakcije hidroksilnih skupin, druge učinkujejo na elektrofilne reakcije izocianatnih skupin. S primerno kombinacijo se lahko doseže učinek sinergije (Müller in Poth, 2006; Brock in sod., 2010). Izbira primerne katalizatorja je zelo pomembna, saj nekateri dajejo prednost reakciji med izocianatom in poliolom, drugi med izocianatom in vodo, spet tretji reakciji trimerizacije izocianata (Saunders in Frisch, 1964; Brock in sod., 2010).

2.4.3 Dvokomponentni PU premazi na vodni osnovi

Za razliko od klasičnih PU premazov se v premaznih sredstvih na vodni osnovi kot topilo uporablja voda. Ti okolju prijaznejši sistemi so bili razviti konec 80. let in imajo lastnosti utrjenega filma primerljive lastnostim klasičnih dvokomponentnih proizvodov, njihova pomembna prednost pa so manjše emisije hlapnih organskih spojin (HOS) (Brock in sod. 2010; Müller in Poth, 2006). Kot funkcionalni polioli se običajno uporabljajo vodne disperzije na osnovi poliakrilatov ali poliestrov (Brock in sod. 2010), vendar pa ima delovanje vode kot topila v PU sredstvih svoje slabosti. Izocianat namreč z vodo reagira, pri čemer se sprošča CO₂. Reaktivnost izocianata z drugimi skupinami poteka v naslednjem vrstnem redu (Bulian in Graystone, 2009):

aminske skupine > hidroksilne skupine > hidroksilne skupine (voda) > karboksilne skupine

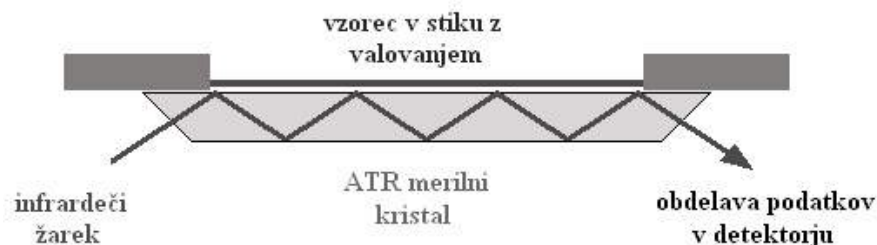
Če torej izberemo ustrezen izocianat s hidrofobnimi lastnostmi, bo njegova reaktivnost s hidroksilnimi skupinami vode manjša kot s hidroksilnimi ali aminskimi skupinami poliola (Müller in Poth, 2006). Hidrofobne lastnosti imajo predvsem alifatski in cikloalifatski izocianati. Ob uporabi hidrofilnih izocianatov morajo ti biti ustrezno modificirani na način, da je njihova reaktivnost sterično ovirana (zadržana) (Müller in Poth, 2006). Primeren nevtralizacijski amin pri tem začasno blokira lastnosti izocianata, dokler voda ne izide iz sistema. S tem se prepreči reakcija z vodo in formiranje urea vezi namesto zaželene reakcije s poliolom (Bulian in Graystone, 2009; Brock in sod. 2010). Ko združimo obe komponenti, se z učinkovitim mešanjem oblikujejo manjši delci, med katere se pomešajo koloidni delci funkcionalnega poliola. Z združevanjem delcev se nato tvori zamrežen film (Müller in Poth, 2006).

Pri izračunu stehiometrijskega razmerja moramo upoštevati tako nepričakovane reakcije z vodo, kot tudi reakcije z vlago iz zraka. Smiselno je zato uporabiti tudi do 50 % presežek izocianatnih funkcionalnih skupin (Müller in Poth, 2006). Ker je ob višjih relativnih vlažnostih izhajanje topila (vode) še dodatno oteženo, je pri večini premazov na vodni osnovi zahtevano stehiometrijsko razmerje NCO:OH celo 2:1, da s tem preprečimo vsebnost nezreagiranih funkcionalnih skupin poliola v sistemu (Kaminski in Urban, 1997b).

2.5 UPORABA FT-IR SPEKTROSKOPIJE

Pri infrardeči (IR) spektroskopiji skozi vzorec preide IR svetloba, ki jo vzorec določen del absorbira. Dobljen spekter je tako posledica molekularne absorpcije in transmisije IR svetlobe, nekakšen prstni odtis vzorca, pri katerem absorpcijski trakovi ustrezajo frekvencam vibriranja vezi v funkcionalnih skupinah, ki so v snovi. Zaradi unikatne zgradbe snovi, se infrardeči spekter za vsako sestavino razlikuje, intenziteta trakov pa nam poleg tega lahko da informacijo o količini sestavine (spojine) v zmesi. Tako je možna uporaba FT-IR spektroskopije za identifikacijo neznanih snovi, kontrolo kvalitete ali sestave vzorca ter količino komponent v zmesi (Introduction to Fourier Transform ... , 2001).

V splošnem z nihajno spektroskopijo ugotavljamo, koliko infrardeče svetlobe, glede na njeno valovno dolžino, vzorec absorbira oz. prepusti. Najprej posnamemo spekter sevanja vira IR svetlobe (ozadje) ter nato še spekter, ki ga dobimo, ko žarek potuje preko vzorca (spekter vzorca). Razmerje med spektrom vzorca in ozadja je absorpcijski spekter vzorca (Fourier transform spectroscopy, 2011). Proces analize poteka približno takole: Pri delu v tehniki ATR (*Attenuated Total Reflectance*) je IR žarek usmerjen na optični kristal pod določenim kotom. Ustvari se šibko valovanje, segajoče le nekaj mikrometrov ($0,5\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$) nad površino kristala, ki mora biti z vzorcem v tesnem stiku. V območjih, kjer vzorec absorbira IR svetlobo, bo valovanje spremenjeno in poslano nazaj v IR žarek, ki nato izstopi na drugi strani kristala in prehaja v detektor IR spektrometra (FTIR Spectroscopy: Attenuated ... , 2005).



Slika 8: Merjenje v tehniki ATR (povzeto po FTIR Spectroscopy: Attenuated ... , 2005).

Naprava posname signal oz. t.i. interferogram, pri katerem so vsa nihanja posneta simultano. Dekodiranje tega signala poteka z metodo Fourierjeve transformacije, rezultat pa je prikaz nihajnih spektrov v obliki, primerni za nadaljnjo analizo (Introduction to Fourier Transform ... , 2001).

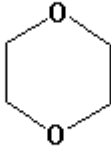
Optični kristali, ki se uporabljajo za analize, so lahko iz različnih materialov, izbira primerne pa je odvisna od lastnosti snovi, ki jo analiziramo. Običajno uporabljamo kristale iz cinkovega selenida ali germanija za analizo tekočih in neabrazivnih materialov, ker so dovzetni za poškodbe. Diamantni kristali, ki so tudi najkvalitetnejši, se uporabljajo pri analizi trših materialov (FTIR Spectroscopy: Attenuated ... , 2005).

3 MATERIAL IN METODE

3.1 UPORABLJENE KEMIČALIJE

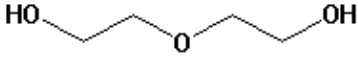
3.1.1 Topila

3.1.1.1 1,4-dioksan

proizvajalec	Merck	
CAS število	123-91-1	
kem. formula	$C_4H_8O_2$	
sinonimi	Glikoletileter 1,4-dietilen dioksid	
molska masa	88,11 g/mol	
tališče	12 °C	
vrelišče	101,5 °C (1013 hPa)	
gostota	1,03 g/cm ³ (20 °C)	
vrednost pH	6-8 (500 g/l, H ₂ O, 20 °C)	
		1,4-dioksan (Merck Chemicals, 2010)

Je brezbarvna heterociklična organska spojina s sladkim vonjem, podobnim dietiletru. Pri sobni temperaturi in tlaku je v tekočem stanju. Uporablja se kot topilo v laboratorijih in praktičnih aplikacijah, pa tudi kot stabilizator. Je kancerogen, draži oči in dihala, povzroča pa naj bi tudi okvare centralnega živčevja, jeter in ledvic. Zelo dobro se meša z vodo in se težko naravno razkrajaja, kar predstavlja problem onesnaževanja okolja (Dioxane ... , 2011).

3.1.1.2 Dietilen glikol

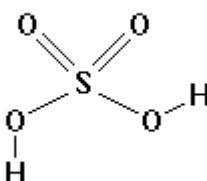
proizvajalec	Merck	
CAS število	111-46-6	
kem. formula	$(HOCH_2CH_2)_2O$	
sinonimi	2,2-dihidroksidietil eter Diglikol	
molska masa	106,12 g/mol	
tališče	- 9 °C (DIN 51583)	
vrelišče	242 °C - 247 °C (1013 hPa)	
gostota	1,1184 g/cm ³ (20 °C)	
vrednost pH	6-8 (200 g/l, H ₂ O, 20 °C)	
		Dietilen glikol (Merck Chemicals, 2010)

Je organska spojina brez barve in vonja. Je higroskopska, meša se z vodo, alkoholom, etrom, acetonom in etilen glikolom. Pogosto se uporablja kot topilo za nitroceluloze,

smole, barve, olja in ostale organske spojine. Med drugim se uporablja kot surovina pri organskih sintezah (npr. pri sintezi 1,4-dioksana) in je sestavna komponenta v zavornih tekočinah, lubrikantih, antifrizu, umetni megli itd. Je toksičen, zato ga v izdelkih za osebno nego (kreme, deodoranti) nadomeščajo z dietilen glikol etri (Diethylene glycol ... , 2011).

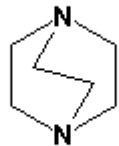
3.1.2 Katalizatorji

3.1.2.1 Žveplova(VI) kislina

proizvajalec	Merck	
CAS število	7664-93-9	
kem. formula	H ₂ SO ₄	
sinonimi	Žveplova kislina	
molska masa	98,08 g/mol	
tališče	3 °C	
vrelišče	335 °C (1013 hPa)	
gostota	1,836 g/cm ³ (20 °C)	Žveplova kislina (Sulfuric acid ... , 2011)
vrednost pH	0,3 (49 g/l, H ₂ O, 25 °C)	

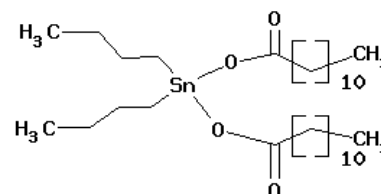
Koncentrirana žveplova(VI) kislina (okoli 96 %) se uporablja v različnih tehnoloških postopkih in je osnovna kemikalija kemijske industrije. Z vodo se meša v vseh koncentracijah, reakcija ob tem pa je močno eksotermna. Je oksidant in zelo higroskopna, vodo odvzema tudi spojinam. Sladkor (saharoza C₁₂H₂₂O₁₁) pretvori v ogljik in tudi les v njej poogleni (Sulfuric acid ... , 2011).

3.1.2.2 1,4-diazabiciklo [2.2.2] oktan

proizvajalec	Merck	
CAS število	280-57-9	
kem. formula	C ₆ H ₁₂ N ₂	
sinonimi	Trietilendiamin DABCO	
molska masa	112,18 g/mol	
tališče	155 °C - 158 °C	
vrelišče	174 °C - 176 °C (1013 hPa)	
gostota	1,14 g/cm ³ (25 °C)	1,4-diazabiciklo [2.2.2] oktan (Merck Chemicals, 2010)
vrednost pH	10,8 (10 g/l, H ₂ O, 20 °C)	

3.1.2.3 Dibutilkositrov dilavrat

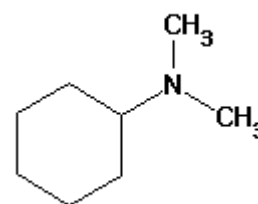
proizvajalec	Merck
CAS število	77-58-7
kem. formula	$C_{32}H_{64}O_4Sn$
sinonimi	Dibutil bis(lavroksiloksi) kositer
molska masa	631,55 g/mol
tališče	25 °C - 27 °C
vrelišče	> 250 °C (1013 hPa)
gostota	1,05 g/cm ³ (20 °C)
vrednost pH	



Dibutilkositrov dilavrat (Merck Chemicals, 2010)

3.1.2.4 N,N-dimetilcikloheksilamin

proizvajalec	Merck
CAS število	98-94-2
kem. formula	$C_8H_{17}N$
sinonimi	N-cikloheksildimetil amin
molska masa	127,22 g/mol
tališče	- 60 °C
vrelišče	160 °C - 161 °C (1013 hPa)
gostota	0,85 g/cm ³ (20 °C)
vrednost pH	12 (5 g/l, H ₂ O, 20 °C)



N,N-dimetilcikloheksilamin (Merck Chemicals, 2010)

3.1.3 Utrjevalec YCM402 (Renner Italia S.p.a)

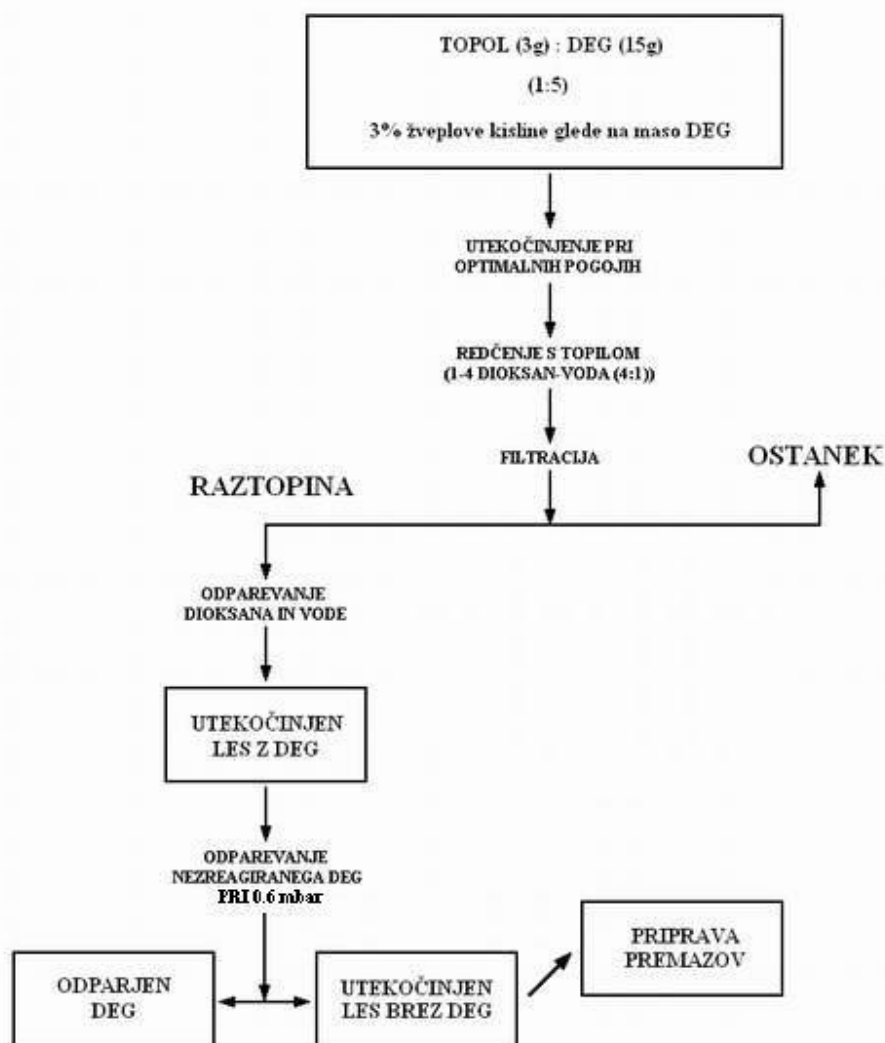
Predstavljeni so tehnični podatki izocianatnega utrjevalca YCM402.

	Sestava	Koncentracija (%)
Komponenta CAS število	1-metiloksi-2 propil acetat 98-94-2	$28.5 \leq c < 30$
Komponenta CAS število	heksameten-1,6 diizocianat 108-65-6	$0.2 \leq c < 0.25$
Komponenta CAS število	2-metoksi propil acetat 70657-70-4	$0.1 \leq c < 0.5$
Komponenta CAS število	N,N-dimetilcikloheksilamin 98-94-2	$0.9 \leq c < 1$

3.2 PRIPRAVA UTEKOČINJENEGA LESA

3.2.1 Utekočinjanje lesa

Utekočinjali smo les črnega topola (*Populus nigra* L.). Pri postopku utekočinjenja smo uporabili lesne iveri frakcije 0,237, ki smo jih dodali dietilen glikolu (DEG) v masnem razmerju 1:5. Žveplovo(VI) kislino smo uporabili kot katalizator in je dodali 3 % glede na maso DEG. Razmerje mas reaktantov je že bilo optimizirano v prejšnjih raziskavah (Budija in sod., 2009a). Shema priprave utekočinjenega lesa je prikazana na sliki 9.



Slika 9: Shema priprave utekočinjenega lesa (Budija in sod., 2009b: 276).

V tankostenske epruvete (Schott, FIOLAX 25 mm × 200 mm) smo natehtali 15 g DEG, dodali 0,45 g žveplove(VI) kisline in premešali s stekleno palčko, sicer žveplova kislina potone na dno epruvete zaradi višje gostote. V reagent smo nasuli še 3 g lesnih iveri in reakcijsko zmes enakomerno premešali. V nadaljnjih poizkusih smo, ob enakih masnih razmerjih, količine reaktantov povečali na 25 g DEG, 0,75 g žveplove(VI) kisline in 5 g

lesnih iveri. Epruvete z reakcijsko zmesjo smo potopili v oljno kopel (IKA-WERKE HB4 Basic) s silikonskim oljem temperature 150 °C. Ker je delež utekočinjenega lesa (DUL) odvisen tudi od intenzivnosti mešanja med utekočinjanjem, smo vsakih 8-10 min reakcijsko zmes premešali s stekleno palčko. Po času trajanja reakcije 95 min smo epruvete z dobljenim produktom utekočinjenega lesa za približno 5 min potopili v hladno vodo, da smo reakcijo zaključili.

Pri utekočinjanju lesa v 1000 ml reaktorski posodi smo natehtali 100 g iveri topolovine, 500 g DEG in 15 g žveplove(VI) kisline. Optimalni čas utekočinjanja smo določili v preliminarnih raziskavah (glej poglavje 3.2.2.2), delovno temperaturo v oljni kopeli pa smo povišali na 180 °C. Za mešanje reakcijske zmesi med reakcijo utekočinjenja smo uporabili mešalo IKA RW20 digital (260 vrt./min). Po 95 min trajanja utekočinjanja smo reakcijsko posodo s produktom potopili v hladno vodo in s tem zaključili reakcijo.



Slika 10: Utekočinjanje v tankostenskih epruvetah



Slika 11: Utekočinjanje v reaktorski posodi.

Produkt utekočinjenja smo razredčili z zmesjo 1,4-dioksana in destilirane vode (4:1) in ga prefiltrirali. Filtrirni papirji (Sartorius Filter Discs (Quant.), grade 388, 84 g/m²) so bili predhodno osušeni (103 °C, 30 min) in stehtani. Uporabljene filtrirne papirje z oborino, ki ni bila topna v sistemu topil (1,4-dioksan/voda), smo postavili za 24 h v sušilnik temperature 103 °C, jih ponovno stehtali in tako v nadaljevanju po enačbi (1) oz. (5) izračunali deleže utekočinjenega lesa (DUL). Sistem topil 1,4-dioksana in destilirane vode smo kasneje iz produkta odparili z napravo Rotavapor R-114, povezano z membransko črpalko Vacuubrand PC 3003 VARIO. Pri povišani temperaturi od 80 °C do 95 °C v oljni kopeli in pri končnem tlaku 1 mbar smo odstranili vse hlapne substance, ki so imele pri teh določenih pogojih točko vrelišča. Iz produkta je zaradi nižje točke vrelišča najprej izšla voda, nato še 1,4-dioksan, ki smo ga lahko ponovno uporabili za izpiranje.

3.2.2 Določanje deleža utekočinjenega lesa

3.2.2.1 Optimizacija utekočinjenja v tankostenskih epruvetah

Čuk in Kunaver (2009) navajata, da pri manjših količinskih razmerjih med lesom in reagentom na izkoristek utekočinjenja vplivata predvsem postopno dodajanje lesa v reakcijsko zmes ter intenzivnost mešanja med reakcijo. Prav slednje je pri manjših razmerjih reaktantov v začetku reakcije oteženo, kar se v končni fazi odraža v daljših časih utekočinjanja, pri katerih so doseženi podobni rezultati. Budija in sod. (2009a) tako ugotavljajo, da je najugodnejše razmerje med lesom in reagentom DEG 1:5, pri katerem se lesne iveri v topilu lahko enakomerno pomešajo. Za določanje optimalnega časa utekočinjanja ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) v tankostenskih epruvetah smo ugotavljali izkoristke reakcije pri trajanju (8, 15, 30, 45, 60, 75, 95, 105 in 130) min. Razmerje mas reaktantov je bilo optimizirano in je znašalo 3 g iveri topolovine, 15 g DEG in 0,45 g žveplove(VI) kisline.

Da bi ugotovili vpliv količine kislinskega katalizatorja na izkoristek reakcije ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$), smo ob nespremenjenem masnem razmerju med ivermi lesa in DEG (1:5) z različnim odmerkom žveplove(VI) kisline pri časih trajanja reakcije (8, 15, 30, 45, 60, 75, 95, 105, 130, 155, 180, 205, 230, 255, 280 in 305) min spremljali deleže utekočinjenja lesa (DUL). Količine dodanega katalizatorja (žveplove(VI) kisline) so znašale 1 %, 2 % ter 3 % glede na maso DEG.

V nadaljevanju smo preverili še, kakšen učinek ima na izkoristek reakcije ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 95 min) dolžina vmesnega časa med pripravo reakcijske zmesi in pričetkom reakcije. Epruvete z reakcijsko zmesjo (25 g DEG, 0,75 g žveplove(VI) kisline in 5 g lesnih iveri) smo pripravljene pustili 1 h oz. 24 h preden smo jih potopili v oljno kopel in s tem reakcijo začeli. Da bi dobili boljši pregled nad dobljenimi rezultati, smo izvedli več ponovitev poizkusa. Delež utekočinjenega lesa (DUL) smo izračunali po enačbi (1).

$$DUL = \left(1 - \left(\frac{m_{sk} - m_{fp}}{m_{les}} \right) \right) \times 100\% \quad \dots(1)$$

m_{sk} ...masa filtrirnega papirja z oborino (g)
 m_{fp} ...masa filtrirnega papirja (g)
 m_{les} ...masa dodanega lesa (g)
DUL ...delež utekočinjenega lesa (%)



Slika 12: Filtrirni papir z oborino.

3.2.2.2 Optimizacija utekočinjenja v reaktorski posodi

Optimalni čas utekočinjenja ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$) v reaktorski posodi smo ocenili z odvzemom manjših količin utekočinjenega produkta po (30, 45, 60, 75, 95, 105, 130, 155, 180, 205, 230, 255, 280 in 305) min trajanja reakcije. Odvzete vzorce s približno maso 10 g smo razredčili v sistemu topil 1,4-dioksana in destilirane vode (4:1) ter jih prefiltrirali skozi predhodno osušene ($103\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min) in stehtane filtrirne papirje (Sartorius Filter Discs (Quant.), grade 388, 84 g/m^2). Po filtraciji smo filtrirne papirje z oborino osušili ($103\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 h), jih ponovno stehtali in po enačbah (2) do (4) izračunali deleže utekočinjenega produkta (DUP). Razmerje mas reaktantov je bilo optimizirano in je znašalo 100 g iveri topolovine, 500 g DEG in 15 g žveplove(VI) kisline.

$$m_{ost} = m_{sk} - m_{fp} \quad \dots(2)$$

$$\%_{ost} = \frac{m_{ost}}{m_{vz}} \times 100 \quad \dots(3)$$

$$DUP = 100 - \%_{ost} \quad \dots(4)$$

m_{ost}	...masa suhega ostanka (g)
m_{sk}	...masa filtrirnega papirja z oborino (g)
m_{fp}	...masa filtrirnega papirja (g)
m_{vz}	...masa odvzetega vzorca (g)
$\%_{ost}$	...delež suhega ostanka (%)
DUP	...delež utekočinjenega produkta (%)

V procesu utekočinjanja smo želeli ponovno uporabiti destilirani DEG (glej poglavje 3.2.4). Destilat DEG vsebuje levulinsko kislino (približno 12 %), nastalo v procesu utekočinjenja lesa (Budija in sod., 2009a). Ima točko vrelišča v podobnih mejah kot DEG ($245\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $246\text{ }^{\circ}\text{C}$), zato pri vakuumski destilaciji iz produkta izideta skupaj. Ob reakciji izocianatov s snovmi, ki vsebujejo aktivne vodikove atome, so prvi podvrženi nukleofilnim adicijskim reakcijam, ki pa jih zakisanost produkta zadržuje (Kurimoto in sod., 2000). Zato smo zmanjšali količino kislinskega katalizatorja (žveplove(VI) kisline) na 2 % glede na maso DEG. Masno razmerje med ivermi topolovine in destilatom DEG je znašalo 1:5, reakcija pa je potekala 95 min pri temperaturi $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ v 1000 ml reaktorski posodi.

Skupni delež utekočinjenega lesa (DUL) pri utekočinjanju v reaktorski posodi smo izračunali po enačbi (5). Zaradi velike količine produkta smo le-tega prefiltrirali po delih in pri tem porabili 20 do 40 filtrirnih papirjev (Sartorius Filter Discs (Quant.), grade 388, 84 g/m^2). Ker je razporeditev produkta v reaktorski posodi nehomogena, smo za izračun DUL upoštevali vsoto vseh mas filtrirnih papirjev z oborino in brez nje ter začetno maso dodanega lesa (100 g).

$$DUL = \left(1 - \left(\frac{\sum m_{sk} - \sum m_{fp}}{\sum m_{les}} \right) \right) \times 100\% \quad \dots(5)$$

m_{sk}	...masa filtrirnega papirja z oborino (g)
m_{fp}	...masa filtrirnega papirja (g)
m_{les}	...masa dodanega lesa (g)
DUL	...delež utekočinjenega lesa (%)

3.2.3 Določanje količine nastalih hlapnih stranskih produktov

Da bi določili količino hlapnih stranskih produktov, nastalih med procesom utekočinjanja lesa, smo pokrov reaktorske posode opremili s kondenzatorjem (hladilnikom) in stekleno čašo, v kateri smo zbirali nastale destilate. Reakcija je potekala po že optimiziranih pogojih za utekočinjanje v reaktorski posodi. Po končani reakciji smo čašo z destilati stehali in določili njihov delež glede na začetno maso reakcijske zmesi.

Zanimalo nas je tudi, koliko hlapnih produktov izide med postopkom rotavapiranja poleg odparevanja sistema topil (1,4-dioksan/voda). Pridobljen produkt utekočinjenja smo tako po rotavapiranju (80 °C - 95 °C, 1 mbar) stehali in določili količino hlapnih substanc glede na njegovo maso po reakciji utekočinjenja.

3.2.4 Določanje vsebnosti nezreagiranega dietilen glikola (DEG)

Produkt utekočinjenja s polihidričnimi alkoholi v bistvu sestoji iz utekočinjenega lesa in nezreagiranega ostanka reakcijskega topila, ki tako kot tudi utekočinjen les vsebuje reaktivne hidroksilne (–OH) skupine. Pri reakciji z izocianatnimi (–N=C=O) skupinami tako ni povsem razjasnjeno, ali se utekočinjen les dejansko vključi v kopolimer z zamreženjem. Možno bi namreč bilo, da reakcija poteče predvsem med skupinami izocianata in dietilen glikola (DEG), medtem ko ima utekočinjen les pri tem zgolj funkcijo polnila (Budija in sod., 2009a). Ostanek topila je iz produkta mogoče odstraniti in nato ponovno uporabiti v procesu utekočinjenja (Budija in sod., 2009a). Nezreagiran DEG smo iz produkta utekočinjanja lesa odparili s postopkom vakuumске destilacije pri povišani temperaturi. Uporabili smo membransko črpalko Vacuubrand PC 3003 VARIO, priključeno na napravo Rotavapor R-114. Tako smo dosegli izparevanje ostanka topila (DEG) s sicer visokim vreliščem (245 °C) pri temperaturi 105 °C in končnem tlaku 0,6 mbar. Vsebnost nezreagiranega DEG v produktu smo določili glede na masno razliko med produktom utekočinjenega lesa z odvečnim topilom (DEG) in preostankom utekočinjenega lesa po destilaciji, računano po enačbah (6) in (7).

$$m_C = m_{AC} - (m_{AB} - m_B) \quad \dots(6)$$

$$DEG = \left(\frac{m_C}{m_{AC}} \right) \times 100\% \quad \dots(7)$$

m_B	...masa prazne bučke (g)
m_{AC}	...masa produkta UL in DEG (g)

m_{AB}	...skupna masa UL in bučke (g)
m_C	...masa odparjenega DEG (g)
DEG	...vsebnost nezreagirane DEG (%)

3.3 PRIPRAVA FORMULACIJE PREMAZNEGA SREDSTVA

Brez prebitka DEG postane utekočinjen les material z dokaj visoko viskoznostjo, ki jo je za namene izdelave premaznega sredstva potrebno ustrezno zmanjšati. V 500 ml stekleni čaši smo utekočinjenemu lesu dodali odmerek destilirane vode v razmerju 1:3 in mešanico 30 min dispergirali z mešalom IKA T25 Digital ultra-turrax (15000 vrt./min). Ker nam zgolj z dodanim utrjevalcem za vodne produkte YCM402 (Renner Italia S.p.a) ni uspelo doseči ustrezne stopnje zamreženja, smo se poslužili različnih vrst pospeševalcev reakcije zamreževanja. 1,4-diazabiciklo [2.2.2] oktan (DABCO), dibutilkositrov dilavrat (DD) in N,N-dimetilcikloheksilamin (N,N) so katalizatorji, ki se tudi sicer uporabljajo v klasičnih poliuretanskih premaznih sredstvih na osnovi organskih topil (Budija in sod., 2009b). Primerno formulacijo premaznega sredstva smo iskali s preizkušanjem kombinacij med masnimi deleži vodne disperzije utekočinjenega lesa, izocianatnega utrjevalca YCM402 in omenjenimi katalizatorji. Osnovno maso 3 g vodne disperzije utekočinjenega lesa smo odtehtali v plastičen kozarček ter dodali količini katalizatorja in utrjevalca v ustreznem razmerju. Premaz smo nato dobro premešali s stekleno palčko, ga nanесли na aluminijasto folijo in za 24 h postavili v digestorij. Posamezne formulacije premaznega sistema smo ocenjevali glede na čas utrjevanja pri sobnih pogojih in izgled površine. Utrjenost smo preizkusili najprej na otip, nato pa še z razenjem površine s spatulo. Lastnosti najustrenejše formulacije smo primerjali z vodnim transparentnim dvokomponentnim lakom YOM750 (Renner Italia S.p.a).

3.4 UPORABA FT-IR ANALIZE

Utrjevanje premaznih sredstev smo spremljali z infrardečo spektroskopijo. Meritve so potekale na napravi Spectrum One (Perkin Elmer Instruments) s kristalom iz cinkovega selenida (ZnSe) in v tehniki ATR (Attenuated Total Reflectance). Pred začetkom dela na spektrometru smo merilni kristal nastavka vedno očistili s sanitetno vato in topilom acetonom ter posneli spekter ozadja.

Nihajne spektre tekočih premaznih sredstev smo posneli takoj po pripravi. S kapalko smo manjšo količino premaznega sredstva kanili na merilni kristal in meritev na istem vzorcu ponovili še po 3 h, 6 h, 9 h in 12 h. Premaz, ki je v tem času na merilnem kristalu že delno utrdil, smo nato odstranili s pomočjo vate in acetona.

Nihajne spektre domnevno utrjenih premaznih sredstev smo začeli opazovati po 24 h od njihove priprave. Premaz, nanesen na aluminijasto folijo (slika 13), smo položili na nastavek z merilnim kristalom, zadosten stik med obema pa smo zagotovili s prižemo na napravi. Ob tem je bilo potrebno prek računalnika spremljati obremenitev merilnega

kristala, ki bi se zaradi prevelike pritiskne sile utegnil poškodovati. V obdobju naslednjega meseca smo meritve sprva opravljali vsakodnevno, kasneje pa vsakih nekaj dni v tednu.



Slika 13: Folija s premaznim sredstvom.

Pri posnetih nihajnih spektrih tekočih in utrjenih premaznih sredstev smo opazovali spreminjanje karakterističnih trakov, značilnih za določene funkcionalne skupine. Za vsako meritev, ki so potekale v merilnem območju od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} , je bilo izvedenih po 16 ponovitev.

3.5 NANAŠANJE PREMAZNIH SREDSTEV

3.5.1 Določanje deleža suhe snovi (SIST EN ISO 3251)

Delež suhe snovi smo določali po standardu SIST EN ISO 3251. Na predhodno stehtano stekleno ploščico smo s kapalko nanесли približno 1 g premaznega sredstva, ga porazdelili po površini in jo nato za 60 min postavili v sušilnik temperature 105 °C . Parametre sušenja smo razbrali iz preglednice standarda. Po končanem sušenju smo stekleno ploščico s premaznim sredstvom ponovno stehtali in po enačbi (8) izračunali delež suhe snovi.

$$NV = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \cdot 100 \quad \dots(8)$$

NV	...delež suhe (nehlapne) snovi (%)
m_0	...masa steklene ploščice (g)
m_1	...masa steklene ploščice in nanesenega premaznega sredstva (g)
m_2	...masa steklene ploščice in suhega ostanka (g)

Da bi dobili natančnejše rezultate, smo za vsak vzorec premaznega sredstva meritev izvedli trikrat in izračunali povprečje dobljenih vrednosti.

3.5.2 Nanašanje premaznih sredstev s tehniko zračnega brizganja

Premazna sredstva smo nanašali na furnirane iverne plošče (bukev) dimenzij 32 cm × 29 cm, ki smo jih predhodno pobrusili z brusnim papirjem zrnatosti 120 in očistili. Uporabili smo tehniko zračnega brizganja in pištolo proizvajalca Sata s premerom razprševalnih šob 1,8 mm. Sistema iz vodne disperzije UL, UL-IZ (1:1) in UL-IZ (1:1,5), smo nanесли v treh slojih, komercialnega in sistem z vodo in utrjevalcem, voda-IZ (1:1,5), pa v dveh. Nanašanje je potekalo pri laboratorijskih pogojih pri temperaturi 23 °C in 55 % relativni zračni vlagi. Da bi pospešili postopek sušenja, smo vse premazne sisteme po prvem nanosu najprej sušili 60 min pri laboratorijskih pogojih (23 °C) in jih nato za 60 min postavili v sušilnik (40 °C). Po tednu dni utrjevanja smo izvedli drugi nanos. Površine smo zaradi ustreznega med-slojnega oprijema predhodno obrusili z brusnim papirjem zrnatosti 180. Po nanosu smo preizkušance ponovno sušili 60 min pri temperaturi zraka 23 °C in nato še 60 min v sušilniku pri temperaturi zraka 40 °C. Ker premazni sistem voda-IZ (1:1,5) po enem tednu utrjevanja na otip še ni bil osušen, smo z drugim nanosom počakali do naslednjega tedna. Po 14 dneh od prvega nanosa smo na predhodno obdelane površine nanесли tretji sloj sistemov vodne disperzije UL in drugi sloj sistema voda-IZ (1:1,5). Pogoji utrjevanja so bili tokrat za premazne sisteme različni. Tako smo sistem UL-IZ (1:1,5) sušili 45 min pri laboratorijskih pogojih (23 °C) in ga nato postavili v sušilnik (40 °C, 45 min), medtem ko smo v primeru sistema UL-IZ (1:1) s sušenjem v sušilniku (40 °C, 45 min) nadaljevali po 30 min sušenja na zraku. Pri sistemu voda-IZ (1:1,5) sušilnika nismo uporabili.

S preizkušanjem lastnosti utrjenih filmov premaznih sistemov smo začeli 21 dni po zadnjem nanosu premaznega sredstva.

3.6 PREIZKUŠANJE LASTNOSTI UTRJENIH FILMOV

3.6.1 Trdota površine po metodi z dušenim nihanjem (SIST ISO 1522)

Trdoto površine smo določali po metodi z dušenjem nihanja Königovega nihala. To je sestavljeno iz stojala, na katerega položimo stekleno ploščico z nanesenim utrjenim filmom (preizkušancem) in nihala z vgrajenima kroglicama premera 5 mm. Na preizkušanec nato previdno spustimo nihalo tako, da s kroglicama nalega na površino filma. Utež nihala smo odklonili na amplitudo nihanja 6° in nato s pomočjo fotocelice merili število nihajev, potrebnih, da je amplituda nihanja padla na 3°. Število nihajev smo pomnožili s frekvenco nihanja ($v = 1,4 \text{ s}^{-1}$), da smo dobili čas, v katerem se nihalo izniha s 6° na 3°.

$$trdota = \text{št. nihajev} \times \text{frekvenca nihanja} (v = 1,4 \text{ s}^{-1}) \quad \dots(9)$$

Premazna sredstva smo na steklene ploščice nanесли s tehniko zračnega brizganja in jih nato sušili pri laboratorijskih pogojih (23 °C, 55 % RZV). Merjenje trdote sistemov smo izvajali 8, 9, 10, 13, 16, 20, 23, 28, 35 in 42 dan po nanosu premaznega sredstva. Za vsak premazni sistem smo uporabili po 3 vzorce, na katerih smo opravili po 3 meritve. Da bi

dobili natančnejše rezultate, smo meritve skušali opravljati na istih območjih merjenja. Rezultate smo podali kot povprečne izmerjene vrednosti preizkušancev in jih tudi grafično ponazorili.

3.6.2 Določanje odpornosti površine proti razenju (SIST EN ISO 1518)

Odpornost površine proti razenju smo določali z vzmetnim svinčnikom. Konica svinčnika je poloblaste oblike in ima premer 1 mm, sila, s katero pritiskamo na podlago, pa je nastavljiva. Površinske sisteme smo preizkušali tako, da smo površine razili prečno na potek vlaken (do 10 cm), s silami 5 N, 10 N, 15 N in 20 N. Nastale sledi smo nato opazovali pod lupo pri dnevni svetlobi in zabeležili njihovo širino pri določeni sili.

3.6.3 Prožnost po Petersu (DIN 53 155:1971)

Prožnost suhih premaznih filmov smo ugotavljali z metodo po Petersu. Z nožem smo pod kotom 30° skušali odrezati čim daljše struglje filmov. Prožnost filmov smo nato ocenjevali v skladu z opisi po standardu:

Ocena	Opis izrezanega struglja
1	na dolžini vsaj 30 mm je bil odrezan kompakten strugelj (zelo prožen lak);
1.1	strugelj filma laka 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;
2	med zarezovanjem nastajajo delci filma laka velikosti 3 do 30 mm;
3	med zarezovanjem nastajajo delci filma laka manjši od 3 mm, prašnate oblike (neprožen, krhek lak).

3.6.4 Odpornost proti hladnim tekočinam (SIST EN 12720)

Po standardu SIST EN 12720 smo določali odpornost premaznih sistemov proti vodi, olju, kavi, alkoholu (48 %) in acetonu. Tampon smo namočili v preizkusni reagent, ga odcedili, položili na površino preizkušanca in ga pokrili s stekleno čašo. Časi izpostavitve reagentom so znašali 24 h za vodo in olje, 1 h za kavo in alkohol ter 2 min za aceton. Po preteku časa delovanja smo tampone odstranili in izpostavljeno površino previdno očistili. Nastale deformacije smo ocenjevali pri dnevni svetlobi in v temni komori ter s številčnimi vrednostmi ovrednotili odpornost sistemov proti izbranim hladnim tekočinam:

Ocena	Opis poškodbe odpornosti proti hladnim tekočinam
5	ni nobenih sprememb;
4	majhna sprememba v sijaju ali barvi, vidna le v soju odbite svetlobe ali nekaj izoliranih manj poškodovanih mest;
3	manjša poškodba, vidna iz večih zornih kotov, npr. vidno celotno mesto izpostavitve filtrirnega tampona ali čaše;
2	večja poškodba, struktura površine večinoma nespremenjena;
1	večja poškodba s spremenjeno strukturo površine ali popolnoma ali delno odstranjen površinski sloj ali pa se filtrirni papir lepi na površino.

3.6.5 Odpornost proti suhi toploti (SIST EN 12722)

Za določanje odpornosti proti suhi toploti smo aluminijast disk v pečici segreli na 70 °C. S kleščami smo ga nato prenesli na preizkušane in ga 20 min pustili delovati na površini sistema. Po pretečenem času smo aluminijast disk odstranili, nastale spremembe površine pa ovrednotili po navodilih standarda pri dnevni svetlobi in v temni komori.

Ocena	Opis poškodbe nastale pri izpostavitvi suhi toploti
5	ni nobenih sprememb;
4	majhna sprememba v sijaju ali barvi, vidna le v soju odbite svetlobe ali nekaj izoliranih manj poškodovanih mest;
3	manjša poškodba, vidna iz večih zornih kotov, npr. vidno celotno mesto izpostavitve diska;
2	večja, razločno vidna poškodba ali manj poškodovana področja s spremembo v barvi ali strukturi površine;
1	večja poškodba z jasno vidno spremembo v barvi ali strukturi površine;

3.6.6 Odpornost proti mokri toploti (SIST EN 12721)

Postopek določanja odpornosti proti mokri toploti smo izvedli podobno kot v primeru suhe toplote (SIST EN 12722). Izbrana temperatura diska, pod katerega smo položili z vodo navlaženo krpo, je bila 70 °C.

3.6.7 Določanje oprijemnosti z metodo odtrgovanja pečatov (SIST EN ISO 4624)

Oprijemnost premaznih sistemov smo določali po metodi z odtrgovanjem pečatov (SIST EN ISO 4624). Na vsakega od preizkušancev smo nalepili po 5 pečatov in počakali 24 h,

da je lepilo dokončno utrdilo. S kronskim rezilom smo nato zarežali okoli pečatov vse do podlage in na ta način testne površine razmejili od ostalih. V postopku smo uporabili napravo za testiranje Defelsko PosiTest AT Adhesion Tester. Pečat smo vstavili v čeljusti trgalne naprave in ga od podlage odtrgali s pravokotno delujočo silo. Poleg odčitane vrednosti maksimalne potrebne sile smo določili še vrsto loma, ki je bil lahko adhezijski (lom med površinama, ki se stikata) ali kohezijski (porušitev znotraj določenega sistema).

3.6.8 Določanje sijaja površine (SIST EN ISO 2813)

Sijaj premaznih sistemov iz vodne disperzije UL smo izmerili po standardu SIST EN ISO 2813. Merilec sijaja X-Rite AcuGloss TRI smo predhodno umerili s priloženo kalibracijsko črno ploščico in nato na vsakem preizkušancu izvedli po 6 meritev pri kotu vpadne svetlobe 60° . V kolikor so izmerjene vrednosti presegale 70, je bilo meritev potrebno ponoviti še pod vpadnim kotom 20° , če so bile izmerjene pod vrednostjo 10 pa pri kotu 85° . Meritve smo izvajali na naključnih mestih, na 3 iz ene in na 3 iz druge smeri.

3.6.9 Določanje barve po CIE-L* a* b* sistemu vrednotenja barv

Barvo premazov iz vodne disperzije UL smo določili po CIE-L* a* b* sistemu vrednotenja barv. Uporabili smo spektrofotometer SP62 proizvajalca X-Rite GmbH – OPTRONIK™, ki je bil pred začetkom merjenja ustrezno kalibriran z belim in črnim standardom, priloženim instrumentu. Pri merjenju smo upoštevali naslednje parametre: geometrija merjenja $d/8^\circ$, 2° standardizirani opazovalec, usmerjeno odbita komponenta vključena (SPIN;Specular-Included) ter standardizirana svetloba D65. Po sistemu CIE-L*a*b* smo nato numerično ovrednotili barvo premaznih sistemov. Na obeh preizkušancih smo opravili po 10 meritev na različnih mestih.

Numerično vrednotenje barve po CIE-L*a*b* sistemu ISO/DIS 7724-3 (1997), je najbolj izpopolnjen in zato tudi najpogosteje uporabljen sistem za vrednotenje barv. Predstavlja matematično kombinacijo kartezijskega in cilindričnega koordinatnega sistema, kjer je barva opredeljena z naslednjimi vrednostmi:

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

Z meritvijo dobimo vrednosti barvnih komponent L^* , a^* in b^* .

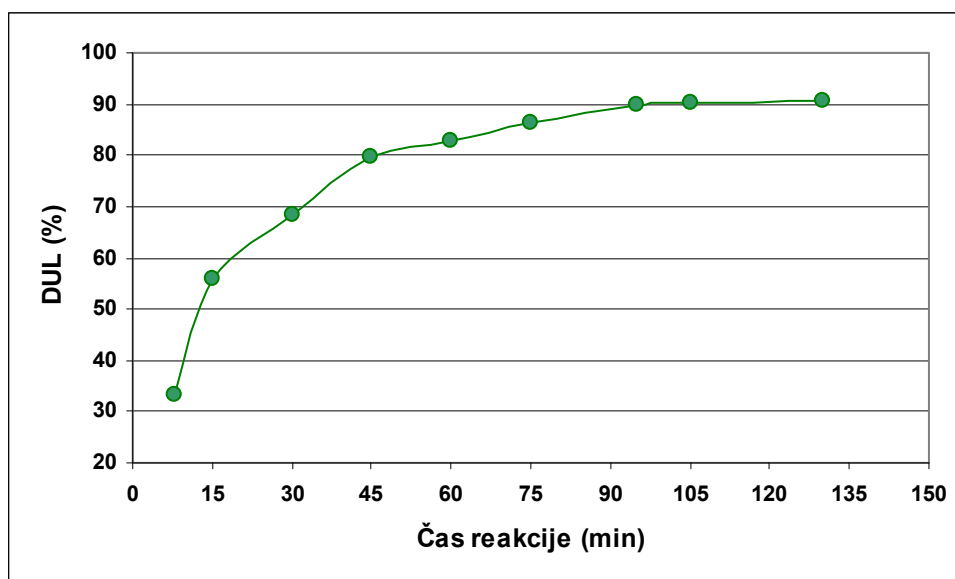
4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 OPTIMIZACIJA UTEKOČINJENJA LESA

4.1.1 Optimizacija utekočinjenja v tankostenskih epruvetah

4.1.1.1 Vpliv časa trajanja reakcije na delež utekočinjenega lesa pri temperaturi 150 °C

Čas trajanja reakcije pomembno vpliva na delež utekočinjenega lesa (DUL). Kot smo ugotovili, se že po 8 min reakcije utekočini 33,1 % lesa, izkoristek pa nato naglo narašča in po 60 min znaša 82,9 %. Delež utekočinjenega lesa doseže vrednost 90 % po reakcijskem času 95 min in smo ga v nadaljnjih raziskavah upoštevali kot optimalnega, saj s podaljševanjem časa reakcije nismo dosegli bistveno višjih izkoristkov. Padca DUL v tem poskusu nismo zabeležili, iz česar sklepamo, da v času trajanja reakcije do 130 min ni prišlo do rekondenzacije produktov. Rekondenzacija produkta je nezaželena reakcija, ker se z njenim pojavom izgubijo –OH skupine, udeležene pri formiranju uretanskih vezi (Kurimoto in sod., 1999).

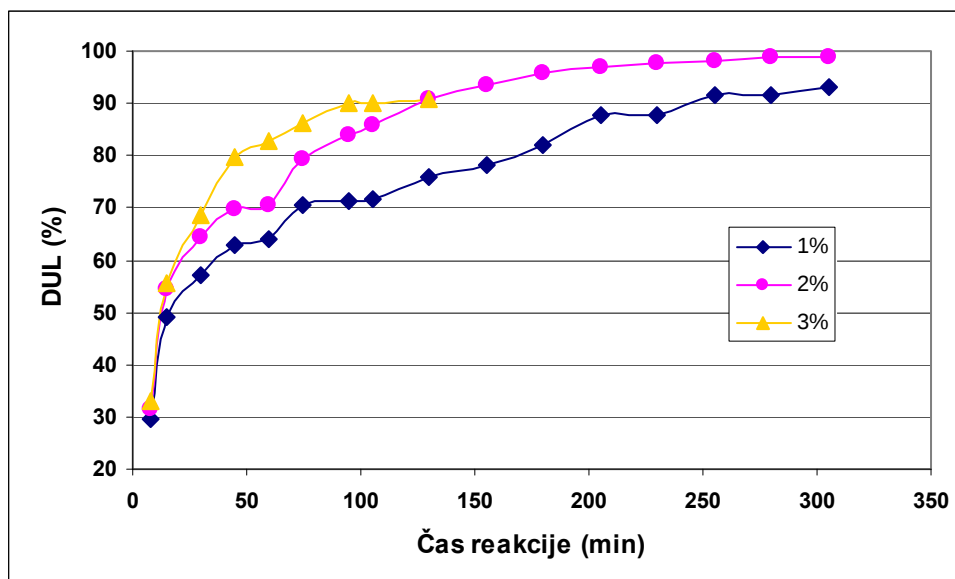


Slika 14: Vpliv časa trajanja reakcije (8 min -130 min) na DUL v tankostenskih epruvetah.

4.1.1.2 Vpliv količine dodanega katalizatorja na delež utekočinjenega lesa

Delež utekočinjenega lesa je med drugim odvisen od vrste katalizatorja ter njegove dodane količine (Čuk in Kunaver, 2009). Kot smo ugotovili tudi v naši raziskavi, se z manjšanjem deleža dodanega katalizatorja H_2SO_4 podaljšuje čas reakcije, potreben za doseganje enakih izkoristkov utekočinjenja. Opazna razlika se kaže že po 45 min reakcije, ko je pri 1 % dodatku katalizatorja dosežena 62,9 % stopnja utekočinjenja, pri 2 % dodatku pa 69,9 %, medtem ko ta pri referenčnem 3 % dodatku znaša 79,9 %. Da bi dosegli oz. presegli 90 %

izkoristek (referenčni optimalni čas reakcije je 95 min), je potreben reakcijski čas pri 2 % dodatku 130 min, pri 1 % dodatku pa ta znaša nekje med 230 min in 255 min reakcije. Popolno utekočinjanje v obeh primerih ni bilo doseženo niti po 305 min trajanja reakcije, ko smo pri 1 % dodatku katalizatorja dosegli 93,3 %, pri 2 % dodatku pa 98,7 % izkoristek. Pri slednjem je v tem reakcijskem času opaziti rahel padec DUL glede na izmerjenega prejšnjega (98,9 % po 280 min reakcije) in bi lahko bil povezan z rekondenzacijo utekočinjenih produktov.

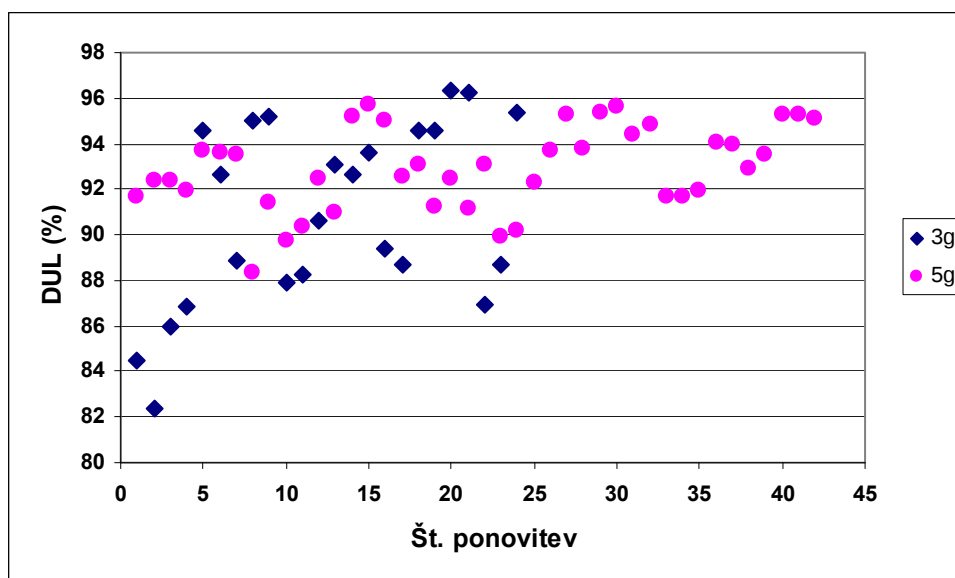


Slika 15: Vpliv količine dodanega katalizatorja (1 %, 2 % ali 3 % glede na maso reagenta) na DUL.

4.1.1.3 Učinek vmesnega časa na izkoristek reakcije

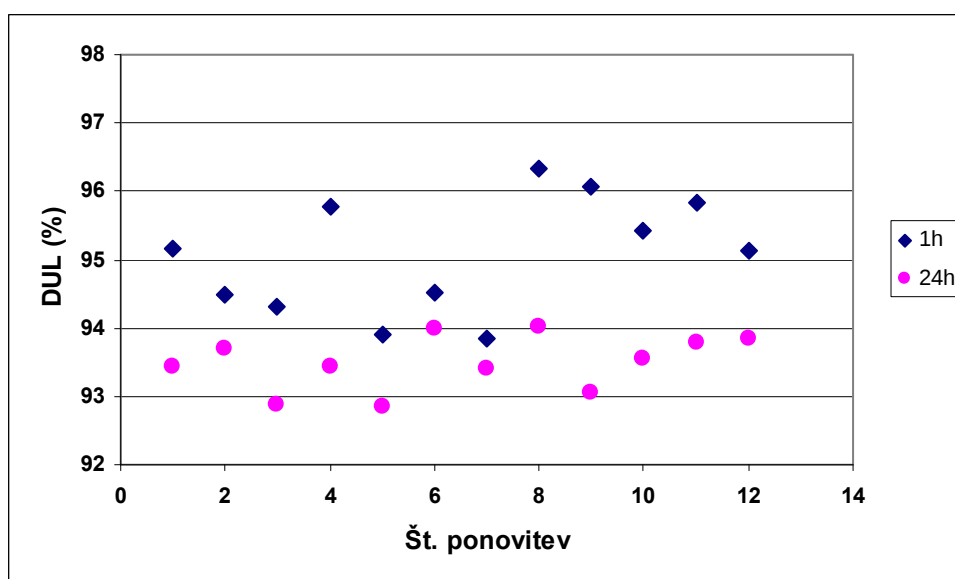
Na sliki 16 so prikazani deleži utekočinjenega lesa, pri katerih smo z reakcijo začeli takoj po pripravi reakcijske zmesi. Pri manjši količini reakcijske zmesi, ki je vsebovala 3 g lesnih iveri, je povprečna vrednost DUL znašala 91,0 %, pri večji, ki smo jo pripravili s 5 g lesnih iveri, pa je bila dosežena povprečna vrednost DUL 92,9 %. Masno razmerje reaktantov je v obeh primerih ostalo nespremenjeno in je znašalo lesne iveri:DEG = 1:5 in 3 % dodanega katalizatorja H_2SO_4 glede na maso DEG.

Kot je še razvidno s slike, vrednosti DUL medsebojno močno variirajo. Za takšne razlike lahko obstaja več razlogov – les kot nehomogen material s svojo anatomsko in kemijsko zgradbo, intenzivnost mešanja med potekom reakcije ter ne nazadnje tudi količina uporabljenega topila med postopkom filtracije.



Slika 16: DUL glede na količino dodanih lesnih iveri (ob nespremenjenem masnem razmerju reaktantov).

Ob upoštevanju 1h vmesnega časa med pripravo zmesi in začetkom reakcije smo dosegli višje izkoristke utekočinjenja, ki so v povprečju znašali 95,1 %. Opazimo lahko tudi, da vrednosti medsebojno manj variirajo, najvišja vrednost od povprečja odstopa zgolj za 1,3 odstotne točke, medtem ko je odstopanje v primeru takojšnjega začetka reakcije po pripravi zmesi (5 g lesnih iveri, 25 g DEG, 0,75 g H_2SO_4) tudi do 4,6 %. Domnevamo, da s pripravo na ta način lesnim iverem omogočimo, da se pred začetkom postopka ustrezno prepojijo z reagentom utekočinjanja, kar se v končni fazi odraža v boljših rezultatih.



Slika 17: Učinek vmesnega časa na izkoristek reakcije.

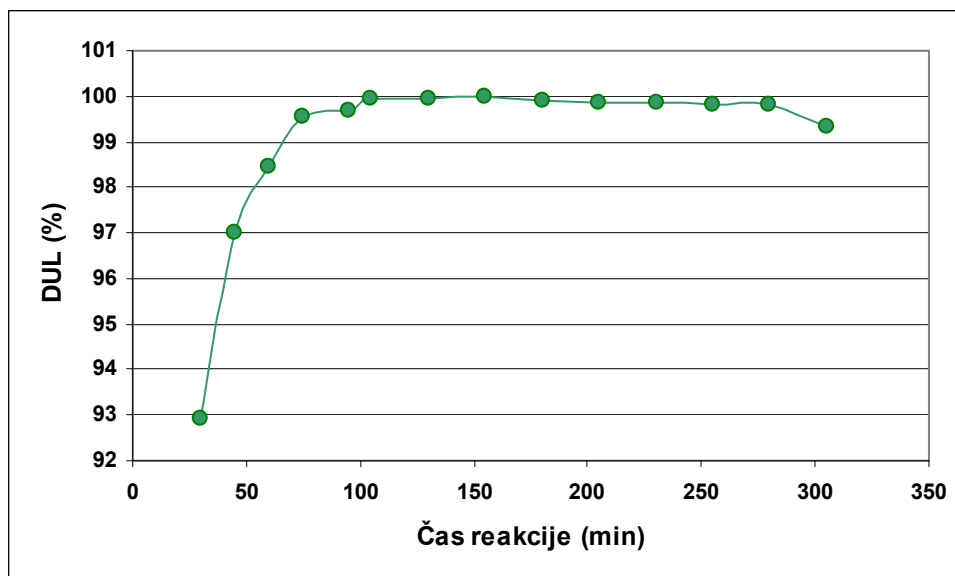
Pri vzorcih, ki smo jih pripravljene pustili 24 h, nismo dosegli želenih višjih izkoristkov utekočinjenja. Reakcijska zmes je čez noč močno utrdila in mešanje v začetnih časih reakcije je bilo praktično nemogoče. Stanje se je sčasoma izboljšalo, vendar je bil povprečni DUL nižji kot v prejšnjem primeru in je znašal 93,5 %. Najvišje vrednosti so od povprečja odstopale za 0,6 odstotne točke.

4.1.2 Optimizacija utekočinjenja v reaktorski posodi

4.1.2.1 Vpliv časa trajanja reakcije na delež utekočinjenega lesa pri temperaturi 180 °C

Deleže utekočinjenega lesa smo določali z odvzemom manjše količine utekočinjenega produkta po določenih časih trajanja reakcije. Podobno kot pri utekočinjanju v tankostenskih epruvetah je v začetku reakcije opaziti naglo povečevanje DUL, ki se ga pripisuje hitremu utekočinjenju lignina, hemiceluloz in lahko dostopne celuloze, upočasnitev porasta izkoristka tekom reakcije pa je posledica razgradnje težko dostopne celuloze (Kurimoto in sod., 1999).

Visoki izkoristki pri postopku utekočinjanja v reaktorski posodi bi lahko bili rezultat intenzivnejšega mešanja (električno mešalo IKA RW20 digital, 260 vrt./min) in višje reakcijske temperature (180 °C), vendar pa je potrebno upoštevati tudi, da so bile mase odvzetih vzorcev majhne in zato predstavljajo le majhen del celotne količine.



Slika 18: Vpliv časa trajanja reakcije (30 min -305 min) na DUL v reaktorski posodi.

Odvzeti vzorci utekočinjenega produkta z maso 3 g so že po 75 min trajanja reakcije presegli 99 % stopnjo utekočinjenja, po času 155 min pa je bilo doseženo 100 % utekočinjenje. S povečanjem mase odvzetih vzorcev (10 g) smo zabeležili upadanje deleža utekočinjenega produkta (DUP) po časih reakcije 180 min, ki bi bila lahko posledica

rekondenzacije utekočinjenih produktov. Kot optimalni reakcijski čas smo zaradi možne nenatančnosti rezultatov (majhne mase odvzetih vzorcev) ponovno upoštevali 95 min.

4.1.2.2 Delež utekočinjenega lesa pri optimalnem času trajanja reakcije

Povprečni delež utekočinjenega lesa pri utekočinjanju v reaktorski posodi v bistvu predstavlja povprečje vrednosti, dobljenih s filtracijo produkta po delih. Razporeditev produkta v reaktorski posodi je nehomogena, na dobljene izkoristke pa pomembno vplivata tudi količina porabljenega topila (sistem topil 1,4-dioksan/voda) ter količina produkta, ki smo jo prefiltrirali v posameznem koraku (število porabljenih filtrirnih papirjev). Pri filtraciji večjih količin produkta smo tako porabili 20 filtrirnih papirjev in dosegli povprečno vrednost DUL 96,7 %, ko pa smo filtrirali manjše količine produkta, pri čemer smo porabili 40 filtrirnih papirjev, je povprečna stopnja utekočinjenja znašala 99 %. Pri utekočinjanju večjih količin lesa bi bila tako bolj smiselna filtracija produkta v več korakih, vendar je pri tem poraba materiala, potrebna za filtracijo, bistveno večja.

Ko smo v procesu utekočinjanja uporabili destiliran DEG, je bila dosežena povprečna vrednost DUL občutno manjša in je znašala 92,7 %. Večja količina netopnega ostanka v sistemu topil 1,4-dioksan/voda bi lahko bila povezana z manjšo količino uporabljenega katalizatorja (Kurimoto in sod., 2000). Za doseganje izkoristkov, primerljivih s prejšnjimi, bi morali čas trajanja reakcije podaljšati, kar pa poveča možnosti za pojav rekondenzacije utekočinjenih produktov. Če bi se odločili za povišanje količine dodanega katalizatorja, bi bilo potrebno preveriti vrednost pH po utekočinjanju in produkt po potrebi nevtralizirati. V postopku filtracije smo porabili 20 filtrirnih papirjev.

4.1.3 Hlapni stranski produkti, nastali v procesu utekočinjenja

Količino nastalih hlapnih produktov med utekočinjanjem (180 °C, 95 min) smo določali s tehtanjem destilatov, ki so se nabrali v čaši pod hladilnikom. Pri utekočinjanju 615 g reakcijske zmesi (100 g lesnih iveri, 500 g DEG, 15 g H₂SO₄) smo natehtali 57,8 g nastalih kondenziranih stranskih produktov, ki predstavljajo 9,4 % delež skupne mase. Glede na to, da masa dobljenega utekočinjenega produkta znaša 540,92 g, predvidevamo, da nam vseh hlapnih produktov v čašo ni uspelo zajeti in ti tako predstavljajo razliko med začetno in končno maso količin.

Med postopkom odparevanja sistema topil 1,4-dioksan/voda, s katerim smo razredčili produkt utekočinjenja po reakciji, pri povišani temperaturi (80 °C - 95 °C) in končnem tlaku 1 mbar, dodatno izide še 5,5 % hlapnih produktov. Do te ugotovitve smo prišli z izračunom razlike med začetno maso utekočinjenega produkta (540,92 g) in končno maso po rotavapiranju, ki je znašala 511,12 g. Spomnimo, da utekočinjeni produkt sestoji iz utekočinjenega lesa in nezreagirane reagenta DEG, katerega vsebnost je opisana v naslednjem poglavju.

Budija in sod. (2010) v svoji raziskavi navajajo, da pri utekočinjanju topolovine v glicerolu nastane 17 % delež hlapnih stranskih produktov, med katerimi so identificirali spojino furfural, katere nastanek je povezan z reakcijo hidrolize pentozanov hemiceluloz.

4.1.4 Vsebnost nezreagiranega dietilen glikola (DEG) v produktu utekočinjenja

Kot je bilo ugotovljeno v raziskavah Budija in sod. (2009a), je najugodnejše razmerje med lesom in reagentom 1:5, ki omogoča enakomerno pomešanje lesnih iveri v topilu. Ob tem je reagent DEG najverjetneje v prebitku, zato ga del po končani reakciji utekočinjenja ostane nezreagiranega. Iz produkta ga je smiselno odstraniti, s čimer se lahko pri sintezi zamreženih polimerov, torej v tem primeru dvokomponentnega poliuretanskega sistema, zmanjša poraba druge komponente (tj. izocianatnega utrjevalca). S postopkom vakuumске destilacije pri povišani temperaturi (105 °C, 0,6 mbar) smo iz produkta utekočinjenja uspešno odparili večino nezreagiranega DEG.

Preglednica 1: Vsebnost nezreagiranega DEG.

Masa prazne bučke (g)	Masa produkta UL in DEG (g)	Skupna masa UL in bučke (g)	Masa odparjenega DEG (g)	Vsebnost nezreagiranega DEG (%)
485,08	322,49	617,07	190,50	59,1
485,08	299,82	604,44	180,46	60,2
205,03	300,01	352,81	152,23	50,7
205,03	300,00	338,92	166,11	55,4
293,37	300,07	418,56	174,88	58,3
293,37	330,10	410,06	213,41	64,7
Povprečno:				58,1

Vzdrževanje konstantnih pogojev (105 °C, 0,6 mbar) med postopkom je bilo težavno, zato nam vsebnosti nezreagiranega DEG ni uspelo natančneje določiti. Iz dobljenih rezultatov lahko razberemo, da se vsebnost nezreagiranega DEG v produktu utekočinjenja giblje med 50,7 % in 64,7 %, torej v povprečju 58,1 %. Z upoštevanjem teh rezultatov bi bil možen izračun teoretično potrebne količine reagenta za solvolizo (Budija in sod., 2009a). Pri optimalnih pogojih utekočinjanja naj bi razmerje med lesom in DEG znašalo, tako Budija in sod. (2009a), približno 1:1,08, oziroma bi utegnili biti celo manjše, saj se predvideva da manjša količina prebitnega DEG kljub postopku destilacije ostane. Nezreagirano topilo (DEG) v produktu utekočinjenja bi nam sicer lahko predstavljalo celo oviro pri utrjevanju premaznega sredstva, kot je bilo ugotovljeno v nadaljnjih poizkusih (glej poglavje 4.2).

4.2 IZBIRA FORMULACIJE PREMAZNEGA SREDSTVA

S preliminarnimi testi smo ugotavljali možnost zamreženja oz. hitrost utrjevanja pri sobnih pogojih. Destilirani vodi (3 g) smo dodali izocianatni utrjevalec YCM402 (Renner Italia S.p.a) (3 g) in 2 % katalizatorja 1,4-diazabiciklo [2.2.2] oktana (DABCO) glede na skupno maso reaktantov. Premaz smo s stekleno palčko nanegli na aluminijasto folijo in postavili v

digestorij. Po 24 h se je tako tvoril utrjen, dokaj krhek film (slika 19 levo). Ko smo pri reakciji v enakih masnih razmerjih namesto destilirane vode uporabili DEG, smo opazili, da po 24 h premaz sicer ni več tekoč, vendar ostane na otip neosušen (slika 19 na sredini). Reakcija izocianata (3 g) z dodanim katalizatorjem DABCO (2 % glede na maso izocianata) (slika 19 desno) je pokazala, da lahko tudi izocianat pri sobnih pogojih utrdi in tvori film z določenimi lastnostmi (glej tudi poglavja od 4.4.1 do 4.4.7).



Reakcija vode in izocianata (1:1,
DABCO 2 %)



Reakcija DEG in izocianata (1:1,
DABCO 2 %)



Reakcija izocianata in 2 %
katalizatorja DABCO

Slika 19: Reakcije zamreženja destilirane vode, DEG in izocianata pri sobnih pogojih.

1,4-diazabiciklo [2.2.2] oktan (DABCO), dibutilkositrov dilavrat (DD) in N,N-dimetilcikloheksilamin (N,N) so katalizatorji, ki se tudi sicer uporabljajo v klasičnih poliuretanskih premaznih sredstvih na osnovi organskih topil (Budija in sod., 2009b). Primerno formulacijo premaznega sredstva smo določali s preizkušanjem kombinacij med masnimi deleži vodne disperzije utekočinjenega lesa, izocianatnega utrjevalca YCM402 in omenjenimi katalizatorji. Osnovno maso 3 g vodne disperzije utekočinjenega lesa smo odtehtali v plastičen kozarček ter dodali količini katalizatorja in utrjevalca v ustreznem razmerju. Premaz smo nato dobro premešali s stekleno palčko, ga nanесли na aluminijasto folijo in za 24 h postavili v digestorij.

Fotografije vzorcev premaznih sredstev so predstavljene na spodnjih slikah, njihov namen pa je prikazati vizualne lastnosti površine oz. površinskih napak nastalih med utrjevanjem premaza. Barve se lahko razlikujejo od originalnih zaradi vpliva svetlobe pri fotografiranju.



UL:IZ (1:0,5)
N,N 1%



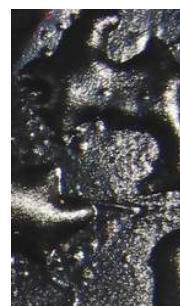
UL:IZ (1:0,8)
N,N 1%



UL:IZ (1:0,9)
N,N 1%

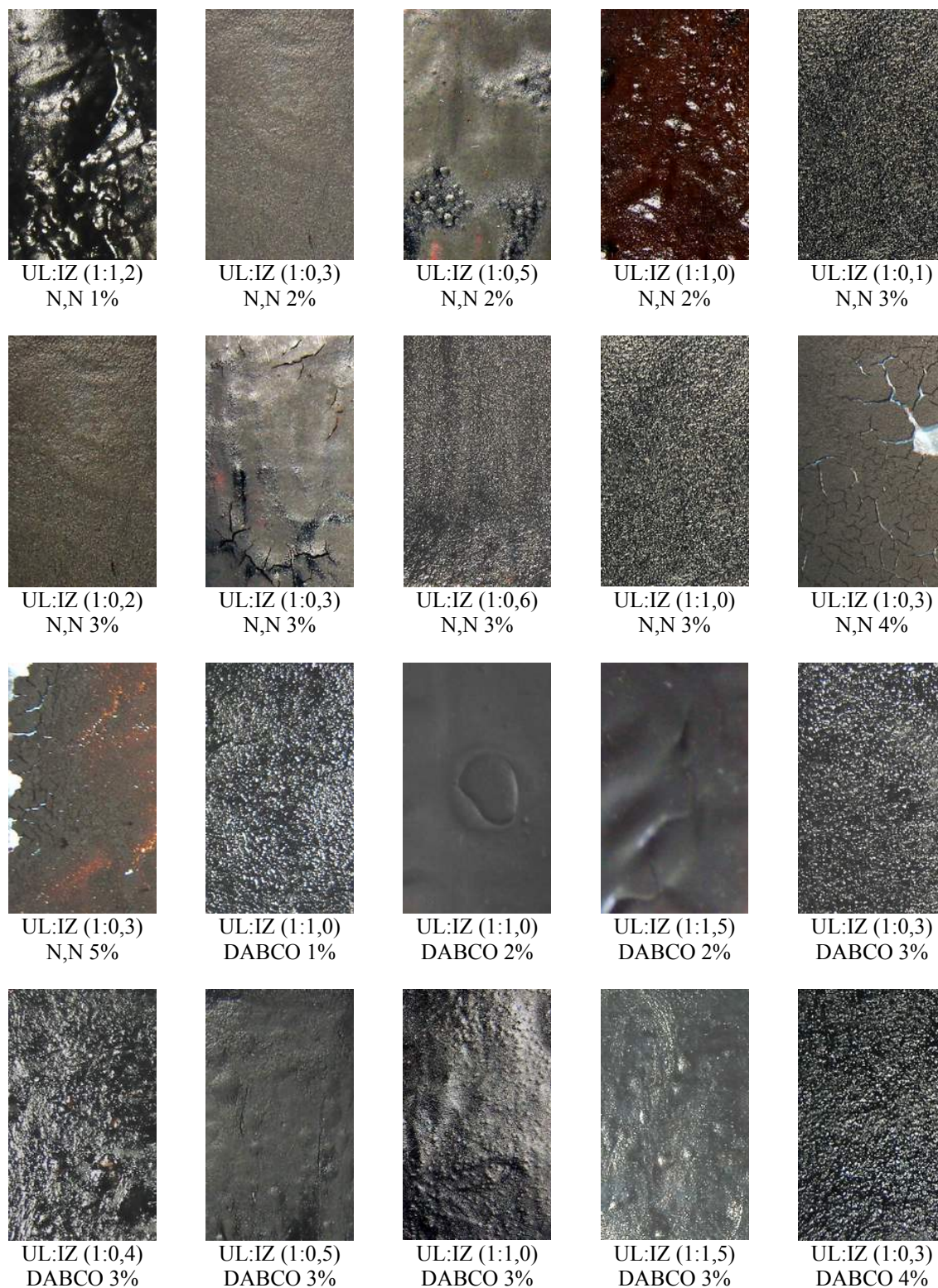


UL:IZ (1:1,0)
N,N 1%

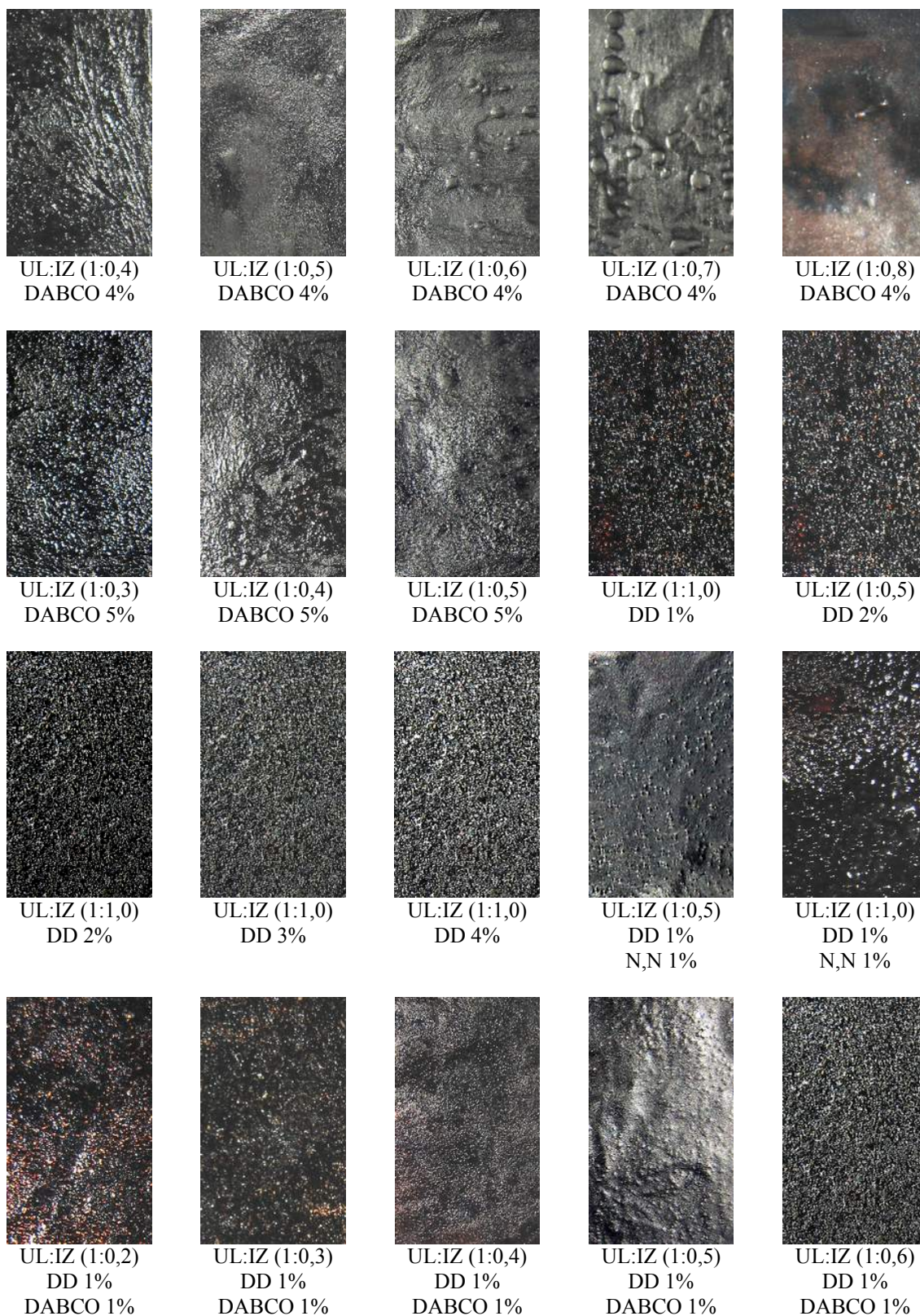


UL:IZ (1:1,1)
N,N 1%

Slika 20: Premazna sredstva, pripravljena po različnih formulacijah.



Slika 20: Premazna sredstva, pripravljena po različnih formulacijah (nadaljevanje s prejšnje strani).



Slika 20: Premazna sredstva, pripravljena po različnih formulacijah (nadaljevanje s prejšnje strani).



UL:IZ (1:0,7)
DD 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:0,8)
DD 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:0,9)
DD 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:1,0)
DD 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:0,4)
DD 1%
DABCO 2%



UL:IZ (1:0,5)
DD 1%
N,N 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:1,0)
DD 1%
N,N 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:0,1)
N,N 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:0,2)
N,N 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:0,3)
N,N 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:0,5)
N,N 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:0,8)
N,N 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:1,0)
N,N 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:1,1)
N,N 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:1,2)
N,N 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:1,3)
N,N 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:1,5)
N,N 1%
DABCO 1%



UL:IZ (1:0,2)
N,N 2%
DABCO 1%

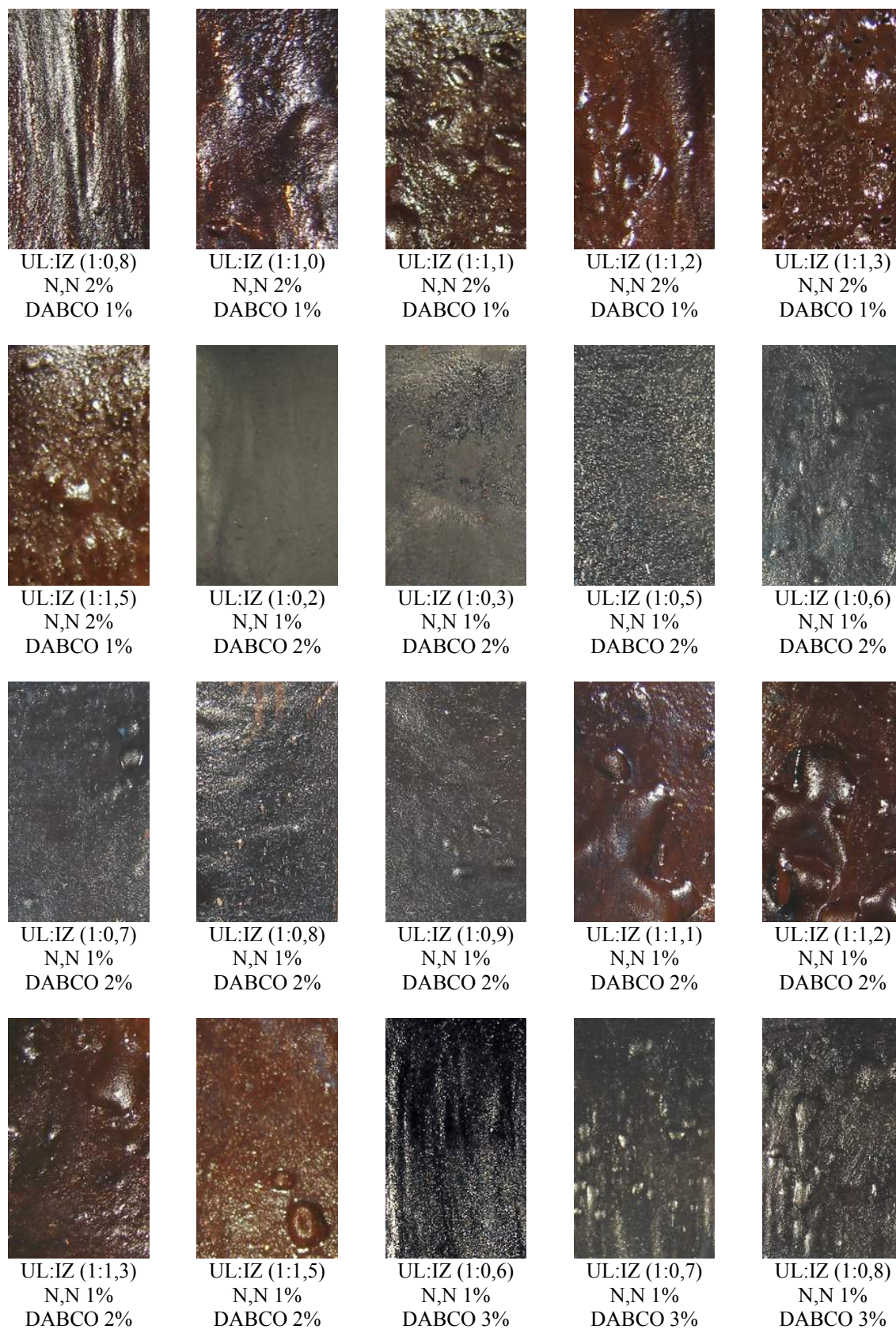


UL:IZ (1:0,3)
N,N 2%
DABCO 1%

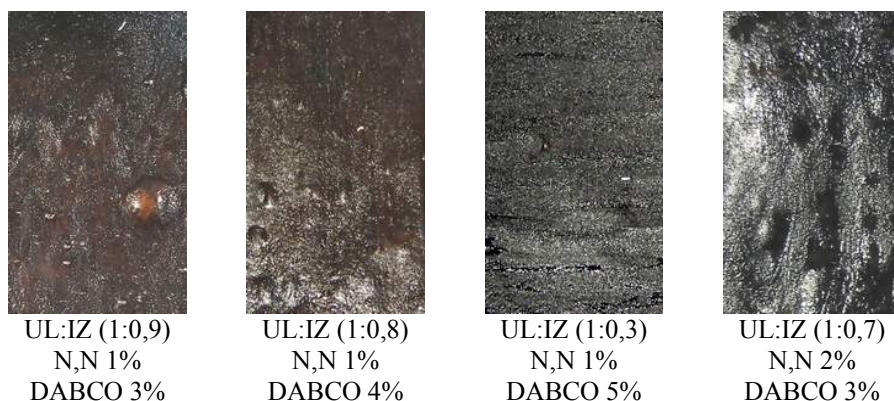


UL:IZ (1:0,5)
N,N 2%
DABCO 1%

Slika 20: Premazna sredstva, pripravljena po različnih formulacijah (nadaljevanje s prejšnje strani).



Slika 20: Premazna sredstva, pripravljena po različnih formulacijah (nadaljevanje s prejšnje strani).



Slika 20: Premazna sredstva, pripravljena po različnih formulacijah (nadaljevanje s prejšnje strani).

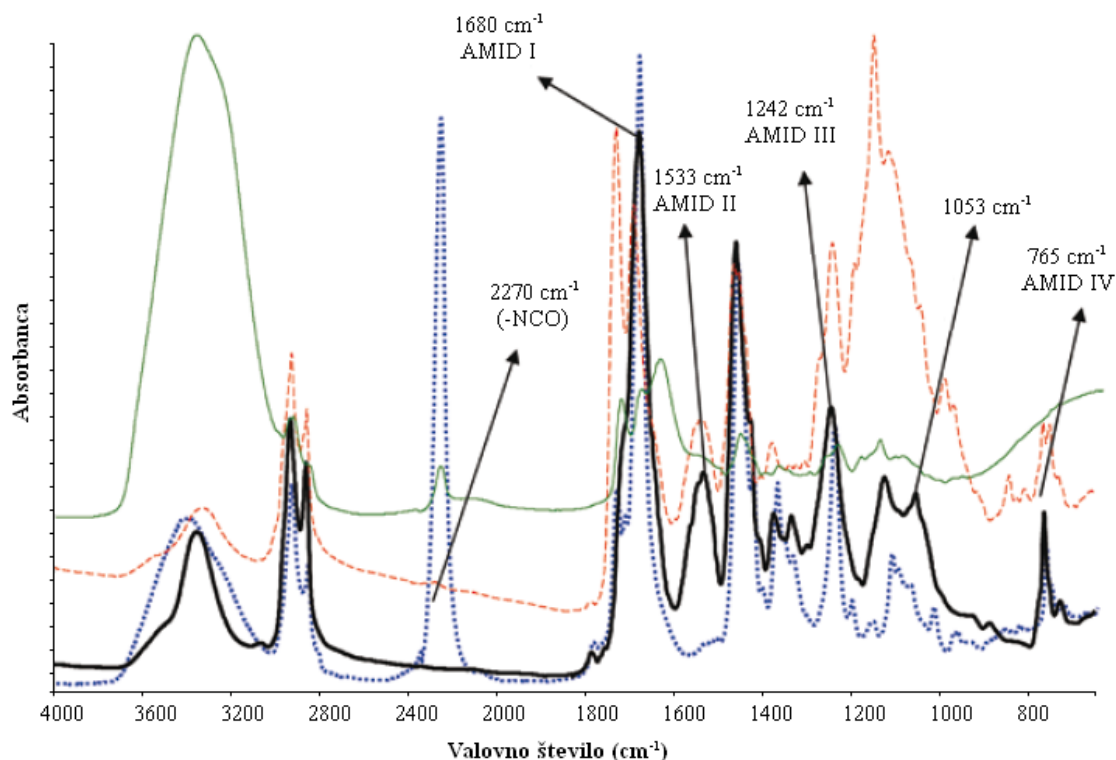
Ob tem velja poudariti, da na nastanek vizualnih napak vplivajo mnogi dejavniki, med njimi tudi debelina premaza. Izrazita mehurjavost površine, opazna pri več vzorcih, bi lahko bila tudi posledica nanašanja premazov na nepropustno podlago, torej aluminijasto folijo. V procesu utrjevanja iz premaza namreč izhaja voda, ki bi jo les zaradi svojih hidrofilnih lastnosti lahko posrkal vase in tako preprečil nastanek mehurjev.

V splošnem smo ugotovili, da imajo utrjeni filmi premaznih sredstev, pri katerih je bil kot katalizator uporabljen DABCO, nekoliko višjo trdoto, medtem ko so tisti z uporabljenim katalizatorjem N,N bolj elastični. Premazna sredstva z dodanim katalizatorjem DD so utrjevala počasneje, zato smo jih poskušali kombinirati z ostalima dvema. Lastnosti utrjenih filmov so se spreminjale tudi glede na količino dodanega izocianatnega utrjevalca. Tako smo na primer pri večjih količinah dosegli boljše utrjenost površine in videz višjega sijaja.

Kot najustreznejši sta se izkazali formulaciji vodne disperzije utekočinjenega lesa in izocianatnega utrjevalca v razmerjih 1:1 in 1:1,5 z dodanima 2 % katalizatorja DABCO (glede na skupno maso reaktantov). Premaza sta bila po 24 h na otip osušena, imela dokaj gladek in sijajen videz površine, dobro pa sta se izkazala tudi pri preizkušanju trdote s spatulo. V nadaljnjih raziskavah smo njune lastnosti nato primerjali s komercialnim PU premaznim sredstvom na vodni osnovi.

4.3 FT-IR SPEKTRI TEKOČIH IN UTRJENIH PREMAZNIH SREDSTEV

Z infrardečo spektroskopijo smo posneli nihajne spektre tekočih in utrjenih sistemov. Nihajni spektri sistemov UL-IZ (1:1) in UL-IZ (1:1,5) se medsebojno bistveno niso razlikovali in so na sliki prikazani skupno kot modra (tekoči sistem) in črna črta (utrjeni sistem). Zelena in rdeča črta predstavljata tekoč in utrjen sistem iz vodnega transparentnega dvokomponentnega laka YOM750.



Slika 21: Nihajni spektri tekočih in utrjenih sistemov UL-IZ (1:1,5) in UL-IZ (1:1) (modra in črna črta) ter tekočega in utrjenega sistema YOM750 (zeleni in rdeči črta).

Nihajni spektri, posneti v različnih fazah utrditve, so odvisni od stopnje utrditve in količine vzorca na kristalu, ter medsebojnega vpliva funkcionalnih skupin. Na podlagi sprememb tekočih in utrjenih nihajnih spektrov tako lahko sklepamo, da tekom utrjevanja sistemov nastanejo nove funkcionalne skupine (Budija in sod., 2009b). Najočitnejša sprememba se pojavi pri karakterističnem traku 2270 cm^{-1} , ki je značilen za proste izocianatne (-NCO) skupine. Trak se s časom utrjevanja zmanjšuje in nato popolnoma izgine po treh dneh pri sistemu UL-IZ (1:1) in po sedmih dneh pri sistemu UL-IZ (1:1,5), medtem ko je pri komercialnem premazu opazen tudi po 20 dneh utrjevanja. Daljši čas, ki bi bil potreben, da bi zreagirale vse izocianatne skupine v utrjevalcu v sistemu UL-IZ (1:1,5), oz. podaljšani čas utrjevanja, je najverjetneje posledica višje količine uporabljenega utrjevalca. Ta doprinese k višji koncentraciji -NCO skupin, ki nato z vlago iz zraka reagirajo počasneje (Budija in sod., 2009b; Budija, 2010). Do napak pri merjenju nihajnih spektrov delno utrjenih premazov lahko pride tudi zaradi njihove nehomogenosti, ko žarek ne zadane vedno iste točke (območje z več izocianata).

Zmanjševanje količine izocianatnih skupin je posledica formiranja uretanskih in/ali urea vezi (Kurimoto in sod., 2000). Pri 1680 cm^{-1} tako opazimo trak, ki ga pripisujemo amidom I in raztezanju karbonilnih skupin, povezanih z vodikovimi vezmi med N-H in C=O skupinami uretana (Kurimoto in sod., 2000; Jena in sod., 2007). Nastanek uretanske strukture in vodikovih vezi utrjenih sistemov dokazujejo tudi karakteristični trakovi, značilni za amide II in amide III. Ti so prisotni pri 1533 cm^{-1} (amid II; C-N raztezanje in N-H upogibanje) ter pri 1242 cm^{-1} (amid III; C-N raztezanje in deformacije N-H v ravnini). Trak pri 765 cm^{-1} pripisujemo amidom IV (Jena in sod., 2007).

4.4 PROUČEVANJE LASTNOSTI UTRJENIH FILMOV

4.4.1 Delež suhe snovi (SIST EN ISO 3251)

Deleže suhe snovi smo določali za premaze iz vodne disperzije utekočinjenega lesa in izocianatnega utrjevalca v razmerju 1:1 (DABCO 2 %) in 1:1,5 (DABCO 2 %) ter za vodni transparentni dvokomponentni lak YOM750 (Renner Italia S.p.a). Odločili smo se preizkusiti tudi lastnosti utrjevalca, ki smo ga v ta namen primešali destilirani vodi v razmerju voda:izocianat = 1:1,5 (DABCO 2 %). Z izračuni po enačbi (8) smo prišli do naslednjih ugotovitev:

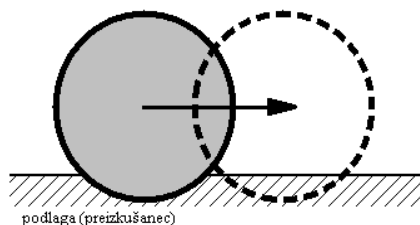
Preglednica 2: Deleži suhe snovi.

št. meritev	Delež suhe snovi (%) (NV)			
	UL-IZ (1:1,5)	UL-IZ (1:1)	YOM750	voda-IZ (1:1,5)
1	48,6	43,3	29,7	41,0
2	50,0	43,3	29,0	40,2
3	49,5	43,6	32,7	42,2
povprečno	49,4	43,4	30,5	41,1

Kot vidimo, imata najvišji delež suhe snovi premazna sistema iz vodne disperzije UL in utrjevalca v razmerjih 1:1,5 (49,4 %) ter 1:1 (43,4 %). Komercialno dostopno premazno sredstvo YOM750 ima najnižji delež suhe snovi, in sicer 30,5 %. Dokaj visok delež suhe snovi ima tudi kombinacija destilirane vode in izocianatnega utrjevalca, ki v povprečju znaša kar 41,1 %.

4.4.2 Trdota površine po metodi z dušenim nihanjem (SIST ISO 1522)

Rezultati določanja trdote sistemov s Königovim nihalom so prikazani v preglednici 3. Pri tem principu merjenja kroglica potuje po površini sistema (slika 22). Zaradi teže nihala se ugrezne, vendar deformacija filma ni plastična in se povrne. Pri potovanju kroglice se porablja energija.

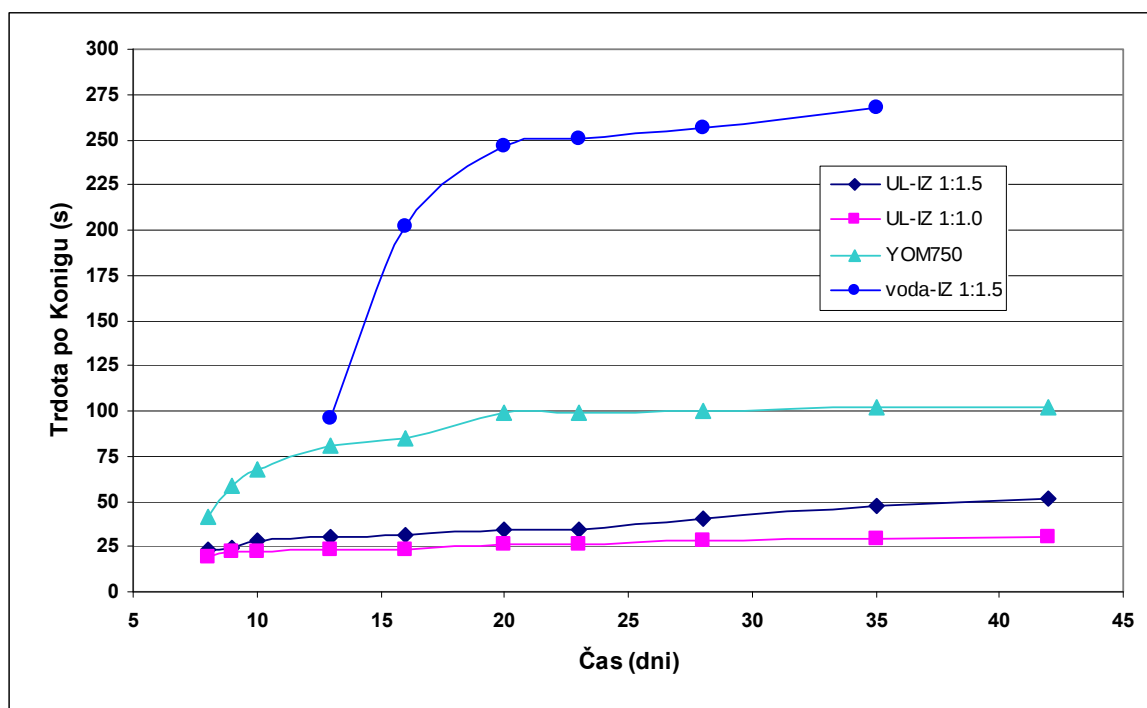


Slika 22: Princip določanja trdote s Königovim nihalom.

Metoda je namenjena za preizkušanje ravnih površin, pri grobih pa se energija porablja za premagovanje neravnin. Velja tudi, da bolj kot je premaz prožen, bolj se nihanje duši in krajši je čas iznihanja.

Preglednica 3: Trdota površine po metodi z dušenim nihanjem.

dni	Trdota po Königu (s)			
	UL-IZ (1:1,5)	UL-IZ (1:1)	YOM750	voda-IZ (1:1,5)
8	23,1	19,0	41,8	-
9	24,7	22,2	58,3	-
10	28,5	22,4	68,1	-
13	29,9	23,3	81,2	95,7
16	31,0	23,5	85,2	202,2
20	34,1	26,6	99,1	246,7
23	34,1	26,6	99,1	250,1
28	40,1	28,6	100,2	257,0
35	47,6	29,4	101,7	267,2
42	51,3	30,2	102,5	-



Slika 23: Trdota površine po metodi z dušenim nihanjem.

Kot lahko opazimo, se trdota premaznim sistemom s časom povečuje. Najnižjo trdoto dosežeta sistema iz vodne disperzije UL, ki tako po 42 dneh sušenja znaša 51,3 s pri sistemu UL-IZ (1:1,5) in 30,2 s pri sistemu UL-IZ (1:1). Ob izmerjenih vrednostih je potrebno upoštevati vpliv površine filma na določanje trdote, ki je bila v obeh primerih

neravna. Premazno sredstvo YOM750 doseže višje izmerjene trdote, ki znašajo 102,5 s po 42 dneh utrjevanja. Najvišje trdote smo izmerili kombinaciji vode in izocianata, ki je v začetku utrjevala počasneje kot ostala sredstva in po 8 dneh na otip še ni bila osušena. Z merjenjem trdote za ta sistem smo pričeli 13 dan in že takrat dosegli visoke vrednosti (95,7 s), trdota pa se je naglo povečevala in je po 42 dneh znašala 267,2 s. Sistem voda-IZ (1:1,5) je bil sicer zelo problematičen, poleg počasnejšega utrjevanja so se v primeru debelejšega nanosa pojavile tudi močno izrazite površinske napake. Debelina filma na stekleni površini je bila tanka, kar pa pomeni, da pri dobljenih vrednostih ne smemo izključiti vpliva podlage na merjenje.

4.4.3 Odpornost površine proti razenju (SIST EN ISO 1518)

Odpornosti površin proti razenju se v primeru sistemov iz vodne disperzije UL medsebojno bistveno ne razlikujejo. Ko smo uporabili sili 5 N in 10 N, sledi svinčnika niso bile vidne. Pri 15 N smo za sistem UL-IZ (1:1,5) izmerili 0,3 mm široko sled, za sistem UL-IZ (1:1) pa 0,2 mm. Pri uporabljeni sili 20 N je v obeh primerih nastala 0,5 mm široka sled. Komercialni premaz YOM750 je bil proti razenju slabše odporen. Medtem ko pri uporabljeni sili 5 N sled ni bila vidna, je že pri 10 N opazna 0,5 mm široka sled, ki nato pri delovanju sile 15 N znaša 0,6 mm in 0,7 mm pri 20 N. Odpornostne lastnosti sistema voda-IZ (1:1,5) so primerljive s tistimi iz vodne disperzije UL, širine sledi znašajo 0,3 mm pri 15 N in 0,4 mm pri 20 N uporabljene sile.

Preglednica 4: Odpornosti površin proti razenju.

sila (N)	širina sledi (mm)			
	UL-IZ (1:1,5)	UL-IZ (1:1)	YOM750	voda-IZ (1:1,5)
5	0	0	0	0
10	0	0	0,5	0
15	0,3	0,2	0,6	0,3
20	0,5	0,5	0,7	0,4

4.4.4 Prožnost po Petersu (DIN 53 155:1971)

Kot smo ugotovili, imajo utrjeni filmi premazov primerljive prožnostne lastnosti. Vsi so dosegli najvišjo oceno prožnosti po Petersu (1), kar pomeni, da je bilo mogoče na dolžini vsaj 30 mm odrezati kompakten strugelj (zelo prožen lak).

4.4.5 Odpornost proti hladnim tekočinam (SIST EN 12720)

Odpornostne lastnosti proti hladnim tekočinam se pri premaznih sistemih iz vodne disperzije UL medsebojno bistveno ne razlikujejo. V primerjavi s komercialnim premaznim sredstvom YOM750 lahko opazimo, da je odpornost sistemov UL bistveno

nižja v primeru reagentov vode (ocena 2 – večja poškodba, struktura površine je večinoma nespremenjena) in kave (ocena 3 – manjša poškodba, vidno celotno mesto izpostavitve), medtem ko ima sistem YOM750 zelo dobre odpornostne lastnosti. Pri vseh sistemih nastanejo manjše poškodbe v primeru izpostavitve alkoholu (ocena 3), spremembe ob izpostavljenosti olju pa na površinah niso vidne (ocena 5). Sistem UL-IZ (1:1) izkazuje precej boljšo odpornost proti acetonu (ocene 5 do 4 pri dnevni svetlobi, 4 v temni komori) kot sistema UL-IZ (1:1,5) in YOM750 (oba ocena 3 do 4) z le manjšimi vidnimi spremembami v sijaju površine. Sistem voda-IZ (1:1,5) je bil na vse reagentne popolnoma odporen.

Preglednica 5: Odpornosti sistemov proti hladnim tekočinam.

Reagent	UL-IZ (1:1,5)		UL-IZ (1:1)		YOM750		voda-IZ (1:1,5)	
	dnevna svetloba	temna komora	dnevna svetloba	temna komora	dnevna svetloba	temna komora	dnevna svetloba	temna komora
Destilirana voda	2	2	2	2	5	5	5	5
Olje	5	5	5	5	5	5	5	5
Kava	3	3	3	3	5	5	5	5
Alkohol (48 %)	3	3	3	3	3	3	5	5
Aceton	3 do 4	3 do 4	5 do 4	4	3 do 4	3 do 4	5	5

4.4.6 Odpornost proti suhi in mokri toploti (SIST EN 12722 in SIST EN 12721)

Pri določanju odpornosti premaznih sistemov proti suhi in mokri toploti smo po 20 min izpostavitve površin prišli do naslednjih ugotovitev:

Preglednica 6: Odpornosti sistemov proti suhi in mokri toploti.

	UL-IZ (1:1,5)		UL-IZ (1:1)		YOM750		voda-IZ (1:1,5)	
	dnevna svetloba	temna komora	dnevna svetloba	temna komora	dnevna svetloba	temna komora	dnevna svetloba	temna komora
Suha toplota	3	3	5	5	5	5	5	5
Mokra toplota	3 do 2	3 do 2	3	3	4	4	5	5

Ko medsebojno primerjamo sistema iz vodne disperzije UL ugotovimo, da je sistem UL-IZ (1:1,5) bistveno manj odporen, tako proti suhi kot tudi mokri toploti. Pojavijo se manjše poškodbe površine, pri katerih je dobro vidno mesto izpostavitve diska pri delovanju suhe toplote in tudi razločno vidne spremembe barve površine v primeru delovanja mokre toplote. Odpornostne lastnosti sistema UL-IZ (1:1) so primerljive lastnostim komercialnega premaza YOM750. V primeru obeh sistemov pri izpostavitvi suhi toploti ni bilo opaznih sprememb na površini. Vidne so le manjše spremembe v sijaju sistema YOM750, medtem ko je sistem UL-IZ (1:1) proti mokri toploti slabše odporen. Sistem voda-IZ (1:1,5) izkazuje popolno odpornost na delovanje suhe in mokre toplote.



Slika 24: Preizkušanje odpornosti premaznih sistemov.

4.4.7 Oprijemnost po metodi z odtrgovanjem pečatov (SIST EN ISO 4624)

Oprijemnost nam pove, s kolikšnim privlakom sta spojeni površina obdelovanca in premazni sistem. Vrednosti oprijemnosti, dobljene na osnovi maksimalne potrebne sile, s katerimi smo pečate odtrgali od podlage, so prikazane v preglednici 7.

Preglednica 7: Vrednost oprijema premaznih sistemov in vrsta loma.

UL-IZ (1:1,5)		UL-IZ (1:1)		YOM750		voda-IZ (1:1,5)	
Oprijemnost (MPa)	Vrsta loma	Oprijemnost (MPa)	Vrsta loma	Oprijemnost (MPa)	Vrsta loma	Oprijemnost (MPa)	Vrsta loma
2,52	K	2,95	K	3,10	K	2,50	K
2,55	K	2,97	K	3,28	K	2,90	K
2,48	K	3,00	K	3,19	K	2,70	K
2,35	K	3,20	K	2,68	K	2,76	K
2,53	K	3,17	K	2,90	K	2,77	K



Slika 25: Določanje oprijemnosti z metodo odtrgovanja pečatov.

Izmerjene vrednosti odražajo oprijem premaznega sistema na podlago samo v primeru adhezijskega loma, torej loma med obema površinama. V primeru naših preizkušancev se je več kot 60 % loma pojavilo po lesu (kohezijski lom podlage) in dobljene vrednosti tako v bistvu predstavljajo trdnost podlage oz. razslojno trdnost iverne plošče. V kolikor izmerjena oprijemnost znaša okoli 2 MPa ali manj, je kohezija podlage vprašljiva (slaba kvaliteta iverne plošče) in bi rezultate zato morali preveriti na drugi podlagi. Nehomogena kohezija podlage pripelje do tega, da lomi niso enakomerni. Ko se del podlage poruši, se pečat zamakne in sila ne deluje več pravokotno na sistem – pojavijo se tudi strižne sile.

Oprijemnosti suhega filma premazov na podlago nam tako ni uspelo ugotoviti, vendar so te najverjetneje višje od izmerjenih.

4.4.8 Sijaj površine (SIST EN ISO 2813)

Sijaj premaznih sistemov iz vodne disperzije UL smo izmerili po standardu SIST EN ISO 2813. Sijaj površine je odvisen od mnogih dejavnikov, kot so debelina nanosa, gladkost in hrapavost površine, lastnosti premaza, tehnologije obdelave (nanašanje, utrjevanje in brušenje premaza) ter lastnosti podlage.

Sistema sta imela dokaj nizke vrednosti izmerjenega sijaja. V primeru sistema UL-IZ (1:1) je povprečje izmerjenih vrednosti znašalo 5,3, pri sistemu UL-IZ (1:1,5) pa so bile skoraj dvakrat višje, in sicer 10,0.

4.4.9 Barva po CIE-L* a* b* sistemu vrednotenja barv

Barvo premazov smo numerično ovrednotili po sistemu CIE-L* a* b*. Medsebojno se barvi obeh sistemov občutno ne razlikujeta, razlika se pojavi le v močnejšem deležu modre barvne komponente pri sistemu UL-IZ (1:1). Povprečne izmerjene vrednosti so za premazni sistem UL-IZ (1:1) znašale $L^* = 26,17$ (črna), $a^* = -0,10$ (zelena) in $b^* = -0,43$ (modra), pri sistemu UL-IZ (1:1,5) pa $L^* = 26,23$ (črna), $a^* = -0,10$ (zelena) in $b^* = -0,31$ (modra).

Preglednica 8: Barva po CIE-L*a*b*.

	L^*	a^*	b^*
UL-IZ 1:1	26,17	-0,10	-0,43
UL-IZ 1:1,5	26,23	-0,10	-0,31

5 SKLEPI

Pri proučevanju lastnosti utekočinjenega lesa kot surovine za proizvodnjo poliuretanskih premaznih sredstev smo prišli do naslednjih ugotovitev:

- Delež utekočinjenega lesa (DUL) je odvisen predvsem od časa trajanja reakcije ter količine dodanega katalizatorja.
- Vrednosti DUL lahko medsebojno variirajo zaradi nehomogene zgradbe lesa, intenzivnosti mešanja med procesom utekočinjanja in količine uporabljenega topila med postopkom filtracije.
- Podaljšanje časa med pripravo zmesi in začetkom reakcije vodi k višjim izkoristkom utekočinjenja.
- Produkt utekočinjenja vsebuje prebitok DEG, ki ostane nezreagiran. S postopkom vakuumске destilacije ga iz produkta lahko izločimo, ter nato ponovno uporabimo v postopku utekočinjanja.
- Večja količina netopnega ostanka v sistemu topil 1,4-dioksan/voda pri uporabi destilata DEG v postopku utekočinjanja, bi v našem primeru lahko bila povezana z manjšo količino uporabljenega katalizatorja (žveplove(VI) kisline).
- V procesu utekočinjanja lesa nastane določena količina kondenziranih stranskih produktov. Na podlagi rezultatov predvidevamo, da nam vseh hlapnih produktov ni uspelo zajeti.
- Brez prebitka DEG postane utekočinjen les material z dokaj visoko viskoznostjo, ki jo za namene izdelave premaznega sredstva lahko ustrezno zmanjšamo z dodatkom destilirane vode (vodna disperzija utekočinjenega lesa).
- Primerno formulacijo premaznega sredstva smo določali s preizkušanjem. Kot najustreznejši sta se izkazali formulaciji vodne disperzije utekočinjenega lesa in izocianata v razmerjih 1:1 in 1:1,5 z dodanima 2 % katalizatorja DABCO (glede na skupno maso reaktantov).
- Tudi kombinacija destilirane vode in izocianata z dodanim katalizatorjem lahko utrdi pri sobnih pogojih in tvori film. Ugotovljene so bile izjemno dobre odpornostne lastnosti suhega filma pri sistemu voda-IZ (1:1,5), vendar je utrjeval počasi in bil močno nagnjen k površinskim napakam.
- Analiza spektrov FT-IR je potrdila nastanek uretanske strukture in vodikovih vezi pri utrjenih sistemih UL-IZ (1:1) in UL-IZ (1:1,5). Podaljšan čas utrjevanja sistema UL-IZ (1:1,5), oz. daljši čas, ki bi bil potreben, da bi zreagirale vse izocianatne skupine v utrjevalcu, je najverjetneje posledica višje količine uporabljenega utrjevalca.

- Višja količina uporabljenega utrjevalca prispeva k večjemu deležu suhe snovi.
- Rezultati določanja trdote premaznih sistemov z metodo Königovega nihala so pri merjenju podvrženi vplivom podlage (neravna površina filma v primeru sistemov UL-IZ, ter tanka debelina filma pri sistemu voda-IZ).
- Utrjeni filmi premaznih sistemov imajo primerljive prožnostne lastnosti.
- Premazna sistema iz vodne disperzije UL sta proti razenju bolj odporna kot sistem YOM750.
- Proti hladnim tekočinam so odpornostne lastnosti sistemov UL-IZ primerljive. V primerjavi s komercialnim sredstvom izkazujeta slabše odpornosti proti vodi in kavi. Sistem UL-IZ (1:1) ima celo boljšo odpornost proti acetonu kot sistema UL-IZ (1:1,5) in YOM750.
- Sistem UL-IZ (1:1) je proti mokri toploti nekoliko slabše odporen kot YOM750, v primeru izpostavitve suhi toploti pa so njune lastnosti primerljive. Sistem UL-IZ (1:1,5) je bistveno manj odporen proti suhi in mokri toploti.
- Oprijemnosti suhih filmov nam zaradi slabih kohezijskih lastnosti podlage ni uspelo določiti.
- Premazna sistema iz vodne disperzije UL imata nizke vrednosti sijaja. Večji delež utrjevalca sicer prispeva k višjemu sijaju površine.
- Barvi obeh sistemov iz vodne disperzije UL se medsebojno občutno ne razlikujeta.

6 POVZETEK

Zaradi globalnih okoljskih problemov ter vedno večje okoljske osveščenosti, potreba po proizvodih, narejenih iz obnovljivih virov, narašča. Vrsto neobnovljivih virov bi lahko nadomestili z lesom, ki je obnovljiva naravna surovina, primerna zaradi svoje raznolike uporabnosti in možnosti modifikacije in/ali kombinacije z drugimi materiali. Možna oblika uporabe bi bila tudi izdelava premaznih sredstev iz utekočinjenega lesa. Utekočinjen les je dokaj nova obnovljiva surovina, katere primernost je za uporabo v premazih potrebno še preučiti.

Pri utekočinjanju lesa z reagentom dietilen glikolom smo ugotovili, da čas trajanja reakcije pomembno vpliva na delež utekočinjenega lesa (DUL). V tankostenskih epruvetah se 33,1 % delež lesa utekočini že po 8 min reakcije, medtem ko 90 % izkoristek utekočinjenja dosežemo po reakcijskem času 95 min. Ker s podaljševanjem časa reakcije nismo dosegli bistveno višjih izkoristkov, smo le-tega upoštevali kot optimalnega. Z manjšanjem deleža dodanega katalizatorja se tudi podaljšuje čas reakcije, potreben za doseganje enakih izkoristkov utekočinjenja. Medtem ko v primeru 3 % dodatka katalizatorja H_2SO_4 dosežemo 90 % izkoristek po reakcijskem času 95 min, znaša potreben čas reakcije pri 2 % dodatku 130 min, pri 1 % dodatku pa je ta nekje med 230 min in 255 min reakcije. Pri daljših reakcijskih časih je možen pojav rekondenzacije utekočinjenih produktov.

Vrednosti DUL lahko variirajo iz mnogih razlogov, saj les s svojo anatomsko in kemijsko zgradbo velja za nehomogen material. Svoj delež prispevata tudi intenzivnost mešanja med potekom reakcije ter količina uporabljenega topila med postopkom filtracije. V primeru uporabe tankostenskih epruvet je bilo mešanje reakcijske zmesi oteženo in povprečen DUL je pri optimiziranih pogojih znašal 92,9 %. Filtracija produkta je bila enostavna. Pri utekočinjanju lesa v reaktorski posodi je povprečna stopnja utekočinjenja znašala tudi do 99 %, mešanje reakcijske zmesi je bilo intenzivnejše, postopek filtracije pa veliko bolj zamuden kot pri uporabi tankostenskih epruvet. Opazno višji DUL so bili doseženi na račun porabe večjih količin filtrirnega papirja in topila 1,4-dioksana. Upoštevanje 1h vmesnega časa med pripravo zmesi in pričetkom reakcije vodi k višjim izkoristkom utekočinjenja, saj s pripravo na ta način lesnim iverem omogočimo, da se pred pričetkom postopka ustrezno prepojijo z reagentom utekočinjanja. To se v končni fazi odraža v večjih DUL, ki so pri uporabi tankostenskih epruvet v povprečju znašali 95,1 %. Opazili smo lahko tudi, da so vrednosti DUL medsebojno manj variirale.

V procesu utekočinjanja lesa nastane določena količina kondenziranih stranskih produktov. Zajeti nam je uspelo kar 9,4 % nastalih hlapnih produktov, vendar je njihov delež (glede na skupno maso reakcijske zmesi) najverjetneje še višji. Določen del kondenziranih stranskih produktov (5,5 %) izide tudi med postopkom odparevanja sistema topil 1,4-dioksan/voda, s katerim razredčimo produkt utekočinjenja po reakciji.

Produkt utekočinjenja vsebuje prebitek DEG, ki ga vsaj 58,1 % ostane nezreagirane. S postopkom vakuumske destilacije smo ga iz produkta izločili, ter nato ponovno uporabili v postopku utekočinjanja. Ob tem smo dosegli manjšo vrednost DUL, ki je v povprečju znašala le 92,7 %. Razlika v izkoristkih bi lahko bila povezana s količino uporabljenega katalizatorja H_2SO_4 , katerega dodatek smo zmanjšali zaradi vsebnosti levulinske kisline v

destilatu DEG. Za doseganje izkoristkov, primerljivih s prejšnjimi, bi morali zato čas trajanja reakcije podaljšati ali pa povečati količino katalizatorja.

Brez prebitnega DEG je utekočinjen les material z dokaj visoko viskoznostjo. Za namene izdelave premaznega sredstva smo z dispergiranjem utekočinjenega lesa in destilirane vode v masnem razmerju 1:3 pridobili vodno disperzijo UL in viskoznost na ta način ustrezno zmanjšali. Primerno formulacijo premaznega sredstva smo določali s preizkušanjem kombinacij med masnimi deleži vodne disperzije utekočinjenega lesa, izocianatnega utrjevalca YCM402 in katalizatorji, ki se uporabljajo v klasičnih PU premaznih sredstvih (1,4-diazabiciklo [2.2.2] oktan, dibutilkositrov dilavrat in N,N-dimetilcikloheksilamin). Kot najustreznejši sta se nato izkazali formulaciji vodne disperzije UL in izocianata v razmerjih 1:1 in 1:1,5 z dodanima 2 % katalizatorja DABCO (glede na skupno maso reaktantov). V preliminarinih testih je bilo ugotovljeno, da pri sobnih pogojih lahko utrdi tudi kombinacija destilirane vode in izocianata v razmerju 1:1,5 (dodana 2 % DABCO) in tvori film z določenimi lastnostmi.

Z nihajno spektroskopijo smo potrdili nastanek uretanske strukture in vodikovih vezi pri utrjenih sistemih iz vodne disperzije UL. Najočitnejša sprememba je opazna pri karakterističnem traku prostih izocianatnih (-NCO) skupin (2270 cm^{-1}), ki se s časom utrjevanja zmanjšuje in popolnoma izgine po treh dneh pri sistemu UL-IZ (1:1) ter sedmih dneh pri sistemu UL-IZ (1:1,5). Daljši čas, ki bi bil potreben, da bi zreagirale vse izocianatne skupine v utrjevalcu v sistemu UL-IZ (1:1,5), oz. podaljšan čas utrjevanja, je najverjetneje posledica višje količine uporabljenega utrjevalca. Nihajni spektri sistemov UL-IZ (1:1,5) in UL-IZ (1:1) se sicer medsebojno bistveno niso razlikovali.

Pri določanju trdote premaznih sistemov z metodo Königovega nihala se pri dobljenih rezultatih odraža vpliv podlage. V primeru sistemov iz vodne disperzije UL tako k nizkim izmerjenim vrednostim najverjetneje prispeva neravna površina filmov, visoke vrednosti, izmerjene pri sistemu voda-IZ, pa bi lahko bile posledica tanke debeline filma in posledično vpliva steklene podlage na meritve. Sistemu UL-IZ (1:1,5) smo sicer izmerili višjo trdoto (51,3 s) kot sistemu UL-IZ (1:1) (30,2 s). Vsi premazni sistemi so dosegli najvišjo oceno prožnosti po Petersu, kar jih označuje za zelo prožne. Oprijemnosti suhega filma na podlago nam ni uspelo ugotoviti zaradi slabih kohezijskih lastnosti plošč (več kot 60 % loma po lesu). Izmerjene vrednosti namreč odražajo oprijem premaznega sistema na podlago samo v primeru adhezijskega loma, torej loma med obema površinama. Vrednosti maksimalne potrebne sile, s katerimi pečate odtrgamo od podlage, so tako najverjetneje višje od izmerjenih. Oba sistema iz vodne disperzije utekočinjenega lesa sta imela dokaj nizke vrednosti izmerjenega sijaja. Na sijaj površine vpliva količina uporabljenega utrjevalca, povprečje izmerjenih vrednosti je bilo v primeru sistema UL-IZ (1:1,5) skoraj dvakrat višje (10,0) kot pri sistemu UL-IZ (1:1) (5,3). Medsebojno se barvi obeh sistemov občutno ne razlikujeta, razlika se pojavi le v močnejšem deležu modre barvne komponente pri sistemu UL-IZ (1:1).

Sistema iz vodne disperzije UL imata primerljive odpornostne lastnosti površin proti razenju, medtem ko so te pri komercialnem premazu YOM750 slabše. Sistem UL-IZ (1:1,5) je bistveno manj odporen proti suhi in mokri toploti, odpornostne lastnosti sistema UL-IZ (1:1) pa so primerljive lastnostim komercialnega premaza. V primeru obeh sistemov

pri izpostavitvi suhi toploti ni bilo opaznih sprememb na površini, proti mokri toploti pa je bil sistem UL-IZ (1:1) nekoliko slabše odporen. V primerjavi s komercialnim premaznim sredstvom YOM750 lahko tudi opazimo, da je odpornost sistemov UL proti hladnim tekočinam bistveno nižja v primeru reagentov vode in kave, pri izpostavitvi alkoholu in olju, pa so njihove odpornosti primerljive. Sistem UL-IZ (1:1) celo izkazuje precej boljšo odpornost proti acetonu kot sistema UL-IZ (1:1,5) in YOM750.

7 VIRI

7.1 CITIRANI VIRI

- Akram D., Sharmin E., Ahmad S. 2008. Synthesis, characterization and corrosion protective properties of boron-modified polyurethane from natural polyol. *Progress in Organic Coatings*, 63: 25-32
- Alma M. H., Basturk M. A. 2006. Liquefaction of grapevine cane (*Vitis vinisera* L.) waste and its application to phenol-formaldehyde type adhesive. *Industrial Crops and Products*, 24: 171-176
- Bouvier J. M., Gelus M., Maugendre S. 1988. Wood liquefaction – an Overview. *Applied Energy*, 30: 85-98
- Brock T., Groteklaes M., Mischke P. 2010. European coatings handbook. Hannover, Vincentz Network: 432 str.
- Budija F., Tavzes Č., Zupančič-Kralj L., Petrič M. 2009a. 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. 2009b. Priprava in karakterizacija dvokomponentnega poliuretanskega površinskega sistema na vodni osnovi iz utekočinjenega topolovega lesa. *Les*, 61, 5-P: 274-281
- Budija F. 2010. Izdelava in karakterizacija zamreženih premazov iz utekočinjenega topolovega lesa. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta
- Budija F., Zupančič Kralj L., Petrič M. 2010. Optimizacija utekočinjanja biomase z glicerolom in karakterizacija nastalih hlapnih produktov. *Les*, 62, 5: 209-215
- Bulian F., Graystone J. 2009. Wood coatings: theory and practice. Amsterdam [etc], Elsevier: 320 str.
- Čuk N., Kunaver M. 2009. Optimizacija utekočinjenja lesa. *Les*, 61, 4: 146-150
- Demirbaş A. 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42: 1357-1378
- Demirbaş A. 2004. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30: 219-230
- Diethylene glycol. Wikipedia.
http://en.wikipedia.org/wiki/Diethylene_glycol (14. apr. 2011)

Dioxane. Wikipedia.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Dioxane> (14. apr. 2011)

DIN 53 155. Testing of paints, varnishes and similar coating materials; chip test of coatings (according to Peters) – Prüfung von Anstrichstoffen und ähnlichen Beschichtungsstoffen; Spanprüfung (nach Peters) von Anstrichen. 1971

Dwan'Isa J. L., Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T. 2005. Natural fibers, biopolymers and biocomposites. Chapter 25: Biobased Polyurethanes and Their Composites: Present Status and Future Perspective. Taylor & Francis. 31 str.

Fengel D., Wegener G. 1984. Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions. Berlin, Walter de Gruyter, 613 str.

Fourier transform spectroscopy. Wikipedia.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier transform spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform_spectroscopy) (14. apr. 2011)

FTIR Spectroscopy: Attenuated Total Reflectance (ATR). 2005. PerkinElmer, Inc.

[http://las.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH FTIRATR](http://las.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR) (14. apr. 2011)

Hill C. A. S. 2006. Wood modification: Chemical, thermal and other processes. Chichester, England, John Wiley & Sons: 239 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.

Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy. 2001. Thermo Nicolet Corporation.

<http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> (14. apr. 2011)

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

Kaminski A. M., Urban M. W. 1997a. Interfacial studies of crosslinked polyurethanes; Part I. Quantitative and structural aspects of crosslinking near film-air and film-substrate interfaces in solventborne polyurethanes. Journal of coatings technology, 69, 872: 55-66

Kaminski A. M., Urban M. W. 1997b. Interfacial studies of crosslinked polyurethanes; Part II. The effect of humidity on waterborne polyurethanes; A spectroscopic study. Journal of coatings technology, 69, 873: 113-121

Kishi H., Fujita A., Miyazaki H., Matsuda S., Murakami A. 2006. Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. Journal of applied polymer science, 102, 3: 2285-2292

Kržan A., Kunaver M., Tišler V. 2005. Wood liquefaction using dibasic organic acids and glycols. Acta Chimica Slovenica, 52, 3: 253-258

- Kržan A., Žagar E. 2009. Microwave driven wood liquefaction with glycols. *Bioresource Technology*, 100, 12: 3143-3146
- Kunaver M., Jasiukaitytė E. 2008. Utekočinjen les – nov način uporabe lesne biomase. *Les*, 60, 1: 12-15
- Kunaver M., Medved S., Čuk N., Jasiukaitytė E., Poljanšek I., Strnad T. 2010. Application of liquefied wood as a new particle board system. *Bioresource Technology*, 101, 4: 1361-1368
- Kurimoto Y., Doi S., Tamura Y. 1999. Species effects on wood liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung*, 53: 617-622
- 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: 150-157
- Kurimoto Y., Koizumi A., Doi S., Tamura Y., Ono H. 2001. 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
- Küçük M. M., Demirbaş A. 1997. Biomass conversion processes. *Energy Conversion and Management*, 2: 151-165
- Lee W., Chen Y. 2008. Novolak PF resins prepared from phenol liquefied *Cryptomeria japonica* and used in manufacturing moldings. *Bioresource Technology*, 99: 7247-7254
- 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(4): 273-279
- Merck Chemicals.
<http://www.merck-chemicals.com> (20. okt. 2010)
- Mihalić D. 2007. Optimizacija izdelave poliuretanske pene z uporabo utekočinjenega lesa. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Mikuljan M. 2008. Gorivo iz utekočinjenega lesa. Magistrsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta
- Müller B., Poth U. 2006. Coatings formulation: an international textbook. Hannover, Vincentz Verlag: 290 str.
- Polus I. 2003. Synthesis of polyurethane coating components with IPDI and TMDI. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 61: 238-240

Polyurethane. Wikipedia.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethanes> (22. apr. 2011)

Polyurethanes. 2005. American Chemistry Council, Inc.

<http://polyurethane.americanchemistry.com> (10. feb. 2012)

Rowel R. M. 2005. Handbook of wood chemistry and wood composites. Boca Raton, CRC Press: 487 str.

Saunders J. H., Frisch K. C. 1964. Polyurethanes: chemistry and technology. Pt. 2, Technology. New York; London; Sydney, Interscience Publication: 881 str.

Shupe T. F., Hse C. Y. 2006. Environmental Aspects of Treated Wood. Chapter 21: Recycling of Preservative-Treated Wood Using Chemical Extraction Technologies. Taylor & Francis Group, LLC. 383-395

SIST EN 12721. Pohištvo – Ugotavljanje odpornosti površine proti vlažni toploti. Furniture – Assessment of surface resistance to wet heat (ISO 4211-2:1993 modified). 1997: 11 str.

SIST EN 12722. Pohištvo – Ugotavljanje odpornosti površine proti suhi toploti. Furniture – Assessment of surface resistance to dry heat (ISO 4211-3:1993 modified). 1997: 12 str.

SIST EN ISO 1518. Barve in laki – Preskus z razenjem (ISO 1518:1992). Paints and varnishes – Scratch test (ISO 1518:1992). 2001: 10 str.

SIST EN ISO 1522. Barve in laki – Preskus trdote z dušenjem nihanja (ISO 1522:1997) – Paints and varnishes – Pendulum damping test (ISO 1522:1997). 2001

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

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: 11 str.

SIST EN ISO 12720. Pohištvo – Ugotavljanje odpornosti površine proti hladnim tekočinam. Furniture – Assessment of surface resistance to cold liquids (ISO 4211:1979 modified). 1997: 13 str.

Sulfuric acid. Wikipedia.

http://en.wikipedia.org/wiki/Sulphuric_acid (14. apr. 2011)

Tišler V. 2004. Kemična predelava lesa. Študijski pripomoček pri predmetu Kemična predelava lesa.

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

Yamazaki M., Tanaka T., Shiraishi N. 1988. Application of new fuels containing chemically liquefied wood to engines and burners. *Biomass*, 17: 265-276

Zhang Q., Zhao G., Yu L., Jie S., 2007. Preparation of liquefied wood-based resins and their application in molding material. *Forestry Studies in China*, 9(1): 51-56

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

7.2 DRUGI VIRI

Benčič J., Lazarini F. 1995. Splošna in anorganska kemija za gimnazije, strokovne in tehniške šole. 4. popravljena izdaja. Ljubljana, DZS: 220 str.

Pavlič M., Petrič M. 2002. Površinska obdelava – laboratorijske vaje. Gradivo za interno uporabo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Pipa R. 1997. Anatomija in tehnologija lesa. Ljubljana, Lesarska založba: 136 str.

Tišler V. 2002. Utekočinjen les in njegova uporaba. Les, 54, 9: 284-291

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju, prof. dr. Marku Petriču, za pomoč pri nastajanju in oblikovanju diplomskega dela. Hvala recenzentki, doc. dr. Idi Poljanšek, za strokovno recenzijo. Prav tako se zahvaljujem dr. Francu Budiji in strokovnemu svetniku g. Borutu Kričanju za vso pomoč in usmerjanje pri eksperimentalnem delu diplomske naloge.

Najlepša hvala mojim staršem, ki so me vzpodbujali in podpirali v vseh letih študija, ter mojemu dekletu Katji za vso podporo in pomoč pri izdelavi diplomske naloge.

Zahvala gre tudi vsem neimenovanim, ki so na kakršenkoli način pripomogli k nastanku tega dela.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Davorin BRADEŠKO

**POLIURETANSKI PREMAZI ZA LES IZ
UTEKOČINJENEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2012