

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Nataša ČUK

**OPTIMIZACIJA UTEKOČINJENJA LESA  
RAZLIČNIH DREVESNIH VRST**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2008

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Nataša ČUK

**OPTIMIZACIJA UTEKOČINJENJA LESA RAZLIČNIH  
DREVESNIH VRST**

DIPLOMSKO DELO  
Univerzitetni študij

**WOOD LIQUEFACTION OPTIMIZATION OF DIFFERENT  
WOOD SPECIES**

GRADUATION THESIS  
University studies

Ljubljana, 2008

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za kemijo lesa Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Laboratorijski del diplomske naloge je bil opravljen na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval prof. dr. Vesno Tišler, za somentorja doc. dr. Matjaža Kunaverja in za recenzenta prof. dr. Marka Petriča.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Nataša Čuk

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 630*813
KG	les/hrast/bukev/topol/smreka/utekočinjenje/reagenti/kislinski katalizatorji
AV	ČUK, Nataša
SA	TIŠLER, Vesna (mentor)/KUNAVER, Matjaž (somentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2008
IN	OPTIMIZACIJA UTEKOČINJENJA LESA RAZLIČNIH DREVESNIH VRST
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	IX, 62 str., 7 pregl., 50 sl., 35 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Ukvarjali smo se z optimizacijo utekočinjenja lesa različnih drevesnih vrst ob uporabi različnih reagentov in različnih kislinskih katalizatorjev. Les smo utekočinjali 2-4 ure pri temperaturi 150-180 °C. Vzorce smo odvzeli vsakih 15-30 minut, jih prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Utekočinjenemu lesu bukve smo določili tudi hidroksilna števila. Rezultati so pokazali, da drevesna vrsta ne vpliva na izkoristek utekočinjenja; namreč bistvenih razlik v izkoristku utekočinjenja lesa listavcev in iglavcev ni. Med reagenti sta bila najbolj učinkovita neopentil glikol in trimetilol propan, med katalizatorji pa žveplova(VI) in p-toluensulfonska kislina. Ugotavljali smo tudi vpliv razmerja med količino lesa ter reagenta na izkoristek utekočinjenja in ugotovili, da le-ta ne vpliva na izkoristek.

## KEY WORDS DOCUMENTATION

DN	Dn
DC	UDC 630*813
CX	wood/oak/beechn/poplar/spruce/liquefaction/reagents/acid catalysts
AU	ČUK, Nataša
AA	TIŠLER, Vesna (supervisor)/KUNAVER Matjaž (co-supervisor)/PETRIČ, Marko (reviewer)
PP	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB	University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY	2008
TY	WOOD LIQUEFACTION OPTIMIZATION OF DIFFERENT WOOD SPECIES
DT	Graduation Thesis (University studies)
NO	IX, 62 p., 7 tab., 50 fig., 35 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	The thesis describes the wood liquefaction optimization of different wood species using different reagents and various acid catalysts. Wood was liquefied for 2-4 hours, at temperatures between 150-180 °C. Every 15-30 minutes a sample was taken, then filtrated, and its residue ratio calculated. Hydroxyl numbers were determined for the samples of liquefied beech wood. The results show that wood species does not effect wood liquefaction; there are no differences in liquefaction of hardwoods and softwoods. Neopentyl glycol and trimethylol propane were the most effective among reagents, while sulphuric and p-toluenesulphonic acids among acid catalysts. A rate between amount of wood and reagent was also investigated; the results show that the rate has no effect on wood liquefaction.

**KAZALO VSEBINE**

	str.
Ključna informacijska dokumentacija (KDI)	III
Key words documentation (KDW)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
<b>1 UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2 SPLOŠNI DEL</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 DEFINICIJA LESA</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2 KEMIČNA ZGRADBA LESA</b> .....	<b>4</b>
2.2.1 Celuloza .....	4
2.2.2 Polioze (hemiceluloze) .....	5
2.2.3 Lignin .....	6
2.2.4 Ekstraktivi .....	7
<b>2.3 DREVESNE VRSTE</b> .....	<b>7</b>
2.3.1 Smreka ( <i>Picea abies</i> Karst.) .....	7
2.3.2 Bukev ( <i>Fagus sylvatica</i> L.) .....	8
2.3.3 Topol ( <i>Populus ssp.</i> ) .....	9
2.3.4 Hrast ( <i>Quercus ssp.</i> ) .....	9
<b>2.4 UTEKOČINJEN LES</b> .....	<b>10</b>
2.4.1 Mehanizem utekočinjenja .....	12
2.4.2 Uporaba utekočinjenega lesa .....	14
2.4.2.1 Fenol-formaldehidne smole .....	14
2.4.2.2 Epoksi smole .....	14
2.4.2.3 Poliuretanske pene .....	15
2.4.2.4 Lepila .....	15
<b>3 MATERIALI IN METODE</b> .....	<b>16</b>
<b>3.1 MATERIALI</b> .....	<b>16</b>
3.1.1 Les .....	16
3.1.2 Reagenti .....	16
3.1.2.1 Etilen glikol .....	16
3.1.2.2 Dietilen glikol .....	17
3.1.2.3 Propilen glikol .....	17
3.1.2.4 Dipropilen glikol .....	17
3.1.2.5 Glicerol (glicerin) .....	18
3.1.2.6 Neopentil glikol .....	18
3.1.2.7 Trimetilol propan .....	19
3.1.3 Katalizatorji .....	19
3.1.3.1 Žveplova(VI) kislina (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	19

3.1.3.2	Mravljična kislina (H-COOH).....	20
3.1.3.3	Fosforjeva(V) kislina (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) .....	20
3.1.3.4	Klorovodikova kislina (HCl).....	20
3.1.3.5	Oksalna kislina (HOOC-COOH).....	21
3.1.3.6	p-toluensulfonska kislina (pTSA).....	21
<b>3.2</b>	<b>METODE .....</b>	<b>22</b>
3.2.1	Postopek utekočinjenja lesa.....	22
3.2.2	Določitev molarnosti natrijevega hidroksida (NaOH).....	24
3.2.3	Določitev hidroksilnega števila .....	25
<b>4</b>	<b>REZULTATI.....</b>	<b>27</b>
<b>4.1</b>	<b>UTEKOČINJENJE LESA RAZLIČNIH DREVESNIH VRST .....</b>	<b>27</b>
4.1.1	Utekočinjenje lesa bukve.....	27
4.1.2	Utekočinjenje lesa hrasta .....	29
4.1.3	Utekočinjenje lesa topola.....	30
4.1.4	Utekočinjenje lesa smreke .....	31
<b>4.2</b>	<b>UTEKOČINJENJE LESA Z RAZLIČNIMI REAGENTI .....</b>	<b>32</b>
4.2.1	Utekočinjenje lesa z etilen glikolom .....	32
4.2.2	Utekočinjenje lesa z dietilen glikolom .....	33
4.2.3	Utekočinjenje lesa s propilen glikolom .....	34
4.2.4	Utekočinjenje lesa z dipropilen glikolom.....	35
4.2.5	Utekočinjenje lesa z glicerolom .....	38
4.2.6	Utekočinjenje lesa z neopentil glikolom .....	39
4.2.7	Utekočinjenje lesa s trimetilol propanom.....	41
<b>4.3</b>	<b>UTEKOČINJENJE LESA Z UPORABO RAZLIČNIH KATALIZATORJEV .....</b>	<b>42</b>
4.3.1	Utekočinjenje lesa z uporabo žveplove(VI) kisline (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	42
4.3.2	Utekočinjenje lesa z uporabo mravljične kisline (H-COOH).....	43
4.3.3	Utekočinjenje lesa z uporabo fosforjeve(V) kisline (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ).....	45
4.3.4	Utekočinjenje lesa z uporabo klorovodikove kisline (HCl) .....	46
4.3.5	Utekočinjenje lesa z uporabo oksalne kisline (HOOC-COOH) .....	48
4.3.6	Utekočinjenje lesa z uporabo p-toluensulfonske kisline (pTSA) .....	49
<b>4.4</b>	<b>UTEKOČINJENJE LESA Z RAZLIČNIMI RAZMERJI MED LESOM IN REAGENTOM .....</b>	<b>50</b>
4.4.1	Utekočinjenje lesa z razmerjem med lesom in reagentom 1:4 .....	50
4.4.2	Utekočinjenje lesa z razmerjem med lesom in reagentom 1:2 .....	51
<b>5</b>	<b>RAZPRAVA IN SKLEPI.....</b>	<b>53</b>
<b>5.1</b>	<b>RAZPRAVA.....</b>	<b>53</b>
<b>5.2</b>	<b>SKLEPI .....</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>POVZETEK.....</b>	<b>63</b>
<b>7</b>	<b>VIRI .....</b>	<b>65</b>
	<b>ZAHVALA</b>	

## KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Kemična sestava lesa smreke ( <i>Picea abies</i> Karst.) (Wagenführ, 1996).....	8
Preglednica 2: Kemična sestava lesa bukve ( <i>Fagus sylvatica</i> L.) (Wagenführ, 1996) .....	8
Preglednica 3: Kemična sestava lesa topola ( <i>Populus ssp.</i> ) (Wagenführ, 1996) .....	9
Preglednica 4: Kemična sestava lesa hrasta ( <i>Quercus ssp.</i> ) (Wagenführ, 1996) .....	10
Preglednica 5: Rezultati optimiziranja metode določanja hidroksilnega števila.....	25
Preglednica 6: Rezultati utekočinjenja lesa z neopentil glikolom.....	40
Preglednica 7: Rezultati utekočinjenja lesa s trimetilol propanom .....	41



## KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Kemijska sestava lesa (Fengel in Wegener, 1984).....	4
Slika 2: Strukturna formule celuloze (Fengel in Wegener, 1984).....	5
Slika 3: Glavne gradbene enote lignina: (a) p-kumaril alkohol, (b) koniferil alkohol in (c) sinapil alkohol (Rowell, 2005) .....	6
Slika 4: Strukturna formula etilen glikol glukozida (Yamada in Ono, 2001) .....	13
Slika 5: Strukturna formula 2-hidroksietil levulinata (Yamada in Ono, 2001).....	13
Slika 6: Nastanek levulinske kisline (Yamada in Ono, 2001).....	13
Slika 7: Strukturna formula etilen glikola .....	16
Slika 8: Strukturna formula dietilen glikola .....	17
Slika 9: Strukturna formula propilen glikola.....	17
Slika 10: Strukturna formula dipropilen glikola.....	17
Slika 11: Strukturna formula glicerola .....	18
Slika 12: Strukturna formula neopentil glikola .....	18
Slika 13: Strukturna formula trimetilol propana.....	19
Slika 14: Strukturna formula p-toluensulfonske kisline .....	21
Slika 15: Sestavljena aparatura za utekočinjenje lesa (Foto: Matjaž Kunaver) .....	22
Slika 16: Postopek utekočinjenja lesa .....	24
Slika 17: Rezultati utekočinjenja lesa bukve.....	28
Slika 18: Spreminjanje hidroksilnega števila med utekočinjenjem lesa.....	29
Slika 19: Rezultati utekočinjenja lesa hrasta .....	30
Slika 20: Rezultati utekočinjenja lesa topola.....	31
Slika 21: Rezultati utekočinjenja lesa smreke .....	32
Slika 22: Rezultati utekočinjenja lesa z etilen glikolom.....	33
Slika 23: Rezultati utekočinjenja lesa z dietilen glikolom .....	34
Slika 24: Rezultati utekočinjenja lesa s propilen glikolom .....	35
Slika 25: Rezultati utekočinjenja lesa z dipropilen glikolom .....	36
Slika 26: Strukturna formula (a) 2,5-dimetil-1,4-dioksana in (b) 2-etil-4-metil-1,3- dioksolana (1,4-Dioxane, 2008; Dioxolane, 2008) .....	36
Slika 27: Kromatogram analize spodnje faze.....	37
Slika 28: Kromatogram analize zgornje faze .....	37
Slika 29: Rezultati utekočinjenja lesa z glicerolom .....	39
Slika 30: Ostanek po času reakcije 30 minut pri utekočinjenju z neopentil glikolom .....	40
Slika 31: Ostanek po času reakcije 45 minut pri utekočinjenju z neopentil glikolom .....	40
Slika 32: Ostanek po času reakcije 60 minut pri utekočinjenju z neopentil glikolom .....	40
Slika 33: Ostanek po času reakcije 30 minut pri utekočinjenju s trimetilol propanom.....	41
Slika 34: Ostanek po času reakcije 45 minut pri utekočinjenju s trimetilol propanom.....	42
Slika 35: Ostanek po času reakcije 60 minut pri utekočinjenju s trimetilol propanom.....	42
Slika 36: Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo žveplove(VI) kisline.....	43
Slika 37: Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo mravljične kisline .....	45
Slika 38: Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo fosforjeve(V) kisline .....	46
Slika 39: Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo klorovodikove kisline.....	47
Slika 40: Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo oksalne kisline .....	49
Slika 41: Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo p-toluensulfonske kisline .....	50

Slika 42: Rezultati utekočinjenja lesa z razmerjem med lesom in reagentom 1:4 .....	51
Slika 43: Rezultati utekočinjenja lesa z razmerjem med lesom in reagentom 1:2 .....	52
Slika 44: Primerjava izkoristkov različnih drevesnih vrst.....	54
Slika 45: Spreminjanje hidroksilnega števila med utekočinjenjem lesa.....	55
Slika 46: Primerjava IR spektrov vzorcev med utekočinjenjem lesa .....	55
Slika 47: Primerjava IR spektrov vzorcev različnih drevesnih vrst .....	56
Slika 48: Primerjava izkoristkov različnih reagentov pri utekočinjenju lesa bukve z uporabo žveplove(VI) kisline .....	58
Slika 49: Primerjava utekočinjenja lesa bukve z uporabo žveplove(VI) in p-toluensulfonske kisline.....	59
Slika 50: Primerjava izkoristkov različnih katalizatorjev pri utekočinjenju lesa bukve z etilen glikolom .....	60

## 1 UVOD

Pri predelavi in mehanski obdelavi lesa nastajajo številni lesni ostanki v obliki žagovine, krajnikov, očelkov, žamanja (ostanki iz primarne predelave lesa), lesnega prahu in skobljancev (ostanki iz sekundarne obdelave lesa) ter lubje, ki jih lahko nadalje obdelamo, predelamo in uporabimo za različne namene. Leta 2006 je na področju predelave in obdelave lesa nastalo 835.137 t odpadkov, od tega so podjetja v svoje interne namene porabila približno 20 % lesnih ostankov (156.949 t), ostalih 80 % (678.188 t) oddala drugim v nadaljno predelavo in obdelavo. (Odpadki in ravnanje z njimi, po dejavnosti podjetja, 2007) Lesne ostanke lahko uporabimo za kurjavo, za proizvodnjo celuloze, papirja, plošč, embalažnih materialov ali jih kemično predelamo v viskozo, špirit, sladkor in drugo. Ena izmed možnosti kemične predelave lesnih ostankov je tudi utekočinjenje lesa.

Utekočinjenje lesa je že nekaj let poznan postopek za kemično predelavo lesnih ostankov. Razvita sta dva postopka utekočinjenja lesa in sicer utekočinjenje s polihidričnimi alkoholi (polioli) ter utekočinjenje s fenoli. Les, utekočinjen s polihidričnimi alkoholi, se uporablja predvsem za izdelavo poliuretanskih pen, les, utekočinjen s fenoli, predvsem za izdelavo fenol-formaldehidnih smol.

Postopek utekočinjenja lesa s polihidričnimi alkoholi oziroma polioli poteka pri povišani temperaturi z uporabo različnih reagentov, pri čemer uporabimo ustrezen katalizator, ki pospeši hitrost reakcije utekočinjenja. Osnovni material je les katerekoli drevesne vrste. Tako lahko postopek utekočinjenja lesa izvajamo po več možnih recepturah, ki dajejo različne rezultate. Ne glede na to, kakšna bo nadaljnja uporaba utekočinjenega lesa, želimo doseči, da se bo utekočinil čim večji delež lesa. Pri tem nastopi več vprašanj in sicer katere drevesne vrste, reagente in katalizatorje uporabiti, da bomo dobili najboljše rezultate, to je najmanjši delež ostanka lesa oziroma največji izkoristek utekočinjenja lesa.

Cilj diplomske naloge je ugotoviti, kakšni so optimalni pogoji za utekočinjenje lesa različnih drevesnih vrst pri uporabi različnih kemikalij. Poskušali bomo ugotoviti ali obstajajo razlike v utekočinjenju med listavci in iglavci ter razlike med posameznimi drevesnimi vrstami. Nadalje bomo raziskali vpliv reagenta in katalizatorja na izkoristek utekočinjenja lesa. Predvidevamo, da različni reagenti in katalizatorji različno vplivajo na izkoristek. Prav tako predvidevamo, da bodo nastale razlike med utekočinjenjem lesa listavcev in iglavcev. Raziskali bomo tudi ali razmerje med količino lesa in količino reagenta prav tako vpliva na izkoristek utekočinjenja.

## 2 SPLOŠNI DEL

### 2.1 DEFINICIJA LESA

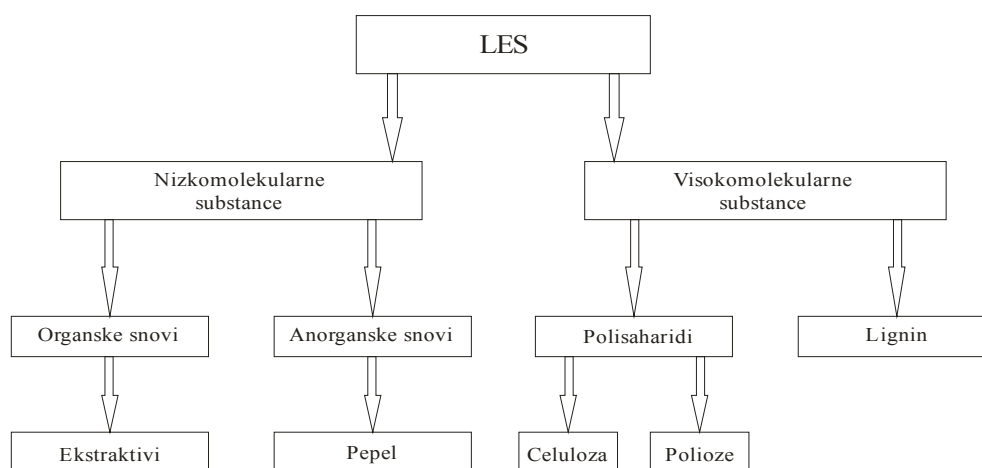
Botanično je les sekundarni ksilem, ki ga kambij v procesu sekundarne (debelitvene) rasti producira navznoter, t.j. v smeri stržena. Tehnično ga je mogoče definirati kot trdo vlakneno snov pod skorjo debel in vej dreves in grmov. Les je torej biološki material. Je tkivo, sestavljeno iz celic, ki opravljajo skupno funkcijo. Nastaja v lesnih ali lesnatih rastlinah, drevesih in grmih. Opravlja prevajanje vode, mehansko funkcijo, ter prevajanje in skladiščenje hrane. Večina celic v lesu je mrtvih, z izjemo parenhimskih celic v beljavi. Prevajanje vode in mehansko funkcijo tako opravljajo mrtve celice, prevajanje in skladiščenje hrane pa žive celice.

Lesno tkivo iglavcev in listavcev se med seboj bistveno razlikuje. Lesno tkivo iglavcev je sestavljeno pretežno iz aksialnih traheid, ki predstavljajo do 95 % celotnega tkiva. Aksialni parenhim v lesu večine iglavcev manjka. V kolikor je prisoten, navadno ne presega 6 %. Na trakovno tkivo odpade največ 10 %. Pri nekaterih vrstah (npr. pri navadni smreki) se pojavljajo smolni kanali.

Najznačilnejši elementi lesa listavcev so traheje, specializirane za aksialni transport vode. Osnovno tkivo je zgrajeno iz vlaken, ki jih glede na stopnjo redukcije obokanih pikenj oz. glede na stopnjo specializacije za mehansko funkcijo uvrščamo med traheide, vlaknaste traheide in libriformska vlakna. Na trakovno tkivo pri listavcih odpade od 7 % do 29 % celotnega tkiva. Aksialni parenhim pri listavcih le redko manjka. V splošnem je mnogo bolj obilen kot pri iglavcih in lahko v ekstremnem primeru (balza) obsega tudi do 74 % lesnega tkiva, pri čemer prevzame vlogo osnovnega tkiva. (Čufar, 2002)

## 2.2 KEMIČNA ZGRADBA LESA

Kemično v lesu razlikujemo med visokomolekularnimi substancami, to so celuloza, polioze (hemiceluloze) in lignin, ki so prisotne v vseh lesovih, ter nizkomolekularnimi substancami, to so ekstraktivi in mineralne substance, ki se pojavljajo v manjših količinah in katerih vrsta in količina je odvisna od drevesne vrste. (Fengel in Wegener, 1984)



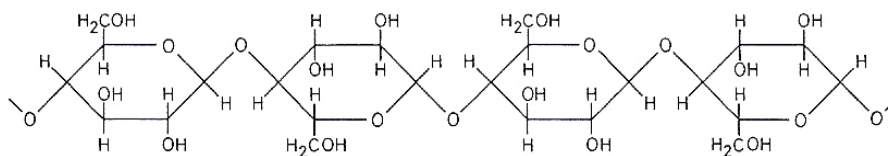
Slika 1: Kemijska sestava lesa (Fengel in Wegener, 1984)

Les je sestavljen iz približno 50 % ogljika, 44 % kisika, 6 % vodika in majhne količine anorganskih sestavin. Kemijsko se pojavljajo razlike med iglavci in listavci. V splošnem imajo iglavci višji delež lignina in nižji delež pentozanov v primerjavi z listavci, medtem ko je delež celuloze pri iglavcih in listavcih približno enak. (Rowell, 2005; Fengel in Wegener, 1984)

### 2.2.1 Celuloza

Celuloza je osnova strukture rastlinskih celic in iz tega sledi, da je najbolj pomembna naravna substanca, ki jo proizvajajo živi organizmi. Celulozo najdemo v vseh rastlinah, od visoko razvitih dreves do primitivnih organizmov kot so morske trave in tudi v bakterijah. Celuloza je osnova številnim industrijskim produktom.

Kemično je celuloza linearni polimer glukan, v katerem so D-glukopiranozne enote povezane z  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glikozidnimi vezmi. V osnovi je celuloza sestavljena iz ponavljajočih se enot celobioze dolžine 1,03 nm.



Slika 2: Strukturna formule celuloze (Fengel in Wegener, 1984)

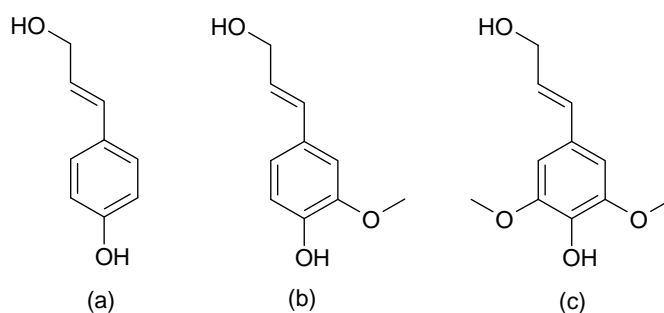
Celuloza v lesu je visoko kristalinična, s 65 % območij, ki imajo kristalinično obliko, ostala področja so amorfna, z nižjo gostoto. Ima obliko vlaken in je netopna v večini topil. Raztaplja se v močnih kislinah, kot so 72 % žveplova(VI) kislina, 41 % klorovodikova kislina in 85 % fosforjeva(V) kislina. (Rowell, 2005; Fengel in Wegener, 1984; Tišler, 2004)

### 2.2.2 Polioze (hemiceluloze)

Polioze so sestavljene iz različnih sladkornih enot, molekulske verige pa so v primerjavi z celulozo dosti krajše in razvejane. Sladkorne enote, ki gradijo polioze, lahko razdelimo v štiri skupine: pentoze, heksoze, heksuronske kisline in deoksi-heksoze. Med pentoze se uvrščajo D-ksiloza, L-arabinopiranoza in L-arabinofuranoza, med heksoze D-glukoza, D-manoza in D-galaktoza, med heksuronske kisline D-glukuronska kislina, D-metilglukuronska kislina in D-galakturonska kislina ter med deoksi heksoze L-ramnoza in L-fruktoza. Verigo polioz lahko sestavlja ena glavna enota (homopolimer) ali pa dve in več enot (heteropolimer). Les iglavcev in listavcev se razlikuje tako v količini kot tudi v sestavi polioz. Tako imajo iglavci več manoznih in galaktoznih enot, listavci pa več ksiloznih enot in acetilnih skupin. (Fengel in Wegener, 1984)

### 2.2.3 Lignin

Poleg celuloze je lignin drugi najbolj razširjen in pomemben organski polimer v rastlinskem svetu. Je komponenta tkiva višjih rastlin, ki je specializirana za transport tekočin in mehansko oporo. Je amorfen in v glavnem aromatski polimer, sestavljen iz fenilpropanskih enot, ki se na različne načine povezujejo med seboj. Glavne gradbene enote lignina so p-kumaril alkohol, koniferil alkohol in sinapil alkohol.



Slika 3: Glavne gradbene enote lignina: (a) p-kumaril alkohol, (b) koniferil alkohol in (c) sinapil alkohol (Rowell, 2005)

Količina lignina v lesu listavcev znaša 18-25 %, v lesu iglavcev pa 25-35 %. Lignin iglavcev je pretežno produkt polimerizacije koniferil alkohola in ga imenujemo gvajacilni lignin, lignin listavcev pa imenujemo gvajacilno-siringilni lignin in je pretežno kopolimer koniferil in sinapil alkohola. Slednji vsebuje več metoksilnih oz. OCH<sub>3</sub> skupin, sicer pa je med obema tudi precejšna razlika v kemijski reaktivnosti. (Fengel in Wegener, 1984; Rowell, 2005; Zule, 2004)

Vse tri glavne lesne visokomolekularne komponente se med sabo v lesu tesno prepletajo. Med njimi obstajajo tako fizikalne povezave kakor tudi prave kemijske vezi. Lignin je kemijsko vezan v glavnem na polioze. Za povezavo rabijo predvsem stranske skupine polioz, in sicer arabinoza in galaktoza. V večini primerov gre za etrske, estrske in glikozidne vezi. (Zule, 2004)



## 2.2.4 Ekstraktivi

Ekstraktivi so skupina velikega števila različnih organskih snovi, ki jih lahko iz lesa pridobimo z uporabo različnih topil. Lahko so monomeri, dimeri ali polimeri. V splošnem velja, da imajo iglavci višjo vsebnost ekstraktivov kot listavci. Koncentracija ekstraktivov je večja v jedrovini, lahko tudi v vejah in koreninah, večje količine ekstraktivov so značilne predvsem za tropske in subtropske lesove. Nekateri ekstraktivi so lahko odgovorni za barvo, vonj ali trdnost lesa. Količina in sestava ekstraktivov je različna med posameznimi drevesnimi vrstami. Razdelimo jih v dve skupini: prva skupina zajema terpene, lignane, stilbene in druge aromatske spojine, v drugo skupino spadajo maščobe, voski, maščobne kisline in alkoholi, steroidi ter višji ogljikovodiki.

Med ekstraktivi najdemo tudi anorganske snovi. Čeprav je njihova vsebnost zelo nizka so mnoge pomembne za rast drevesa. Glavni elementi v pepelu lesa so predvsem kalcij, kalij in magnezij. (Rowell, 2005; Fengel in Wegener, 1984)

## 2.3 DREVESNE VRSTE

### 2.3.1 Smreka (*Picea abies* Karst.)

Smreka je avtohtona drevesna vrsta v severni Evropi in gorovjih srednje Evrope, vendar se je zaradi gospodarjenja z gozdovi razširila po vsem kontinentu. Smrekovina ima neobarvano jedrovino zato se jedrovina in beljava barvno ne ločita. Les je večinoma rumenkastobel, v starosti tudi rumenkastorjav. Svež les diši po smoli. Pogost je pojav smolnih žepkov. Les je mehak, gostota je nizka do srednja, od 300 do 640 kg/m<sup>3</sup>. Zaradi nizke vsebnosti ekstraktivov je les kemično komajda aktiven. Uporaba smrekovega lesa je raznovrstna in množična. Poseben pomen ima kot gradben in konstrukcijski les za visoke in nizke gradnje, ter za notranjo opremo. Primeren je tako za proizvodnjo lesnih tvoriv kot tudi za proizvodnjo celuloze in papirja. Pogosto se uporablja za pohištvo, resonančni les se uporablja za izdelavo inštrumentov. (Čufar, 2001)

Preglednica 1: Kemična sestava lesa smreke (*Picea abies* Karst.) (Wagenführ, 1996)

<b>Komponenta</b>	<b>Količina (%)</b>
Celuloza	41,0 – 57,8
Lignin	19,0 – 29,0
Pentozani	8,0 – 13,3
Pepel	0,28 – 0,77
pH vrednost	4,0 – 5,3

### 2.3.2 Bukev (*Fagus sylvatica* L.)

Bukev je naš najbolj razširjen listavec in naša najpomembnejša drevesna vrsta. Razširjena je po dolinah in sredogorjih zahodne, srednje in južne Evrope do Kavkaza. Les bukve je rdečakostobel brez obarvane jedrovine in nedekorativnega izgleda. Ima visoko gostoto, od 490 do 880 kg/m<sup>3</sup>. Les je zelo žilav, malo elastičen in zelo trden, mogoče ga je izjemno dobro kriviti. Uporaba lesa je zelo raznovrstna, pri čemer se uporablja masiven, krivljen ali vezan les. Bukovina je odlična za izdelavo železniških pragov, kot gradben in konstrukcijski les se uporablja predvsem pri srednje obremenjenih notranjih konstrukcijah. Uporablja se za proizvodnjo oplemenitenih lesnih tvoriv, skupaj z drugimi lesnimi vrstami tudi za pridobivanje celuloze. (Čufar, 2001)

Preglednica 2: Kemična sestava lesa bukve (*Fagus sylvatica* L.) (Wagenführ, 1996)

<b>Komponenta</b>	<b>Količina (%)</b>
Celuloza	33,7 – 46,4
Lignin	11,6 – 22,7
Pentozani	17,8 – 25,5
Pepel	0,3 – 1,2
pH vrednost	5,1 – 5,4

### 2.3.3 Topol (*Populus ssp.*)

Med naše domače vrste topola spadajo beli topol, črni topol in trepetlika. Les je belkastosiv, rdečkast do rjavkast ter delno progast. Z gostoto od 370 do 520 kg/m<sup>3</sup> spada med redke domače lesne vrste. Zaradi homogene strukture se le malo krči, stabilnost je dobra. V glavnem se uporablja kot luščen furnir in žagan les, občasno tudi kot rezan furnir. Uporablja se v splošnem mizarstvu, za nevidne dele pohištva, srednje in manj obremenjene notranje konstrukcije, v letalski industriji, za proteze, modele, vžigalice, svinčnike, lesno volno, kot les za rezljanje in struženje, vezan les, luščen furnir, sredice, za vlaknene in iverne plošče ter kot les za kemično predelavo. (Čufar, 2001)

Preglednica 3: Kemična sestava lesa topola (*Populus ssp.*) (Wagenführ, 1996)

Komponenta	Količina (%)
Celuloza	31,0 – 60,0
Lignin	13,8 – 24,5
Pentozani	15,0 – 23,0
Pepel	0,3 – 0,8
pH vrednost	pribl. 5,8

### 2.3.4 Hrast (*Quercus ssp.*)

Med domačimi komercialnimi hrasti sta najpomembnejša dob (*Quercus robur* L.) in graden (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.), ki imata v glavnem podobne lesne lastnosti in ju je anatomsko skorajda nemogoče zanesljivo ločiti. Obe vrsti sta razširjeni po vsej Evropi do male Azije. Hrast je, takoj za bukvijo, naš najpomembnejši listavec. Je drevesna vrsta z obarvano jedrovino (črnjavo), ki se ostro loči od beljave. Beljava je navadno ozka in rumenkastobela, jedrovina pa je svetlorjava in na svetlobi potemni. Les hrasta je trd in gost, z gostoto od 390 do 930 kg/m<sup>3</sup>. Gostota zelo niha v odvisnosti od rastišča, rastnih posebnosti in starosti. Širše ko so branike, gostejši, trdnejši in trši je les, nasprotno je les z ožjimi branikami redkejši in mehkejši. Tako glede na kvaliteto lesa v praksi govorimo o »mehkem« in »trdem« hrastu. Uporabnost hrastovine je zelo raznovrstna. »Mehka«

hrastovina se uporablja za dekorativne namene, kot masiven les ali furnir za notranjo opremo, za rezbarske in stružene izdelke ter za luksuzno pohištvo. »Trda« hrastovina se uporablja za gradben in konstrukcijski les pri visokih in nizkih gradnjah, za mostove, razne konstrukcije, v strojni industriji in za izdelavo kontejnerjev. Primerna je tudi za vrata, stopnice, parket, pode, sode, korita, razno orodje ter železniške pragove. (Čufar, 2001)

Preglednica 4: Kemična sestava lesa hrasta (*Quercus ssp.*) (Wagenführ, 1996)

<b>Komponenta</b>	<b>Količina (%)</b>
Celuloza	39,5 – 42,8
Lignin	24,9 – 34,3
Pentozani	19,0 – 25,5
Pepel	pribl. 0,27
pH vrednost	pribl. 3,9

## 2.4 UTEKOČINJEN LES

Utekočinjenje lesa je postopek, pri katerem zaradi reakcij z določenimi kemijskimi spojinami pride do razgradnje lesnih komponent. Utekočinjenje lahko dosežemo pod vplivom visoke temperature in visokega tlaka. Takšen tekoči les vsebuje poleg plinov težka olja, velik delež ogljikovodikov in fenolov. Ugotovili so, da se les lahko utekočini ob prisotnosti različnih organskih topil, na primer pri temperaturi okoli 250 °C so se v 15 do 180 minutah lesni sekanci in lesna moka utekočinili z uporabo fenolov, bisfenolov, alkoholov, polihidričnih alkoholov in hidroksi etrov. Utekočinjenje lesa lahko dosežemo tudi pri nižji temperaturi okoli 150 °C in normalnem tlaku ob prisotnosti organskih topil in kislinskih katalizatorjev. (Tišler, 2002)

Prevladujoča načina utekočinjenja lesa sta utekočinjenje s fenoli in utekočinjenje s poliolii. Utekočinjenje lesa s fenoli uspešno poteka v alkalnem mediju, kjer kot katalizator uporabimo NaOH. Pri tem je pomembno razmerje med količinami lesa, fenola in NaOH. Najboljše lastnosti so dosegli z razmerjem med količino lesa in količino fenola 3:7 pri 5 %

deležu NaOH. Druga metoda utekočinjenja s fenoli je z uporabo kislinskih katalizatorjev kot sta  $H_3PO_4$  in  $H_2SO_4$ . (Maldas in Shiraishi, 1996)

Utekočinjenje lesa s polioli poteka ob prisotnosti kislinskih katalizatorjev kot sta  $H_3PO_4$  in  $H_2SO_4$ . Uporabimo lahko različne polihidrične alkohole kot so glikoli (etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol) in kislinske anhidride (anhidrid ftalne kisline, anhidrid maleinske kisline) v kombinaciji z glikoli. (Kržan in sod., 2005)

Negativen pojav utekočinjenja lesa je ponovna kondenzacija že razgrajenih komponent lesa, ki potekajo predvsem ob uporabi kislinskih katalizatorjev. Izkazalo se je, da je reakcija rekondenzacije značilna za utekočinjenje mešanice celuloze in lignina, ki hkrati predstavljata glavni komponenti lesa, medtem ko pri utekočinjenju same celuloze ali lignina do rekondenzacije ne pride. Domnevno do rekondenzacije pride zaradi medsebojne reakcije med depolimerizirano celulozo in aromatskimi derivati lignina (Kobayashi in sod., 2004). Rekondenzacija se odraža v večanju deleža ostanka lesa, na podlagi katerega določamo učinkovitost utekočinjenja. Ne glede na to, kakšna je nadaljnja uporaba utekočinjenega lesa želimo doseči čim večji izkoristek utekočinjenja in s tem čim manjši ostanek. Le-ta je predvsem pomemben, kadar želimo utekočinjen les uporabiti za proizvodnjo poliuretanskih pen, saj je pri tem potrebno morebitni ostanek odstraniti, kar pa vpliva na visoke dodatne stroške. Pri uporabi utekočinjenega lesa za proizvodnjo adhezivov so manjše količine ostanka lesa dovoljene. (Tohmura in sod., 2005)

Poleg utekočinjenja lesa s polioli in fenoli so obravnavali tudi možnost utekočinjenja lesa z ionskimi tekočinami, ki jih lahko dokaj enostavno pridobimo iz številnih anorganskih, organskih in polimernih snovi. Po končani reakciji utekočinjenja jih lahko odstranimo iz utekočinjene mešanice in ponovno uporabimo. Na takšen način so utekočinjali les z ionskimi tekočinami na osnovi imidazola in pri temperaturi  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  ter času reakcije 25 minut dosegli popolno utekočinjenje lesa. (Honglu in Tiejun, 2006)

Ena izmed možnosti pri utekočinjenju lesa je tudi segrevanje z uporabo mikrovalovnega sevanja. Na takšen način lahko pri uporabi enostavnih glikolov (propilen glikol, etilen glikol, dietilen glikol) in organskih kislinskih anhidridov (andihrid maleinske kisline,

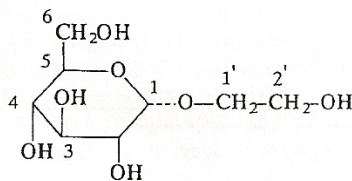
anhidrid ftalne kisline) z dodatkom fosforjeve(V) kisline kot katalizatorja, že v času 20 minut dosežemo popolno utekočinjenje lesa. Z večanjem moči in časa mikrovalovnega sevanja ter z večanjem dodatka fosforjeve(V) kisline se učinkovitost utekočinjenja lesa povečuje. (Kržan in Kunaver, 2005)

Poleg utekočinjenja lesa v te namene lahko uporabimo tudi drevesno skorjo. Drevesno skorjo so utekočinjali s fenolom ob uporabi kislinskih katalizatorjev ( $H_2SO_4$ , HCl) ter iz nje izdelali rezol smolo, katero so uporabili za izdelavo vlaknene plošče. Vlaknena plošča izdelana iz utekočinjene skorje z uporabo  $H_2SO_4$  je imela zelo dobre mehanske lastnosti in sicer visoko upogibno trdnost ter majhen debelinski nabrek. (Lee in Liu, 2003)

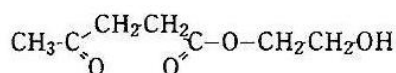
#### **2.4.1 Mehanizem utekočinjenja**

Mehanizem utekočinjenja lesa in sorodnih spojin še vedno ni popolnoma pojasnjen, čeprav so dokazane nekatere hipoteze:

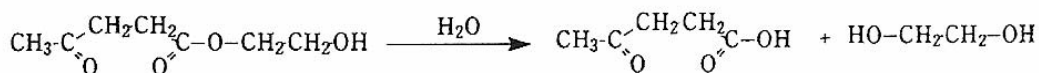
- Utekočinjenje polisaharidov, ki predstavljajo glavnino lesne mase, poteka z alkoholi oziroma s fenolom ob uporabi  $H_2SO_4$  z alkoholizo oziroma fenolizo glukozidne vezi.
- Hitrost utekočinjenja polisaharidov zavisi od lastnosti topila. Utekočinjenje amorfnega polisaharida, kot je škrob, je zelo hitro, medtem ko je utekočinjenje kristalinične celuloze dosti počasnejše.
- Pri utekočinjenju polisaharidov z alkoholi ali fenoli najprej nastanejo ustrezni glukozidi. Yamada in Ono (2001) sta preučevala potek mehanizma utekočinjenja celuloze z etilen glikolom in ugotovila, da celuloza med utekočinjenjem najprej razpade na monomerne glukozide, ki s časom reakcije še naprej razpadejo na 2-hidroksietil levulinat. Hidroliza 2-hidroksietil levulinata pripelje do nastanka levulinske kisline. V začetku utekočinjenja tako nastane veliko glukozidov, katerih delež se s časom reakcije zmanjšuje, medtem ko se količina levulinske kisline veča.



Slika 4: Strukturna formula etilen glikol glukozida (Yamada in Ono, 2001)



Slika 5: Strukturna formula 2-hidroksietil levulinata (Yamada in Ono, 2001)



Slika 6: Nastanek levulinske kisline (Yamada in Ono, 2001)

- Hemiceluloze med procesom utekočinjenja lesa s hidrolizo razpadejo v očetno kislino, sladkorje in furfural. (Bouvier in sod., 1988)
- Reakcija med polisaharidi in fenoli je bolj zapletena kot reakcija med polisaharidi in alkoholi. Vzrok je v lastnostih fenola. Ob njegovi uporabi nastanejo substance z višjo molsko maso, kar tudi podaljšuje reakcijske čase.
- Mehanizem utekočinjenja lignina ob uporabi fenola so preučevali s kislinskimi katalizatorji kot tudi brez njih. Izbrali so modelno substanco, in sicer gvajacil-glicerol-gvajacil eter (GG). Ugotovili so, da GG pri povišani temperaturi brez katalizatorja homolitsko razpade v različne radikale.
- Očetna kislina kot katalizator močno pospeši homolizo. Če jo dodamo modelni substanci GG, reakcija poteče že pri 150 °C; reakcijski produkti so podobni tistim, ki jih dobimo pri visoki temperaturi brez katalizatorja. Če kot katalizator uporabimo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nastopajo razgradne reakcije in kondenzacijske reakcije razgradnih produktov z dodanim fenolom. (Tišler, 2002)

## **2.4.2 Uporaba utekočinjenega lesa**

### **2.4.2.1 Fenol-formaldehidne smole**

Če les utekočinimo s fenolom v kislem mediju in mu dodamo formaldehid, dobimo odlično novolak smolo. Prednost te sinteze je, da formaldehid deluje tako, da v smoli nimamo nezreagirane fenola. Obnašanje teh smol je v tekočem stanju podobno obnašanju komercialne novolak smole. Mehanske lastnosti utrjenih produktov iz utekočinjenega lesa fenol-formaldehidnih smol celo prekašajo komercialne fenolne smole. (Tišler, 2002)

Če les utekočinimo s fenolom v alkalnem mediju in mu dodamo formaldehid, dobimo rezol smole, ki so dokaj viskozne. Pene, ki so jih izdelali iz takšne smole, so imele večjo gostoto v primerjavi s penami, izdelanimi iz komercialnih rezol smol. Prav tako so imele tudi boljše mehanske lastnosti. Da bi zmanjšali gostoto pene, so smolo iz utekočinjenega lesa mešali s komercialno rezol smolo, vendar so se ob tem poslabšale mehanske lastnosti. (Lee in sod., 2002a)

### **2.4.2.2 Epoksi smole**

Kadar utekočinjen les reagira z epoksi spojinami, dobimo nove vrste smol. Preučili so pogoje utrjevanja in lastnosti dobljenih produktov. Les so utekočinjali z mešanico polietilen glikola in glicerola ter dodatkom katalizatorja  $H_2SO_4$ . Epoksi komponente, ki so jih izbrali, so bile tetraeten glikol diglicidil eter (TEGDGE), dieten glikol diglicidil eter (DEGDGE), eten glikol diglicidil eter (EGDGE) in diglicidil eter bisfenola A (DGEBA). Utrjevalec je bil trieten tetramin (TETA). Pod pogoji, ki so jih spreminjali, so dobili smole, za katere so ugotovili, da se njihove lastnosti izboljšajo s povišanjem deleža utekočinjenega lesa. (Kobayashi in sod., 2000)

Za izdelavo epoksi smol so les utekočinjali tudi z rezorcinolom in sicer s katalizatorjem ( $H_2SO_4$ ) in brez njega. Utekočinjenemu lesu so dodali epiklorohidrin in smolo sintetizirali



po že znanem postopku izdelave epoksi smol. Tako izdelane smole so izkazale dobre mehanske in adhezivne lastnosti. (Kishi in sod., 2006)

#### **2.4.2.3 Poliuretanske pene**

Uspeli so izdelati biorazgradljive poliuretanske pene iz utekočinjenega lesa, kot tudi iz utekočinjenega odpadnega papirja in škroba. Lastnosti izdelanih pen so bile podobne. Pri utekočinjenju so kot reagent uporabili mešanico polietilen glikola in glicerola ter kot katalizator žveplovo(VI) kislino in dodali diizocianat (MDI). Izdelane pene so imele primerno gostoto in dobre mehanske lastnosti. (Lee in sod., 2002b)

#### **2.4.2.4 Lepila**

Izdelali so izocianatna lepila na osnovi utekočinjenega lesa, ki zagotavljajo varno uporabo, trajnost ter reciklažo in tako lahko učinkovito nadomestijo lepila na osnovi formaldehida. Les so utekočinili z mešanico polietilen glikola in glicerola ob dodatku katalizatorja ( $H_2SO_4$ ) in dodali diizocianat (pMDI). Pridobljeno lepilo so uporabili za izdelavo vezane plošče. Testi suhih vzorcev so pokazali dobro strižno trdnost ter majhne emisije formaldehida in acetaldehida. (Tohmura in sod., 2005)

### 3 MATERIALI IN METODE

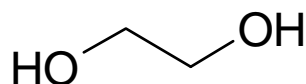
#### 3.1 MATERIALI

##### 3.1.1 Les

Uporabili smo les hrasta (*Quercus ssp.*), bukve (*Fagus sylvatica* L.), topola (*Populus ssp.*) in smreke (*Picea abies* Karst.). Žagovino z vlažnostjo približno 10 % smo presejali skozi sito z velikostjo odprtin 1,2 mm.

##### 3.1.2 Reagenti

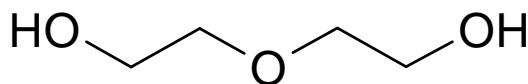
###### 3.1.2.1 Etilen glikol



Slika 7: Strukturna formula etilen glikola

Je gosta, brezbarvna in strupena tekočina, brez vonja, ki se z vodo meša v poljubnem razmerju. Ima vrelišče pri temperaturi 197,8 °C in gostoto 1,1134 g/cm<sup>3</sup> (pri 20 °C). Uporablja se kot sredstvo za preprečevanje zmrzovanja hladilne tekočine v motorjih (antifriz), kot topilo, kot mehčalec v industriji plastičnih mas, v proizvodnji poliestrskih vlaken in razstreliv, kot zavorna tekočina in kot surovina za pridobivanje etrov in estrov. Lahko se uporablja tudi kot nadomestek za glicerol. (Schröter in sod., 1993; Leksikon kemije, 2001)

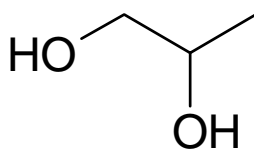
### 3.1.2.2 Dietilen glikol



Slika 8: Strukturna formula dietilen glikola

Je brezbarvna, higroskopna tekočina brez vonja. Meša se z vodo in polarnimi organskimi topili, kot so razni alkoholi in etri. Temperatura vrelišča je pri 244-245 °C, temperatura tališča pa pri -10,45 °C. Uporablja se kot sredstvo za preprečevanje zmrzovanja, kot topilo za nitrocelulozo, smole, barve, olja in druge organske snovi ter kot sredstvo za vzdrževanje vlage v tobaku, črnilu za tiskanje in lepilu. (Diethylene glycol, 2008)

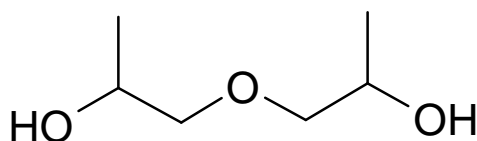
### 3.1.2.3 Propilen glikol



Slika 9: Strukturna formula propilen glikola

Je brezbarvna, higroskopna oljnata tekočina brez okusa in brez vonja. Temperatura vrelišča je 188,2 °C, temperatura tališča -59 °C. Meša se z vodo, etanolom, acetonom, dietil etrom in kloroformom. Uporablja se kot vlažilec v medicinskih in kozmetičnih produktih, hrani, zobnih pastah in tobačnih izdelkih, kot sredstvo za preprečevanje zmrzovanja (antifriz) ter kot topilo za prehranska barvila in arome. (Propylene glycol, 2008)

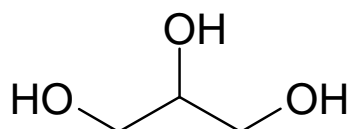
### 3.1.2.4 Dipropilen glikol



Slika 10: Strukturna formula dipropilen glikola

Dipropilen glikol je brezbarvna, gosta, higroskopna tekočina brez vonja in sladkega okusa. Vrelišče ima pri temperaturi približno 232 °C in tališče pri temperaturi približno -39 °C. Meša se z vodo, ostalimi glikoli, glikol etri, metanolom, etanolom, acetonom, amini, fenolom, piridinom in drugimi snovmi. V kombinaciji z alkoholi ali karboksilnimi kisljinami lahko tvori mono- in di- etre in estre. V primerjavi z etilen glikolom je skoraj netoksičen in se ga tako lahko uporablja v prehrabeni, kozmetični, farmacevtski in parfumski industriji. Poleg tega se ga uporablja tudi v proizvodnji poliestrskih smol, kot topilo za smole, acetate, celulozne nitate, črnila za tiskanje in kot antifriz. (Dipropylene glycol: chemical ..., 2008)

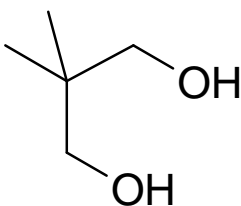
### 3.1.2.5 Glicerol (glicerin)



Slika 11: Strukturna formula glicerola

Je gosta, brezbarvna in nehlapna tekočina, brez vonja in sladkega okusa. Ima vrelišče pri temperaturi 290 °C in tališče pri temperaturi 18 °C. Z vodo se meša v poljubnem razmerju. Pridobivajo ga iz rastlinskih in živalskih maščob ali z razgradnjo glukoze. Uporabljajo ga v papirni, kozmetični in farmacevtski industriji, v proizvodnji tiskarskih barv, v antifrizih in kot zavorno tekočino ter v proizvodnji nitroglicerina, lakov in epoksi smol. (Schröter in sod., 1993; Leksikon kemije, 2001; Kemija, 1976)

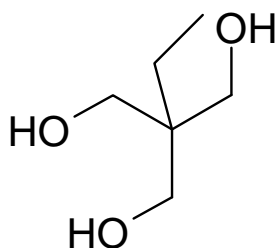
### 3.1.2.6 Neopentil glikol



Slika 12: Strukturna formula neopentil glikola

Neopentil glikol je bela kristalna trdnina, ki ima vrelišče pri temperaturi 210 °C in tališče pri temperaturi 124 °C. Topen je v vodi, metanolu in acetonu. Uporablja se ga v proizvodnji premazov, ki temeljijo na alkidnih, epoksidnih, poliesterskih in poliuretanskih smolah, za sintezo maziv, plastifikatorjev, lepil, dišav, farmacevtskih izdelkov, pesticidov in podobno. (Neopentyl glycol ..., 2008)

### 3.1.2.7 Trimetilol propan



Slika 13: Strukturna formula trimetilol propana

Trimetilol propan ali heksaglicerin je bela kristalna trdnina, ki ima tališče pri temperaturi 57 °C. Je topen v vodi, alkoholu, glicerinu in netopen v ogljikovodikih. Uporablja se kot pomemben material v proizvodnji poliesterskih, alkidnih in uretanskih smol. Izboljša odpornost na toploto, obstojnost barve ter ravnotežje med trdnostjo in fleksibilnostjo. Uporablja se ga tudi v mazivih in plastifikatorjih. (1,1,1-trimethylolpropane ..., 2008)

### 3.1.3 Katalizatorji

#### 3.1.3.1 Žveplova(VI) kislina (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Žveplova(VI) kislina je brezbarvna, oljnata tekočina brez vonja in z gostoto 1,84 g/m<sup>3</sup> pri 20 °C. Vrelišče ima pri temperaturi 338 °C, tališče pri temperaturi 10,4 °C. Je zelo higroskopska, odteguje vodo lesu, tekstilu, papirju, sladkorju, ki zato pooglenijo, močno razjeda tudi kožo. Z vodo se pri razredčenju meša v vseh razmerjih in se pri tem močno segreje. Je zelo močna kislina in sodi med najpomembnejše kemijske surovine. Uporabljajo jo za izdelovanje umetnih mas, gnojil, eksplozivov, pralnih sredstev,

emulgatorjev, nekaterih barvil, zdravil, sulfatov, etrov, estrov, za luženje kovin, galvanske elektrolite, svinčene akumulatorje in še marsikje. Uporabili smo 95-97 % raztopino. (Schröter in sod., 1993; Leksikon kemije, 2001; Kemija, 1976)

### **3.1.3.2 Mravljična kislina (H-COOH)**

Tudi metanojska kislina. Je najpreprostejša organska kislina, ki je pri običajnih pogojih brezbarvna, precej hlapna kapljevina dražečega vonja. Vrelišče ima pri 101 °C. Na koži povzroča mehurje. V naravi je zelo razširjena, najdemo jo v žlezah mravelj, čebeljem želu, koprivah, smrekovih iglicah, sadju in znoju. Je vsestransko tehnično uporabna, v živilstvu kot sredstvo za konzerviranje in dezinfekcijo, kot lužilo pri barvanju volne in v usnjarski industriji kot sredstvo za nevtralizacijo. Uporabili smo 98-100 % raztopino. (Leksikon kemije, 2001; Kemija, 1976)

### **3.1.3.3 Fosforjeva(V) kislina (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)**

Imenujemo jo tudi ortofosforjeva kislina in se uporablja kot 85 % vodna raztopina. Je srednje močna kislina in najbolj obstojna od fosforjevih kislin. Uporabljajo jo za proizvodnjo mineralnih gnojil, za sredstva za zaščito proti rji, v proizvodnji zdravil, barvarstvu, kot sredstvo za jedkanje, pri pripravi osvežilnih pijač in kot katalizator. Uporabili smo 85 % raztopino. (Schröter in sod., 1993; Leksikon kemije, 2001)

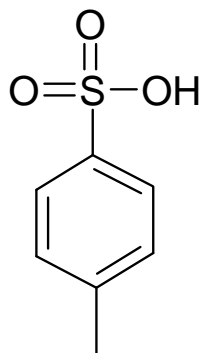
### **3.1.3.4 Klorovodikova kislina (HCl)**

Klorovodikova kislina je brezbarvna vodna raztopina vodikovega klorida in ena najmočnejših kislin. Raztaplja večino kovin, pri čemer nastanejo njihove soli (kloridi). Koncentrirana klorovodikova kislina se na zraku kadi, vdihovanje njenih par je škodljivo za dihala, na koži povzroča rdečico, mehurje in pekoče bolečine. Uporablja se za jedkanje kovin, čiščenje kovin pri lotanju, za pripravo kloridov in v usnjarski industriji. Uporabili smo min. 37 % raztopino. (Leksikon kemije, 2001; Kemija, 1976)

### 3.1.3.5 Oksalna kislina (HOOC-COOH)

Tudi etandiojska kislina. Je srednje močna kislina v obliki brezbarvnih kristalov. Ima tališče pri 189,5 °C in je topna v vodi, etanolu in etru. Njene soli so oksalati in jih najdemo v mnogih rastlinah. Oksalna kislina in nekatere njene soli (oksalati) se uporabljajo kot belilo, kot sredstvo za odstranjevanje madežev rje in črnila ter za sintezo barvil. Uporabili smo 100 % oksalno kislino. (Leksikon kemije, 2001; Kemija, 1976)

### 3.1.3.6 p-toluensulfonska kislina (pTSA)



Slika 14: Strukturna formula p-toluensulfonske kisline

Je močna organska kislina, ki se pojavlja v obliki monohidrata. Kristali p-toluensulfonske kisline so brezbarvni ali bele barve ter topni v vodi, različnih alkoholih in ostalih polarnih organskih topilih. Tališče ima pri temperaturi 103-106 °C in vrelišče pri temperaturi 140 °C. Ima dražeč učinek na kožo. Uporablja se predvsem v organskih sintezah kot kislinski katalizator. Uporabili smo 100 % p-toluensulfonsko kislino. (p-Toluenesulfonic acid, 2008)

## 3.2 METODE

### 3.2.1 Postopek utekočinjenja lesa

Reaktor smo postavili v grelnik v digestoriju in ga vpeli s posebnimi držali. Vanj smo dali določeno količino reagenta in kislinskega katalizatorja ter žagovine in premešali. Vstavili smo mehansko mešalo in ga skozi odprtino v pokrovu reaktorja vpeli v mešalno napravo. Pokrov, z dodatnimi odprtinami za dovajanje kemikalij, odvzemanje vzorcev in odvajanje reakcijske vode, smo pritrdili na reaktor. Ko je bila aparatura sestavljena, smo pričeli z mešanjem z zmerno hitrostjo in vklopili grelec. Segrevali smo pri konstantni temperaturi 150-180 °C. Za kontrolo temperature smo uporabili digitalni termometer. Čas segrevanja je bil 2-4 ure, pri čemer smo vsakih 15-30 minut odvzeli vzorec.



Slika 15: Sestavljena aparatura za utekočinjenje lesa (Foto: Matjaž Kunaver)



Odvzeti vzorec smo stehtali in ga prefiltrirali preko filtrirnega papirja z velikostjo rež 20-30  $\mu\text{m}$ , ki smo ga predhodno tudi stehtali. Za izpiranje vzorca smo uporabili aceton, destilirano vodo in po potrebi tudi etanol. Ostanek na filtrirnem papirju, ki se ni raztopil, smo nato posušili pri temperaturi 110 °C do konstantne mase. Po sušenju smo filtrirni papir z ostankom ponovno stehtali in izračunali delež suhega ostanka po naslednjih formulah:

$$m_{ost.} = m_{sk.} - m_{filt.papir} \quad \dots (1)$$

$$\%_{ost.} = \frac{m_{ost.}}{m_{vz.}} \times 100 \quad \dots (2)$$

$m_{ost.}$  .....masa suhega ostanka (g)

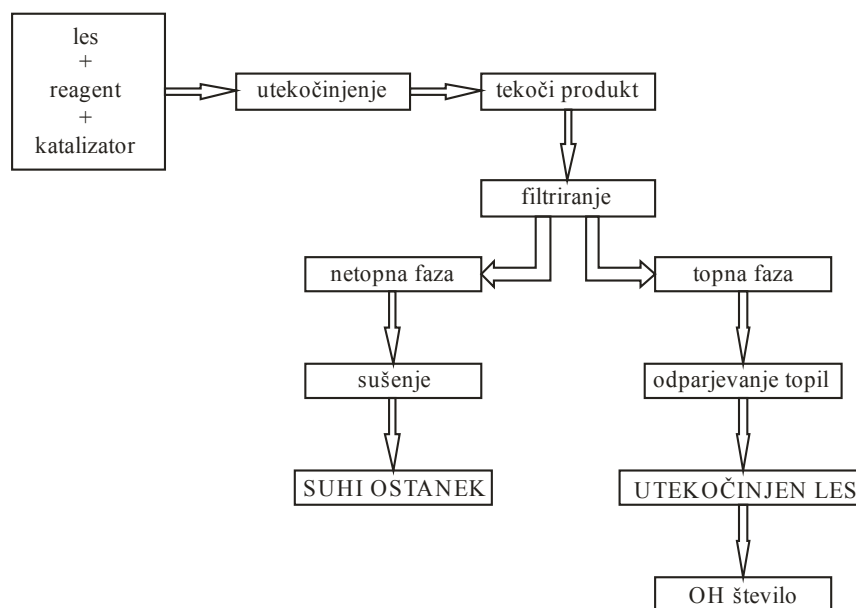
$m_{sk.}$  .....skupna masa filtrirnega papirja in ostanka (g)

$m_{filt.papir}$  .....masa filtrirnega papirja (g)

$\%_{ost.}$  .....delež suhega ostanka (%)

$m_{vz.}$  .....masa odvzetega vzorca (g)

Del vzorca, ki se je pri filtriranju raztopil, smo prelili v bučko in na rotavaporju odstranili topila. Temperaturo vodne kopeli smo vzdrževali na približno 57 °C. Ko smo vsa topila odstranili, nam je v bučki ostal utekočinjen les, ki smo ga ohladili in prelili v plastično stekleničko. Uporabili smo ga za določanje hidroksilnega števila.



Slika 16: Postopek utekočinjenja lesa

### 3.2.2 Določitev molarnosti natrijevega hidroksida (NaOH)

Za določanje molarnosti natrijevega hidroksida smo uporabili kalijev hidrogenftalat ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ). Približno 10 g smo ga zatehtali v tehtič in sušili 1-2 uri pri temperaturi  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Potem smo ga ohladili in približno 2 g zatehtali v vsako izmed treh erlenmajeric. V vsako smo dodali 100 mL destilirane vode in jo stresali, da se je kalijev hidrogenftalat popolnoma raztopil. Nato smo dodali indikator fenolftalein in titrirali z 0,5 M natrijevim hidroksidom do preskoka barve v rožnato, ki se je obdržala 20 do 30 s. Odčitali smo volumen porabljenega natrijevega hidroksida in izračunali povprečno molarnost treh meritev. Molarnost natrijevega hidroksida smo izračunali po naslednji formuli:

$$M = \frac{w}{V \times 0,2042} \quad \dots (3)$$

M.....molarnost NaOH (mol/L)

w .....masa  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (g)

V .....volumen porabljenega NaOH (mL)

### 3.2.3 Določitev hidroksilnega števila

Hidroksilno število smo določali po metodi določanja hidroksilnih števil v tlačnih posodah z imidazolom in ftalanhidridom. Določili smo ga tako, da smo v dve čisti in suhi tlačni posodi zatehtali približno 0,3 g vzorca utekočinjenega lesa, zraven pa smo pripravili še eno posodo za slepi vzorec. V vsako izmed teh treh posod smo s bireto dodali 20 mL reagenta, posode dobro zaprli in jih stresali dokler se utekočinjen les ni popolnoma raztopil v reagentu. Nato smo posode vstavili v mrežice in jih dali v vodno kopel, v kateri smo vzdrževali temperaturo približno 95 °C. Nivo vode v kopeli je bil tak, da je ravno prekrival tekočino v posodah. Čas segrevanja je bil 30 minut. Po tem času smo posode vzeli iz kopeli in jih ohladili. Nato smo previdno odstranili mrežice in posode odprli. V vsako posodo smo s bireto dodali 10 mL destilirane vode in premešali. Dodali smo še nekaj kapljic indikatorja fenolftalein v piridinu in titirali z 0,5 M NaOH do preskoka barve v rožnato, ki se je obdržala od 20 do 30 s. Odčitali smo volumen porabljenega natrijevega hidroksida in izračunali hidroksilno število.

Metodo določanja hidroksilnega števila smo najprej optimizirali in sicer tako, da smo določili optimalno količino vzorcev utekočinjenega lesa, potrebno za določitev hidroksilnega števila. Rezultati optimiziranja metode so podani v preglednici 5. Rezultate smo preverjali z analizo vzorcev z znanim OH številom. Optimalna količina vzorca je znašala 0,3 g utekočinjenega lesa.

Preglednica 5: Rezultati optimiziranja metode določanja hidroksilnega števila

<b>Masa vzorca (g)</b>	<b>OH število (mg KOH/g)</b>
0,2002	716,59
0,3001	586,28
0,5002	351,75
0,7005	255,03

## Pribor:

- tlačne posode s prostornino 250 mL,
- mrežice za posode,
- bireta, 25 mL, z delitvijo skale 0,1 mL,
- vodna kopel.

## Reagenti:

- 0,5 M raztopina NaOH,
- indikator fenolftalein v piridinu,
- esterifikacijski reagent: v rjavo steklenico zatehtamo 111-116 g ftalanhidrida, dodamo 700 mL piridina in zmešamo, da se popolnoma raztopi. Dodamo 16-18 g imidazola in ponovno premešamo, da dobimo čisto raztopino. Dobro zapremo in pustimo nekaj časa stati.

## Izračun OH števila:

$$OH = \frac{(B - A) \times 56,1}{m} \quad \dots (4)$$

OH .....hidroksilno število (mg KOH/g)

B .....volumen porabljenega NaOH (mL) za slepi vzorec

A .....volumen porabljenega NaOH (mL) za vzorec utekočinjenega lesa

m .....masa vzorca utekočinjenega lesa (g)

## 4 REZULTATI

### 4.1 UTEKOČINJENJE LESA RAZLIČNIH DREVESNIH VRST

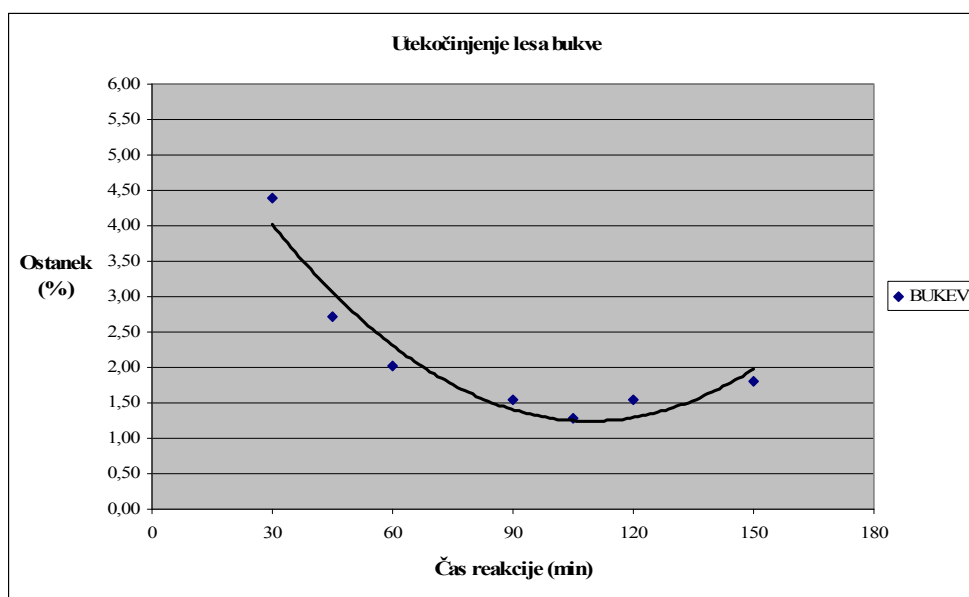
Les različnih drevesnih vrst smo utekočinjali po isti recepturi. Kot reagent smo uporabili etilen glikol in kot katalizator žveplovo(VI) kislino ( $H_2SO_4$ ). Razmerje med količino lesa in količino etilen glikola je bilo 1:6, količina  $H_2SO_4$  pa je znašala 3 % skupne količine lesa in etilen glikola.

#### 4.1.1 Utekočinjenje lesa bukve

Receptura:

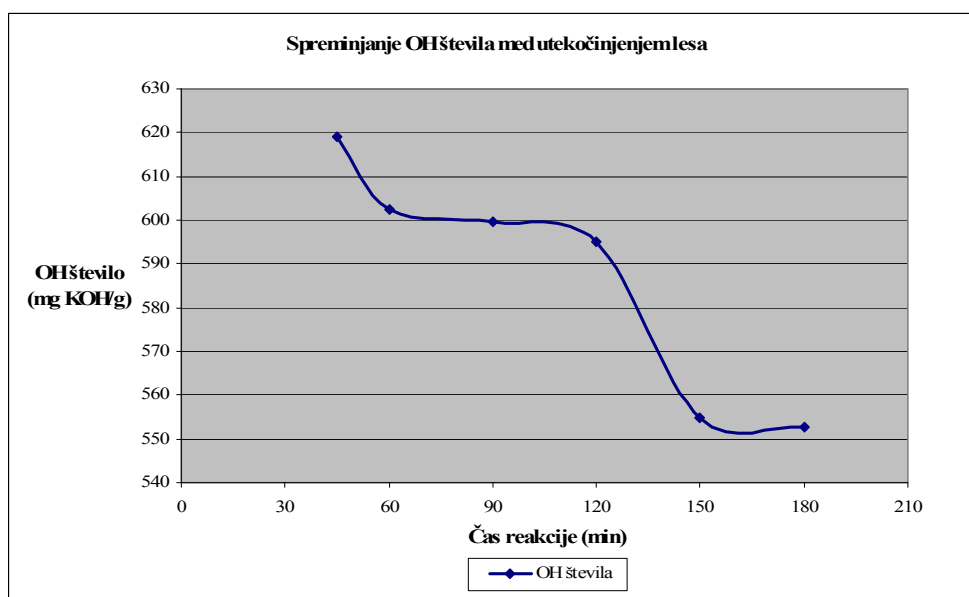
- $m_{LESA} = 25 \text{ g}$
- $m_{EG} = 150 \text{ g}$
- $m_{H_2SO_4} = 5,25 \text{ g}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka in hidrosilna števila. Rezultati utekočinjenja lesa bukve so podani v grafu na sliki 17. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je delež suhega ostanka znašal 4,39 % in se je hitro manjšal dokler ni pri času reakcije 105 minut dosegel svojega minimuma z vrednostjo 1,29 %. Pri tem času je bil torej izkoristek utekočinjenja lesa bukve največji in je znašal 98,71 %. Po tem času je prišlo do rekondenzacije, delež suhega ostanka se je postopoma večal in pri času 150 minut dosegel vrednost 1,81 %.



Slika 17: Rezultati utekočinjenja lesa bukve

Iz vzorcev utekočinjenega lesa, odvzetih pri določenih časih reakcije, smo nato določili hidroksilna števila in sicer po metodi določanja hidroksilnih števil v tlačnih posodah z imidazolom in ftalanhidridom. Spreminjanje hidroksilnega števila med reakcijo utekočinjenja lesa bukve prikazuje graf na sliki 18. Iz grafa vidimo, da se je do časa reakcije 60 minut hidroksilno število hitro zmanjševalo, kar je posledica porabe reagenta za sintezo etra ter depolimerizacijo celulozne verige in lignina. V času reakcije od 60 do 120 minut se je hidroksilno število nekoliko ustalilo, vendar še vedno počasi padalo. V tem času utekočinjen les ni reagiral oziroma je reagiral zelo malo. Po času reakcije 120 minut, ko se je pričela rekondenzacija, se je hidroksilno število zopet hitro zmanjševalo, saj so se OH skupine porabljele za rekondenzacijo.



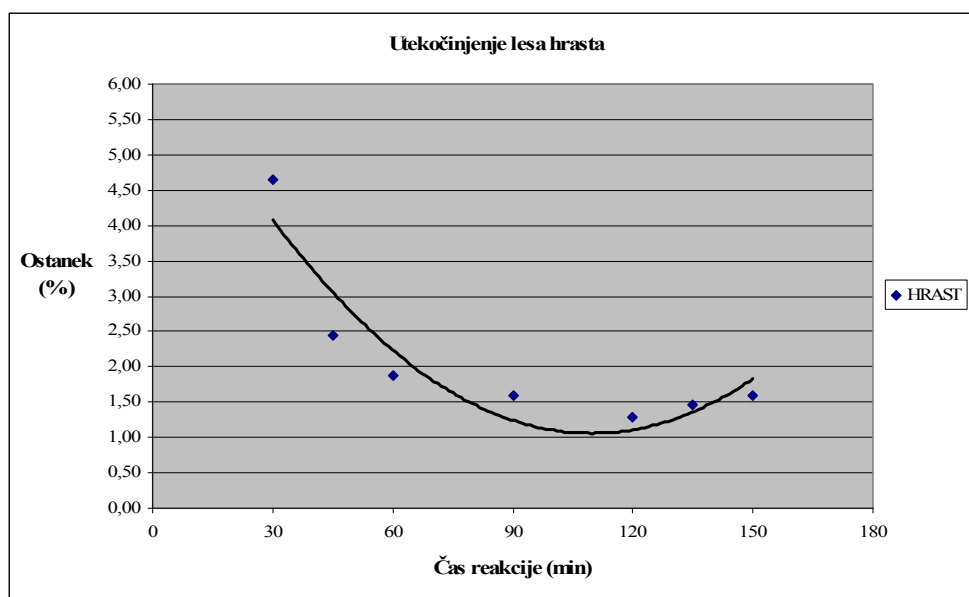
Slika 18: Spreminjanje hidroksilnega števila med utekočinjenjem lesa

#### 4.1.2 Utekočinjenje lesa hrasta

Receptura:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{EG}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,25 \text{ g}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Rezultati utekočinjenja lesa hrasta so podani v grafu na sliki 19. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je delež suhega ostanka znašal 4,64 % in se hitro manjšal dokler ni pri času reakcije 120 minut dosegel svojega minimuma z vrednostjo 1,28 %. Pri tem času je bil torej izkoristek utekočinjenja lesa hrasta največji in je znašal 98,72 %. Po tem času je prišlo do rekondenzacije, delež suhega ostanka se je postopoma večal in pri času 150 minut dosegel vrednost 1,60 %.



Slika 19: Rezultati utekočinjenja lesa hrasta

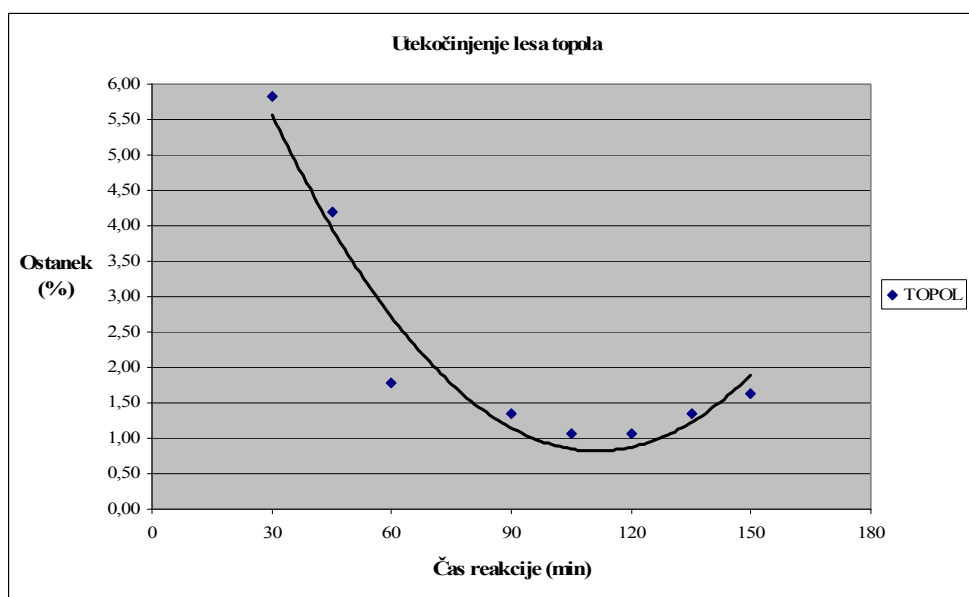
### 4.1.3 Utekočinjenje lesa topola

Receptura:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{EG}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,25 \text{ g}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Rezultati utekočinjenja lesa topola so podani v grafu na sliki 20. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je delež suhega ostanka znašal 5,82 % in se je hitro manjšal dokler ni pri času reakcije od 105 do 120 minut dosegel svojega minimuma z vrednostjo 1,06 %. Pri tem času je bil torej izkoristek utekočinjenja lesa topola največji in je znašal 98,94 %. Po tem času je prišlo do rekondenzacije, delež suhega ostanka se je postopoma večal in pri času 150 minut dosegel vrednost 1,62 %.





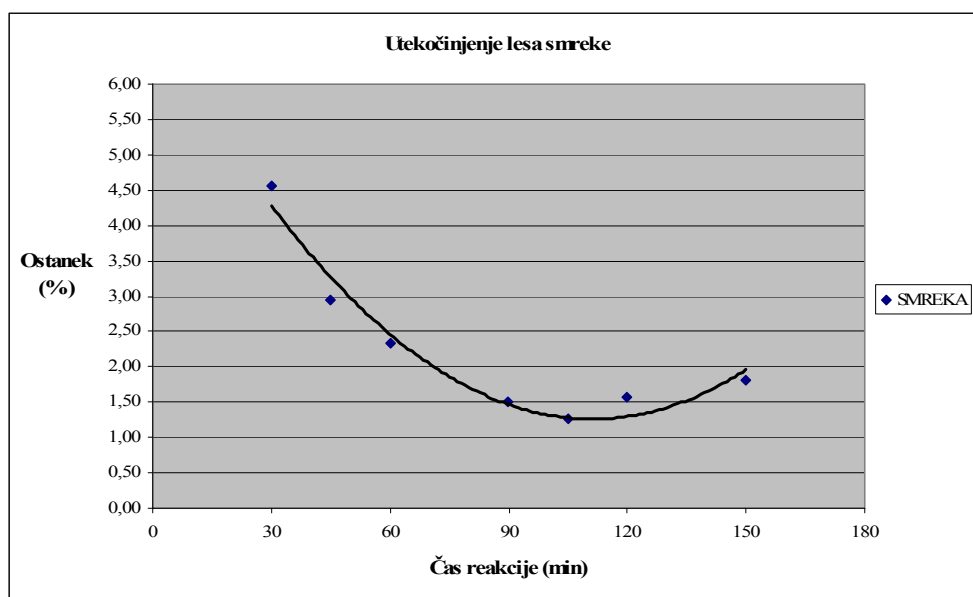
Slika 20: Rezultati utekočinjenja lesa topola

#### 4.1.4 Utekočinjenje lesa smreke

Receptura:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{EG}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,25 \text{ g}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Rezultati utekočinjenja lesa smreke so podani v grafu na sliki 21. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je delež suhega ostanka znašal 4,57 % in se je hitro manjšal dokler ni pri času reakcije 105 minut dosegel svojega minimuma z vrednostjo 1,27 %. Pri tem času je bil torej izkoristek utekočinjenja lesa smreke največji in je znašal 98,73 %. Po tem času je prišlo do rekondenzacije, delež suhega ostanka se je postopoma večal in pri času 150 minut dosegel vrednost 1,81 %.



Slika 21: Rezultati utekočinjenja lesa smreke

## 4.2 UTEKOČINJENJE LESA Z RAZLIČNIMI REAGENTI

Ugotavljali smo vpliv različnih poliolov, kot reagentov pri utekočinjenju lesa, na delež suhega ostanka oziroma na izkoristek utekočinjenja lesa. Uporabili smo les bukve. Razmerje med količino lesa in količino reagenta je bilo 1:6. Kot katalizator smo uporabili žveplovo(VI) kislino ( $H_2SO_4$ ). Količina  $H_2SO_4$  je znašala 3 % skupne količine lesa in reagenta.

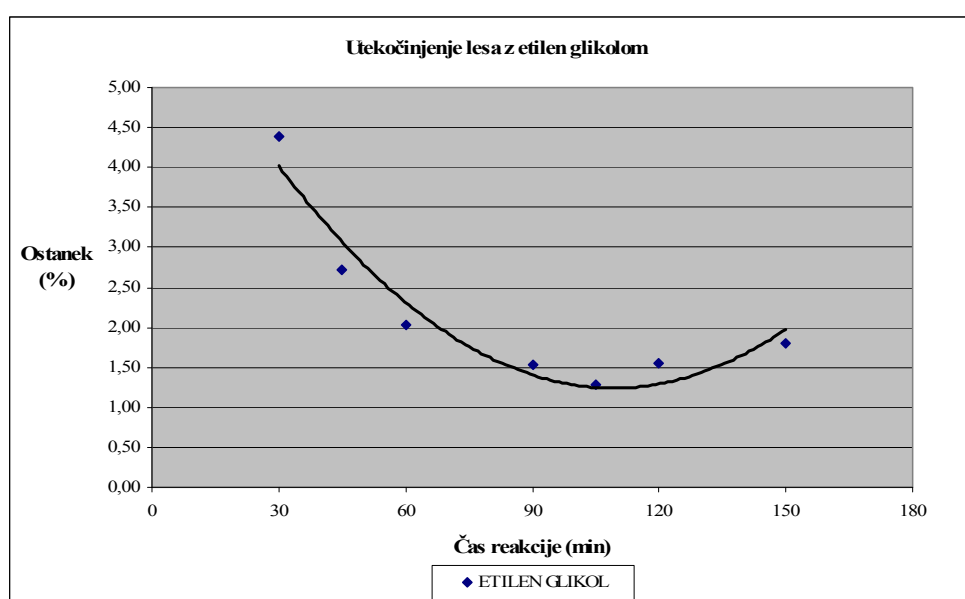
### 4.2.1 Utekočinjenje lesa z etilen glikolom

Receptura:

- $m_{LESA} = 25 \text{ g}$
- $m_{EG} = 150 \text{ g}$
- $m_{H_2SO_4} = 5,25 \text{ g}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo

kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Rezultati utekočinjenja lesa z etilen glikolom so podani v grafu na sliki 22. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je delež suhega ostanka znašal 4,39 % in se je hitro manjšal dokler ni pri času reakcije 105 minut dosegel svojega minimuma z vrednostjo 1,29 %. Pri tem času je bil torej izkoristek utekočinjenja lesa z etilen glikolom največji in je znašal 98,71 %. Po tem času je prišlo do rekondenzacije, delež suhega ostanka se je postopoma večal in pri času 150 minut dosegel vrednost 1,81 %.



Slika 22: Rezultati utekočinjenja lesa z etilen glikolom

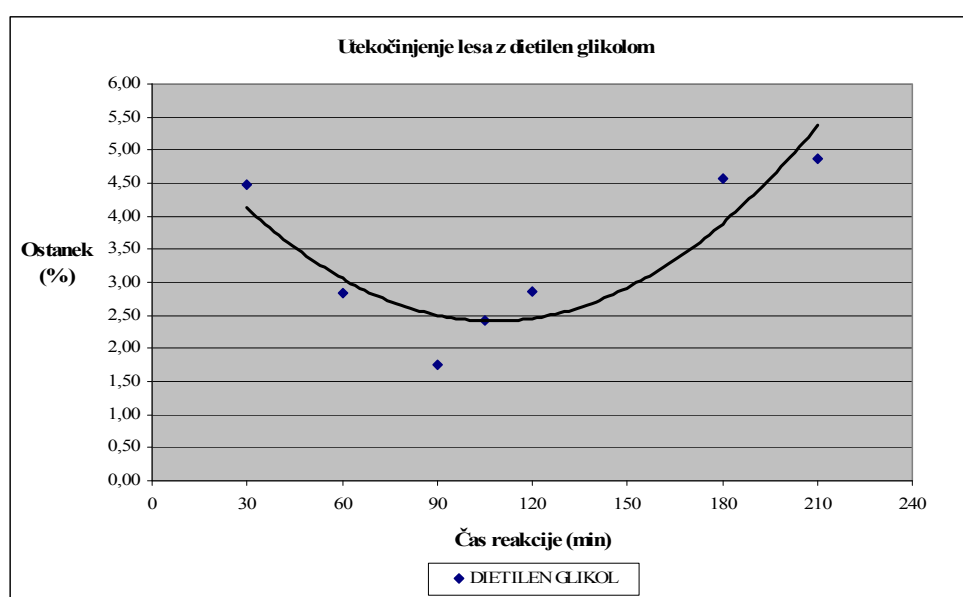
#### 4.2.2 Utekočinjenje lesa z dietilen glikolom

Receptura:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{DEG}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,25 \text{ g}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež

suhega ostanka. Rezultati utekočinjenja lesa z dietilen glikolom so podani v grafu na sliki 23. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je delež suhega ostanka znašal 4,49 % in se je hitro manjšal dokler ni pri času reakcije 90 minut dosegel svojega minimuma z vrednostjo 1,75 %. Pri tem času je bil torej izkoristek utekočinjenja lesa z dietilen glikolom največji in je znašal 98,25 %. Po tem času je prišlo do rekondenzacije, delež suhega ostanka se je večal hitro v primerjavi z etilen glikolom in pri času 210 minut dosegel vrednost 4,88 %.



Slika 23: Rezultati utekočinjenja lesa z dietilen glikolom

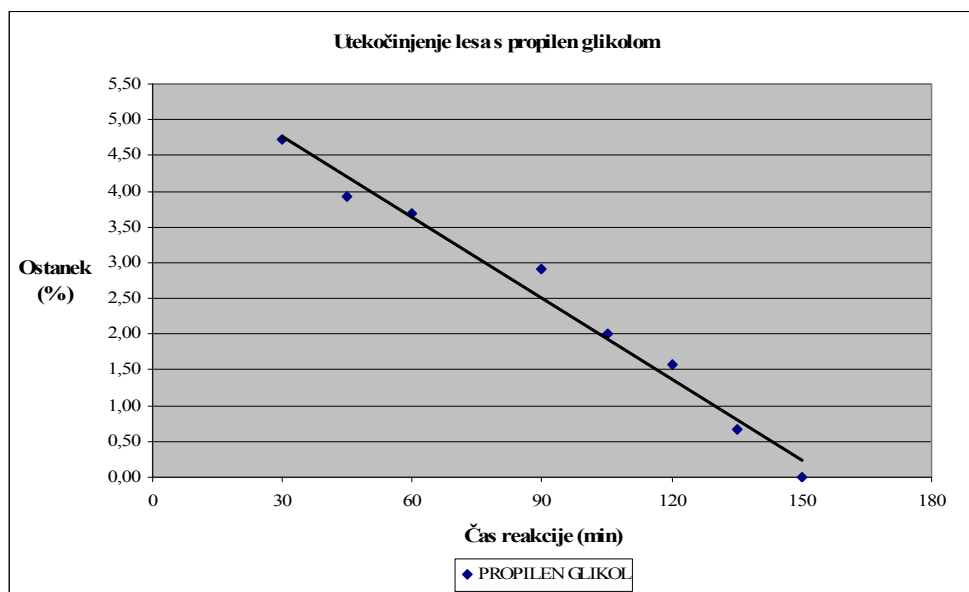
#### 4.2.3 Utekočinjenje lesa s propilen glikolom

Receptura:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{PG}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,25 \text{ g}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež

suhega ostanka. Rezultati utekočinjenja lesa s propilen glikolom so podani v grafu na sliki 24. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je delež suhega ostanka znašal 4,72 % in se nato približno enakomerno manjšal dokler ni pri času reakcije 150 minut dosegel vrednost 0,00 %. Izkoristek utekočinjenja lesa s propilen glikolom je bil tako 100 %, vendar pa je bil dosežen pri daljšem času reakcije.



Slika 24: Rezultati utekočinjenja lesa s propilen glikolom

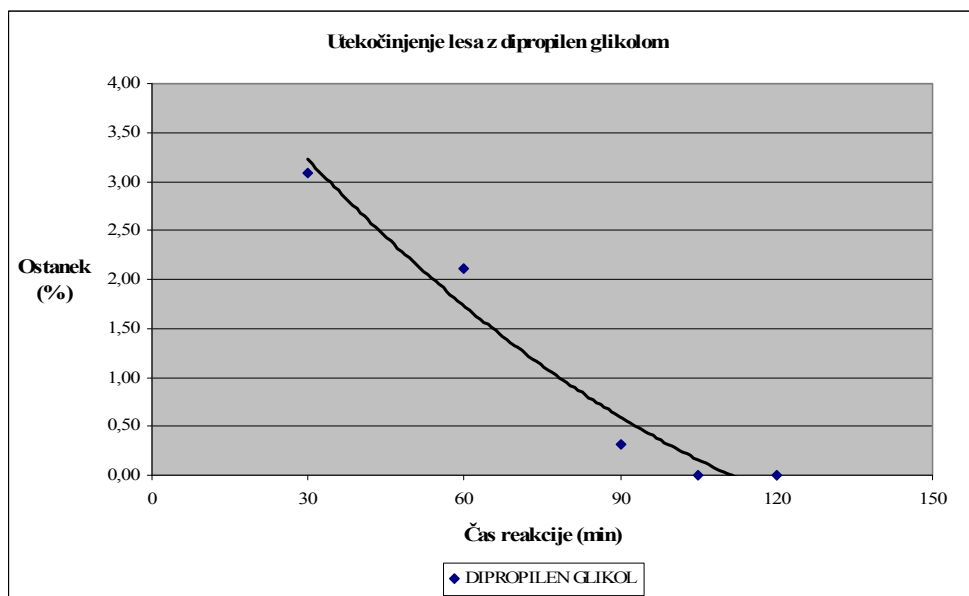
#### 4.2.4 Utekočinjenje lesa z dipropilen glikolom

Receptura:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{DPG}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,25 \text{ g}$

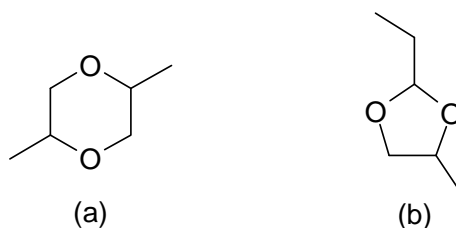
V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Rezultati utekočinjenja lesa z dipropilen glikolom so podani v grafu na sliki 25. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je delež suhega ostanka

znašal 3,09 % in se nato približno enakomerno manjšal dokler ni pri času reakcije od 105 minut dosegel vrednost 0,00 %. Izkoristek utekočinjenja lesa z dipropilen glikolom je bil tako 100 % in je bil dosežen pri istem času kot z etilen glikolom.

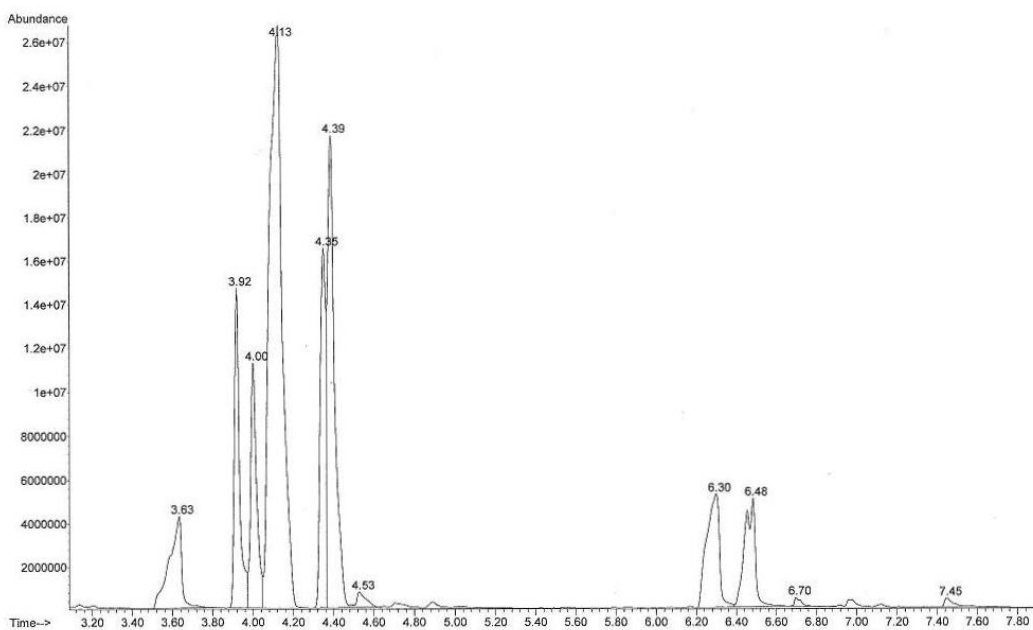


Slika 25: Rezultati utekočinjenja lesa z dipropilen glikolom

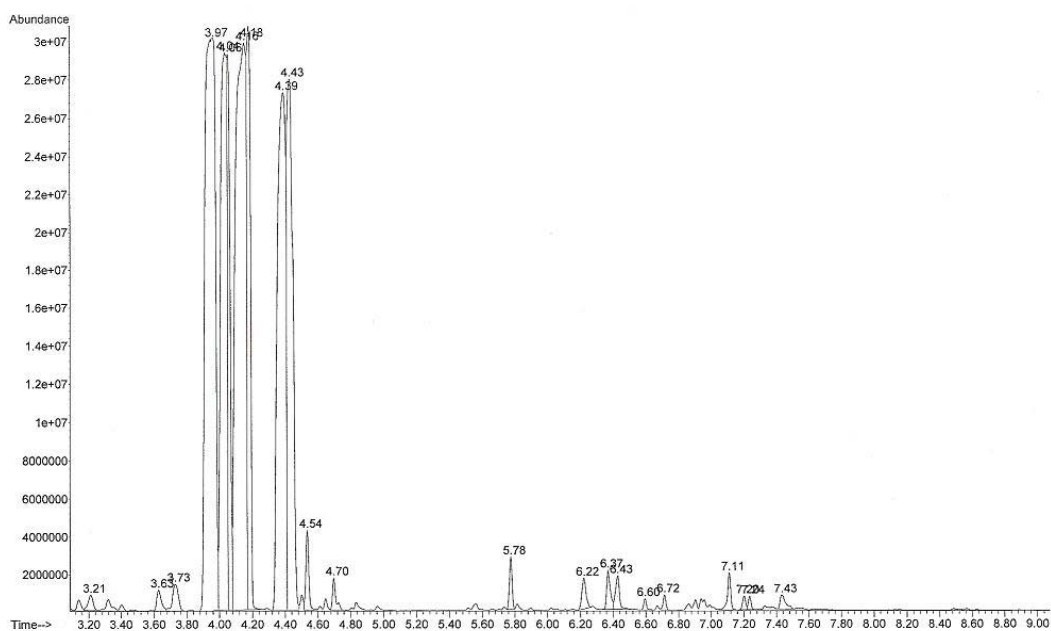
Negativen pojav pri utekočinjenju lesa z dipropilen glikolom je bilo izhajanje velike količine tekočih stranskih produktov. Skupna količina snovi, ki je izhajala, je znašala 91 mL in je bila sestavljena iz dveh faz. Količina spodnje faze, ki je bila brez barve in motna, je bila 19 mL, količina zgornje faze, ki je bila živo rumene barve, pa 72 mL. Obe fazi smo analizirali s plinsko kromatografijo z masnim detektorjem. Kromatograma analize spodnje in zgornje faze prikazujeta sliki 27 in 28. Analiza je pokazala, da sta bili obe fazi sestavljeni pretežno iz 2,5-dimetil-1,4-dioksana in 2-etil-4-metil-1,3-dioksolana. Obe spojini smo identificirali s primerjavo masnih spektrov z referenčnimi spektri v knjižnici spektrov Wiley. Ostale spojine so bile prisotne v zelo majhnih količinah.



Slika 26: Strukturna formula (a) 2,5-dimetil-1,4-dioksana in (b) 2-etil-4-metil-1,3-dioksolana (1,4-Dioxane, 2008; Dioxolane, 2008)



Slika 27: Kromatogram analize spodnje faze



Slika 28: Kromatogram analize zgornje faze

Nastanek obeh spojin lahko razložimo na podlagi raziskav, ki sta jih opravila Levene in Walti (1927), v katerih sta obravnavala kondenzacijske produkte enostavnih cikličnih etrskih spojin kot sta propilen oksid in glicidol. Dokazala sta veliko reaktivnost propilen oksida za tvorbo kondenzacijskih produktov. Pri segrevanju propilen oksida pri temperaturi 165-167 °C sta kot posledico reakcij kondenzacije pridobila mešanico različnih polietrov, med drugim tudi dimetildioksan. Prav tako sta dimetildioksan dobila pri segrevanju di(hidroksipropil) etra (dipropilen glikol) ob prisotnosti žveplove(VI) kisline.

Sklepamo, da je tudi med utekočinjenjem lesa z dipropilen glikolom pod vplivom visoke temperature in žveplove(VI) kisline prišlo do kondenzacijskih reakcij dipropilen glikola, v katerih sta se tvorili predvsem dve polietrske spojini: 2,5-dimetil-1,4-dioksan in 2-etil-4-metil-1,3-dioksolan.

#### 4.2.5 Utekočinjenje lesa z glicerolom

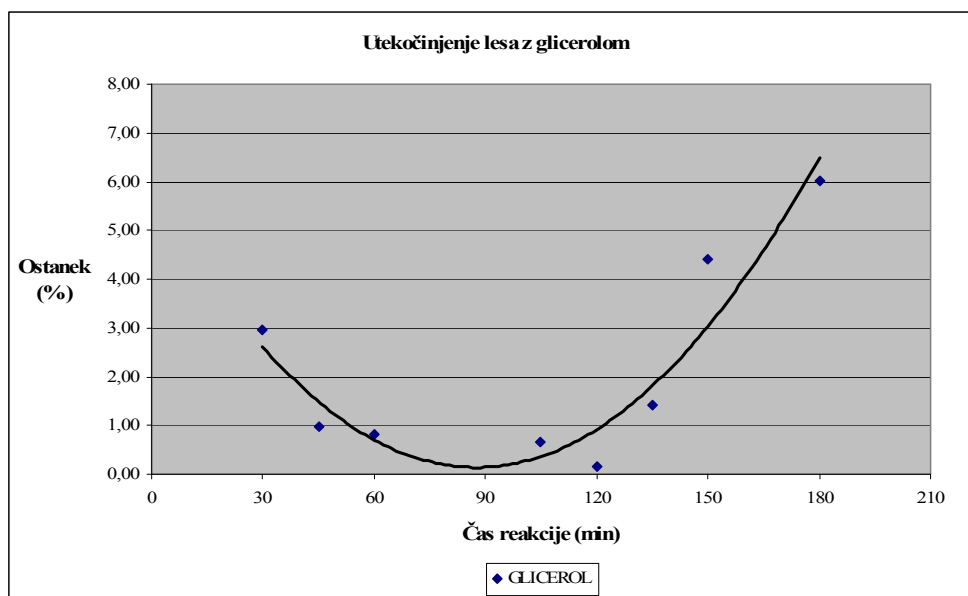
Receptura:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{G}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,25 \text{ g}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Rezultati utekočinjenja lesa z glicerolom so podani v grafu na sliki 29. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je delež suhega ostanka znašal 2,97 % in se nato počasi manjšal dokler ni pri času reakcije 120 minut dosegel svojega minimuma z vrednostjo 0,15 %. Pri tem času je bil torej izkoristek utekočinjenja lesa z glicerolom največji in je znašal 99,85 %. Po tem času je prišlo do hitre rekondenzacije, delež suhega ostanka se je hitro večal in pri času 180 minut dosegel vrednost 6,01 %. Z rekondenzacijo se je večala tudi gostota vzorcev, kar je otežilo filtriranje le-teh. Postopek filtriranja se je podaljšal zaradi počasnejšega raztapljanja vzorcev. Prav tako je narasla tudi



temperatura v reaktorju, zato govorimo o eksotermni rekondenzaciji. Med postopkom utekočinjenja se je zmes v reaktorju penila.



Slika 29: Rezultati utekočinjenja lesa z glicerolom

#### 4.2.6 Utekočinjenje lesa z neopentil glikolom

Receptura:

- $m_{\text{LESA}} = 10 \text{ g}$
- $m_{\text{NPG}} = 60 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,1 \text{ g}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Rezultati utekočinjenja lesa z neopentil glikolom so podani v preglednici 6. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je delež suhega ostanka znašal le 0,58 % in se nato hitro zmanjšal dokler ni že pri času reakcije 45 minut dosegel svojega minimuma z vrednostjo 0,00 %. Pri utekočinjenju lesa z neopentil glikolom smo torej dosegli 100 % izkoristek utekočinjenja in to v zelo hitrem času.

Preglednica 6: Rezultati utekočinjenja lesa z neopentil glikolom

Čas reakcije (min)	Delež ostanka (%)
30	0,58
45	0,00
60	0,00

Manjšanje deleža suhega ostanka pri utekočinjenju lesa z neopentil glikolom lahko vidimo na slikah 30, 31 in 32.



Slika 30: Ostanek po času reakcije 30 minut pri utekočinjenju z neopentil glikolom



Slika 31: Ostanek po času reakcije 45 minut pri utekočinjenju z neopentil glikolom



Slika 32: Ostanek po času reakcije 60 minut pri utekočinjenju z neopentil glikolom

#### 4.2.7 Utekočinjenje lesa s trimetilol propanom

Receptura:

- $m_{\text{LESA}} = 10 \text{ g}$
- $m_{\text{TMP}} = 60 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,1 \text{ g}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala, smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Rezultati utekočinjenja lesa s trimetilol propanom so podani v preglednici 7. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je bil delež suhega ostanka še manjši kot v primerjavi z neopentil glikolom in je znašal le 0,28 %. Nato se je hitro zmanjšal in prav tako pri času reakcije 45 minut dosegel svojega minimuma z vrednostjo 0,00 %. Pri utekočinjenju lesa s trimetilol propanom smo prav tako dosegli 100 % izkoristek utekočinjenja in to v zelo hitrem času.

Preglednica 7: Rezultati utekočinjenja lesa s trimetilol propanom

Čas reakcije (min)	Delež ostanka (%)
30	0,28
45	0,00
60	0,00

Manjšanje deleža suhega ostanka pri utekočinjenju lesa s trimetilol propanom lahko vidimo na slikah 33, 34 in 35.



Slika 33: Ostanek po času reakcije 30 minut pri utekočinjenju s trimetilol propanom



Slika 34: Ostanek po času reakcije 45 minut pri utekočinjenju s trimetilol propanom



Slika 35: Ostanek po času reakcije 60 minut pri utekočinjenju s trimetilol propanom

### 4.3 UTEKOČINJENJE LESA Z UPORABO RAZLIČNIH KATALIZATORJEV

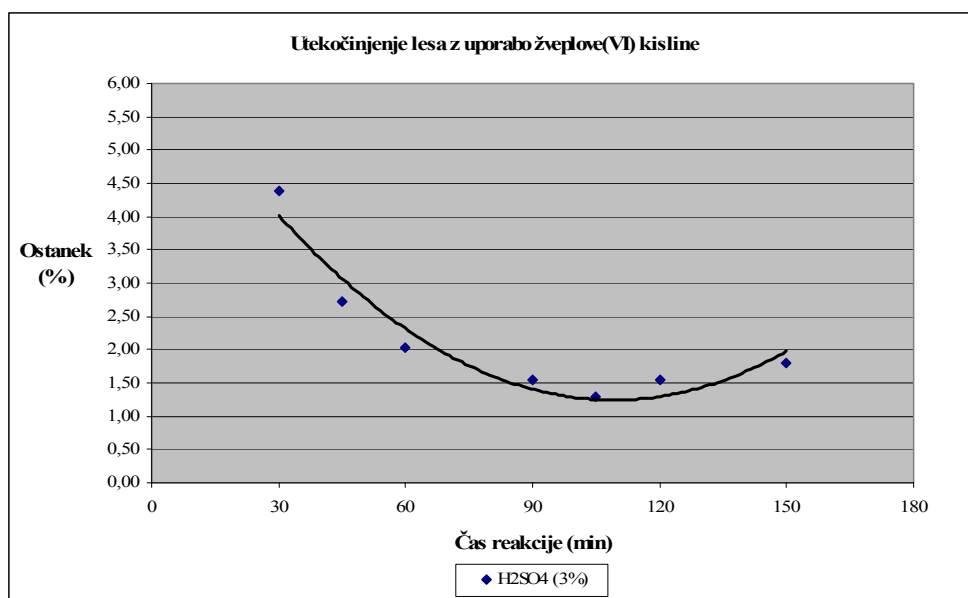
Ugotavljali smo vpliv različnih kislinskih katalizatorjev pri utekočinjenju lesa na delež suhega ostanka oziroma na izkoristek utekočinjenja, pri čemer smo uporabili les bukve. Kot reagent smo uporabili etilen glikol. Razmerje med količino lesa in količino etilen glikola je znašalo 1:6.

#### 4.3.1 Utekočinjenje lesa z uporabo žveplove(VI) kisline ( $H_2SO_4$ )

Receptura:

- $m_{LESA} = 25 \text{ g}$
- $m_{EG} = 150 \text{ g}$
- $m_{H_2SO_4} = 5,25 \text{ g (3 \%)}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala, smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo žveplove(VI) kisline so podani v grafu na sliki 36. Minimalni delež suhega ostanka smo dosegli pri času reakcije 105 minut, ko je le-ta znašal 1,29 %, kar pomeni izkoristek utekočinjenja 98,71 %.



Slika 36: Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo žveplove(VI) kisline

#### 4.3.2 Utekočinjenje lesa z uporabo mravljične kisline (H-COOH)

Receptura 1:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{EG}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{HCOOH}} = 5,25 \text{ g (3 \%)}$

Receptura 2:

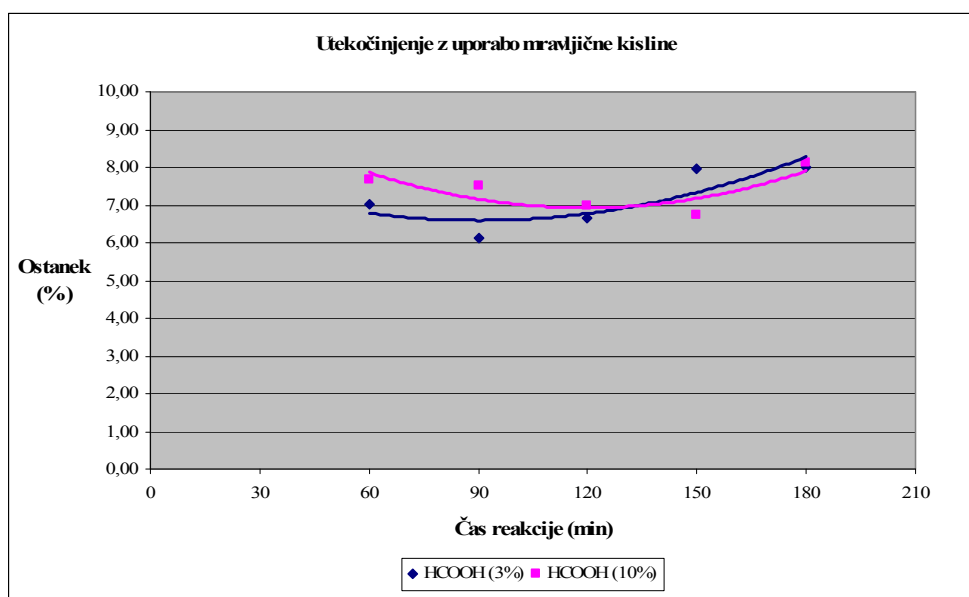
- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{EG}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{HCOOH}} = 17,5 \text{ g (10 \%)}$

## Receptura 3:

- $m_{\text{LESA}} = 10 \text{ g}$
- $m_{\text{EG}} = 60 \text{ g}$
- $m_{\text{HCOOH}} = 2,1 \text{ g (3 \%)}$
- $m_{\text{LiCl}} = 2 \text{ g}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Najprej smo utekočinjali les s 3 % količino mravljične kisline in ker je bil delež suhega ostanka razmeroma velik smo količino kisline povečali na 10 %. Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo mravljične kisline so podani v grafu na sliki 37. Iz grafa vidimo, da se pri uporabi 10 % količine mravljične kisline v primerjavi s 3 % količino, izkoristek utekočinjenja oziroma delež suhega ostanka ni bistveno spremenil. Pri utekočinjenju s 3 % količino smo minimalni ostanek oziroma maksimalni izkoristek utekočinjenja dosegli pri času reakcije 90 minut. Pri tem času je delež suhega ostanka znašal 6,13 %, kar pomeni 93,87 % izkoristek utekočinjenja. Pri utekočinjenju z 10 % količino smo minimalni ostanek dosegli šele pri času 150 minut. Delež suhega ostanka je znašal 6,74 %, kar pomeni izkoristek utekočinjenja 93,26 %.

Ker pri utekočinjenju lesa z uporabo mravljične kisline nismo dosegli dovolj velikega izkoristka smo ponovili utekočinjenje lesa s 3 % količino mravljične kisline in dodali še 2 g litijevega klorida (LiCl), ki ga uporabljajo pri utekočinjenju celuloze. Primerjali smo delež suhega ostanka pri času reakcije 90 minut, ki je pri utekočinjenju lesa s 3 % količino mravljične kisline predstavljal čas, ko smo dosegli minimalni delež suhega ostanka. Pri tem času smo pri utekočinjenju lesa brez litijevega klorida dosegli ostanek 6,13 %, pri utekočinjenju lesa z dodanim litijevim kloridom pa ostanek 6,07 %. Iz navedenih rezultatov sklepamo, da litijev klorid pri utekočinjenju lesa ne vpliva na povečanje izkoristka utekočinjenja in da mravljična kislina ni primerna za utekočinjenje lesa.



Slika 37: Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo mravljične kisline

### 4.3.3 Utekočinjenje lesa z uporabo fosforjeve(V) kisline ( $H_3PO_4$ )

Receptura 1:

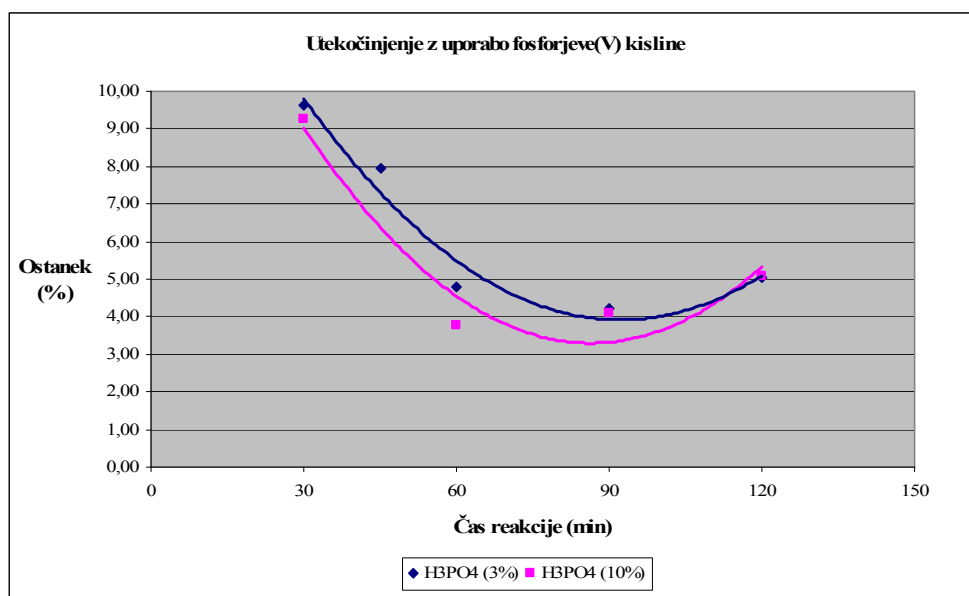
- $m_{LESA} = 25$  g
- $m_{EG} = 150$  g
- $m_{H_3PO_4} = 5,25$  g (3 %)

Receptura 2:

- $m_{LESA} = 25$  g
- $m_{EG} = 150$  g
- $m_{H_3PO_4} = 17,5$  g (10 %)

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Najprej smo utekočinjali les s 3 % količino fosforjeve(V) kisline in ker je bil delež suhega ostanka razmeroma velik smo količino kisline povečali na 10 %. Rezultati

utekočinjenja lesa z uporabo fosforjeve(V) kisline so podani v grafu na sliki 38. Pri utekočinjenju lesa s 3 % količino fosforjeve(V) kisline smo najmanjši delež suhega ostanka dosegli pri času reakcije 90 minut, ko je le-ta dosegel vrednost 4,21 %. Izkoristek utekočinjenja je bil torej 95,79 %. Pri utekočinjenju lesa z 10 % količino fosforjeve(V) kisline pa je najmanjši delež suhega ostanka znašal 3,79 % in smo ga dosegli pri času reakcije 60 minut. Izkoristek utekočinjenja je znašal 96,21 %.



Slika 38: Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo fosforjeve(V) kisline

#### 4.3.4 Utekočinjenje lesa z uporabo klorovodikove kisline (HCl)

Receptura 1:

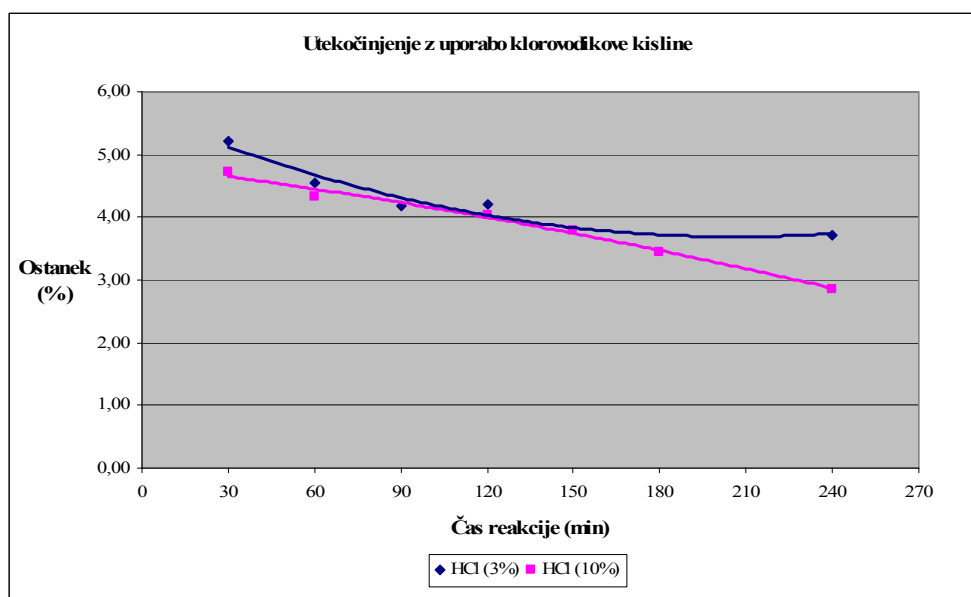
- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{EG}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{HCl}} = 5,25 \text{ g (3 \%)}$

Receptura 2:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{EG}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{HCl}} = 17,5 \text{ g (10 \%)}$



V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Najprej smo utekočinjali les s 3 % količino klorovodikove kisline in ker je bil delež suhega ostanka razmeroma velik smo količino kisline povečali na 10 %. Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo klorovodikove kisline so podani v grafu na sliki 39. Pri utekočinjenju lesa s 3 % količino klorovodikove kisline delež suhega ostanka znašal 5,22 % in se nato zelo počasi manjšal in pri času reakcije 240 minut, ko smo utekočinjenje prekinili, dosegel vrednost 3,72 %. Pri utekočinjenju lesa z 10 % količino klorovodikove kisline pa je po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, delež suhega ostanka znašal 4,72 % in se prav tako zelo počasi manjšal, dokler ni pri času reakcije 240 minut, ko smo utekočinjenje prekinili, dosegel vrednosti 2,86 %. Minimalnega deleža suhega ostanka zaradi zelo počasnega zmanjševanja tako nismo določili.



Slika 39: Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo klorovodikove kisline

#### 4.3.5 Utekočinjenje lesa z uporabo oksalne kisline (HOOC-COOH)

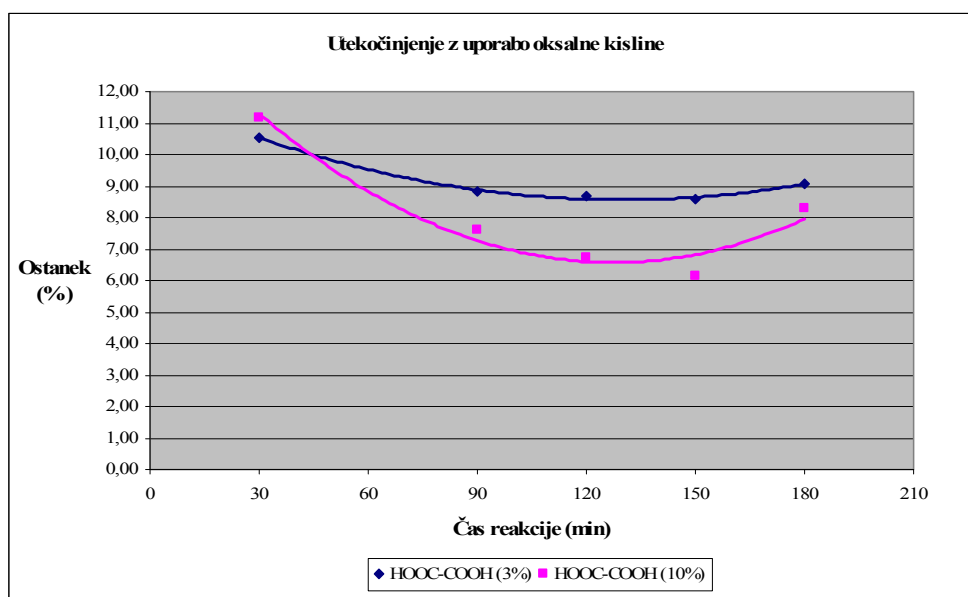
Receptura 1:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{EG}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{HOOCOHOH}} = 5,25 \text{ g (3\%)}$

Receptura 2:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{EG}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{HOOCOHOH}} = 17,5 \text{ g (10\%)}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala, smo sprti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Najprej smo utekočinjali les s 3 % količino oksalne kisline in ker je bil delež suhega ostanka razmeroma velik, smo količino kisline povečali na 10 %. Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo oksalne kisline so podani v grafu na sliki 40. Pri utekočinjenju lesa s 3 % količino oksalne kisline smo najmanjši delež suhega ostanka dosegli pri času reakcije 150 minut, ko je le-ta dosegel vrednost 8,56 %. Izkoristek utekočinjenja je bil torej 91,44 %. Pri utekočinjenju lesa z 10 % količino oksalne kisline pa je najmanjši delež suhega ostanka znašal 6,13 % in smo ga dosegli prav tako pri času reakcije 150 minut. Izkoristek utekočinjenja je znašal 93,87 %.



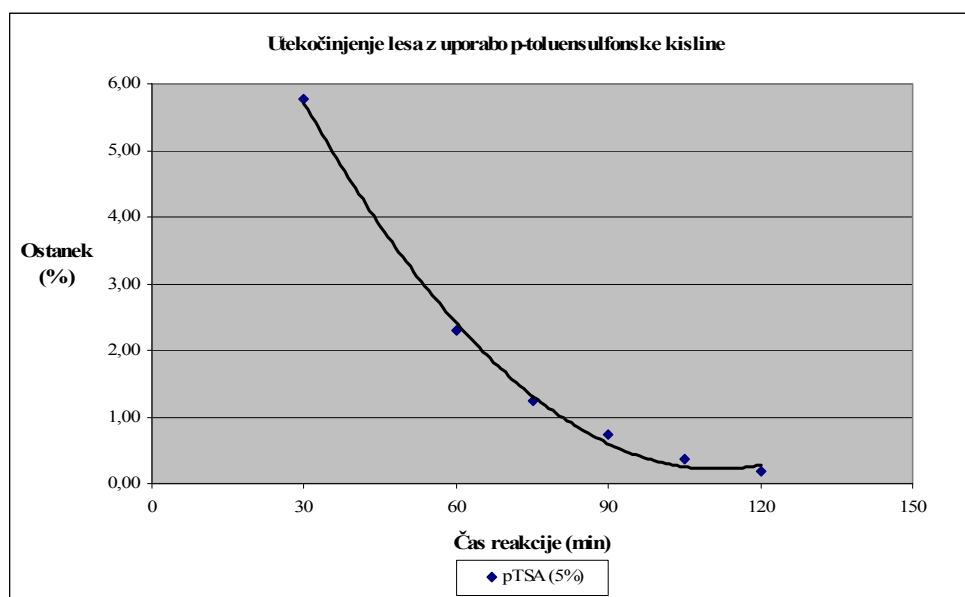
Slika 40: Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo oksalne kisline

#### 4.3.6 Utekočinjenje lesa z uporabo p-toluensulfonske kisline (pTSA)

Receptura:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{EG}} = 150 \text{ g}$
- $m_{\text{pTSA}} = 8,75 \text{ g (5\%)}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala, smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Količina p-toluensulfonske kisline je znašala 5 %. Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo p-toluensulfonske kisline so podani v grafu na sliki 41. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je bil delež suhega ostanka 5,76 %. Nato se je zmerno hitro manjšal in pri času reakcije 120 minut dosegel vrednost 0,18 %. Izkoristek utekočinjenja je bil 99,82 %.



Slika 41: Rezultati utekočinjenja lesa z uporabo p-toluensulfonske kisline

#### 4.4 UTEKOČINJENJE LESA Z RAZLIČNIMI RAZMERJI MED LESOM IN REAGENTOM

Ugotavljali smo vpliv razmerja med količino lesa in količino reagenta na delež suhega ostanka oziroma na izkoristek utekočinjenja. Uporabili smo les bukve.

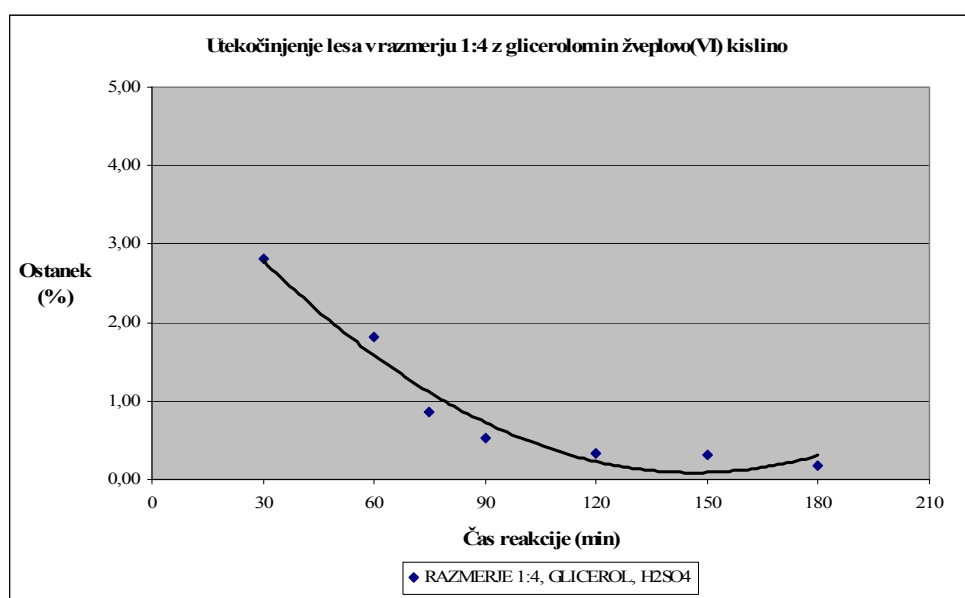
##### 4.4.1 Utekočinjenje lesa z razmerjem med lesom in reagentom 1:4

Receptura:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{G}} = 100 \text{ g}$
- $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,75 \text{ g (3\%)}$
- $m_{\text{A555}} = 6,25 \text{ g}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala, smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež

suhega ostanka. Kot reagent smo uporabili glicerol in kot katalizator žveplovo(VI) kislino. Rezultati utekočinjenja lesa z razmerjem med lesom in reagentom 1:4 so podani v grafu na sliki 42. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je bil delež suhega ostanka 2,81 %, se nato počasi manjšal in pri času reakcije 180 minut dosegel vrednost 0,17 %. Izkoristek utekočinjenja je bil 99,83 %. Med utekočinjenjem se je zmes v reaktorju močno penila zato smo dodali sredstvo proti penjenju A555, ki je kemijsko silikon, površinsko aktivna snov, ki preprečuje penjenje, katera se sicer uporablja kot dodatek v premazih.



Slika 42: Rezultati utekočinjenja lesa z razmerjem med lesom in reagentom 1:4

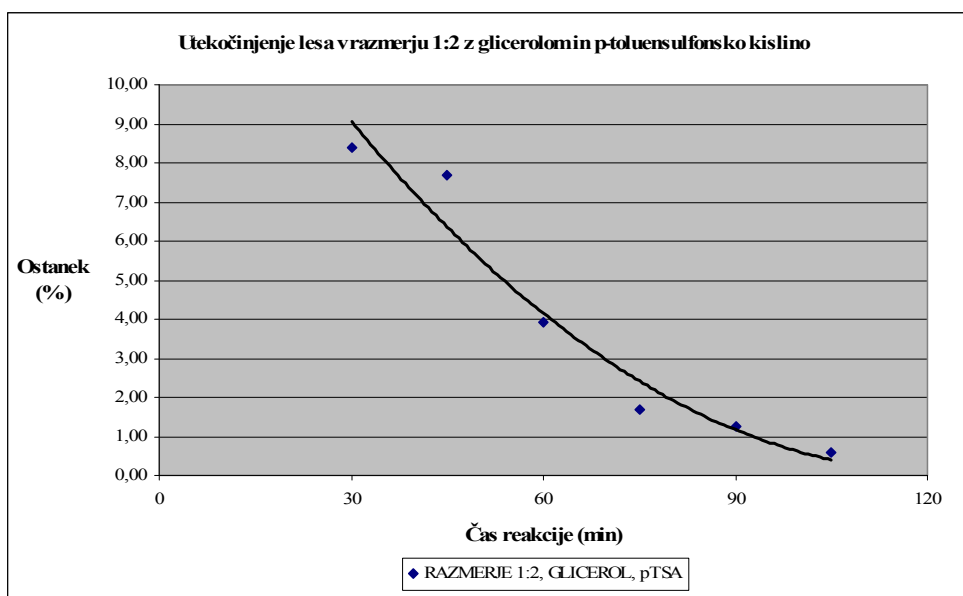
#### 4.4.2 Utekočinjenje lesa z razmerjem med lesom in reagentom 1:2

Receptura:

- $m_{\text{LESA}} = 25 \text{ g}$
- $m_{\text{G}} = 50 \text{ g}$
- $m_{\text{pTSA}} = 3,75 \text{ g (5\%)}$

V 500 mL reaktor smo zatehtali vse sestavine in jih mešali pri temperaturi 150-180 °C. Reakcijsko vodo, ki je pri tem nastajala, smo sproti odvajali. Vsakih 15-30 minut smo

kontrolirali temperaturo in odvzeli vzorce, ki smo jih nato prefiltrirali ter določili delež suhega ostanka. Uporabili smo glicerol in p-toluensulfonsko kislino, ki se je izkazala kot zelo učinkovita pri utekočinjenju lesa. Rezultati utekočinjenja lesa z razmerjem med lesom in reagentom 1:2 so podani v grafu na sliki 43. Po 30 minutah utekočinjenja, ko smo odvzeli prvi vzorec, je bil delež suhega ostanka 8,39 % in se nato razmeroma hitro manjšal ter pri času reakcije 105 minut dosegel vrednost 0,58 %. Izkoristek utekočinjenja je bil 99,42 %.



Slika 43: Rezultati utekočinjenja lesa z razmerjem med lesom in reagentom 1:2

## 5 RAZPRAVA IN SKLEPI

### 5.1 RAZPRAVA

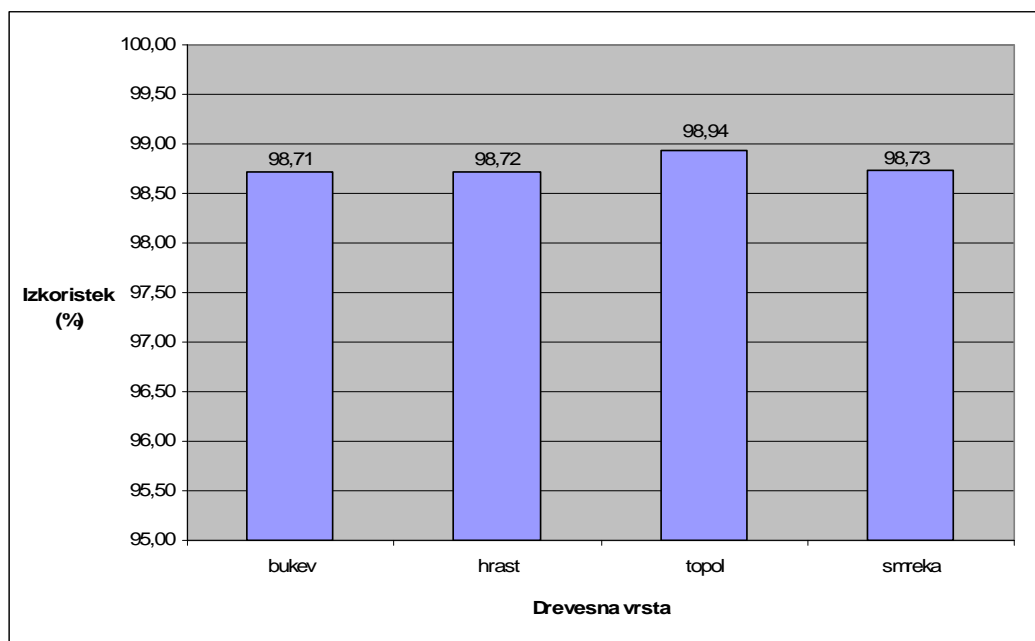
V diplomski nalogi smo raziskali utekočinjenje lesa različnih drevesnih vrst. Prav tako smo raziskali vpliv različnih reagentov in katalizatorjev ter razmerja med lesom in reagentom na utekočinjenje lesa. Pri tem smo spremljali delež suhega ostanka, ki nam je povedal kakšen je izkoristek utekočinjenja. Iskali smo optimalno rešitev utekočinjenja lesa, kjer bi bil izkoristek največji.

Les smo utekočinjali po že znanem postopku utekočinjenja s polioli. Uporabili smo les hrasta, bukve, topola in smreke. Kot reagent smo uporabili etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol, dipropilen glikol, glicerol, neopentil glikol in trimetilol propan. Kot katalizatorje smo uporabili žveplovo(VI) kislino, fosforjevo(V) kislino, mravljično kislino, klorovodikovo kislino, oksalno kislino in p-toluensulfonsko kislino.

Čas utekočinjenja lesa je bil 2-4 ure, pri čemer smo vsakih 15-30 minut odvzeli vzorec, ki smo ga najprej prefiltrirali, nato določili delež suhega ostanka in pri bukvi še hidroksilno število. Temperatura segrevanja je bila 150-180 °C.

Najprej smo utekočinjali les različnih drevesnih vrst in ugotovili, da bistvenih razlik med listavci in iglavci ni. Povprečni delež suhega ostanka je pri listavcih znašal 1,21 %, medtem ko je delež suhega ostanka pri smreki, kot edinemu predstavniku iglavcev, znašal 1,27 %. Najmanjši delež suhega ostanka smo določili pri topolu in sicer je le-ta znašal 1,06 %. Minimalni delež suhega ostanka pri različnih drevesnih vrstah smo dosegli pri približno istem času reakcije. Pri hrastu je bil ostanek najnižji pri času utekočinjenja 120 minut, pri bukvi, topolu in smreki pri času 105 minut. Utekočinjenje lesa je potekalo pri vseh drevesnih vrstah približno enako hitro, razen pri topolu je bilo prvih 60 minut utekočinjenje nekoliko hitrejše. Prav tako je pri vseh drevesnih vrstah po času reakcije, ko je bil dosežen najmanjši delež suhega ostanka, prišlo do rekondezacije, ki se je odražala v

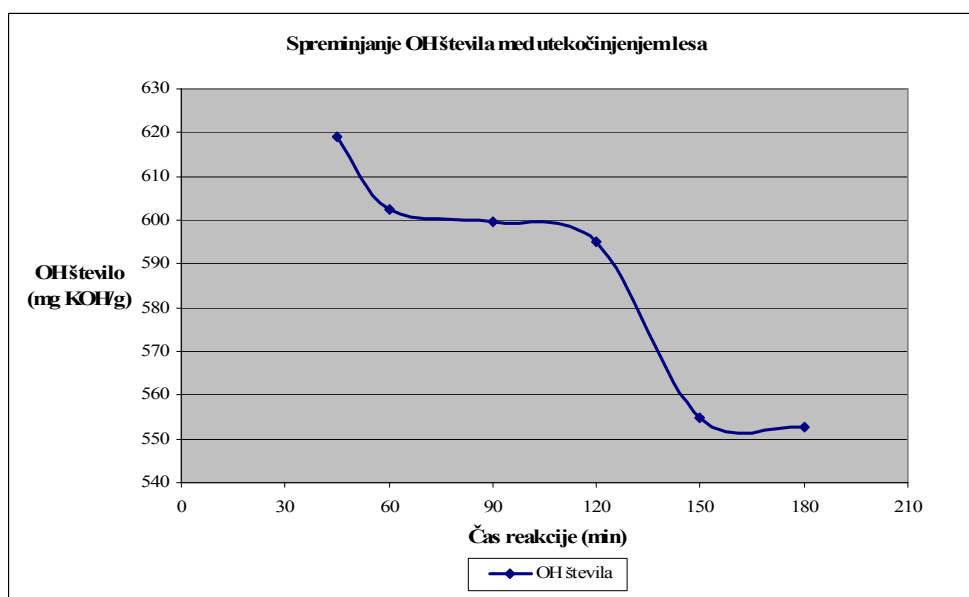
večanju suhega ostanka. Največji doseženi izkoristki utekočinjenja lesa bukve, hrasta, topola in smreke so prikazani na v grafu na sliki 44. Pri bukvi je izkoristek znašal 98,71 %, pri hrastu 98,72 %, pri topolu 98,94 % in pri smreki 98,73 %.



Slika 44: Primerjava izkoristkov različnih drevesnih vrst

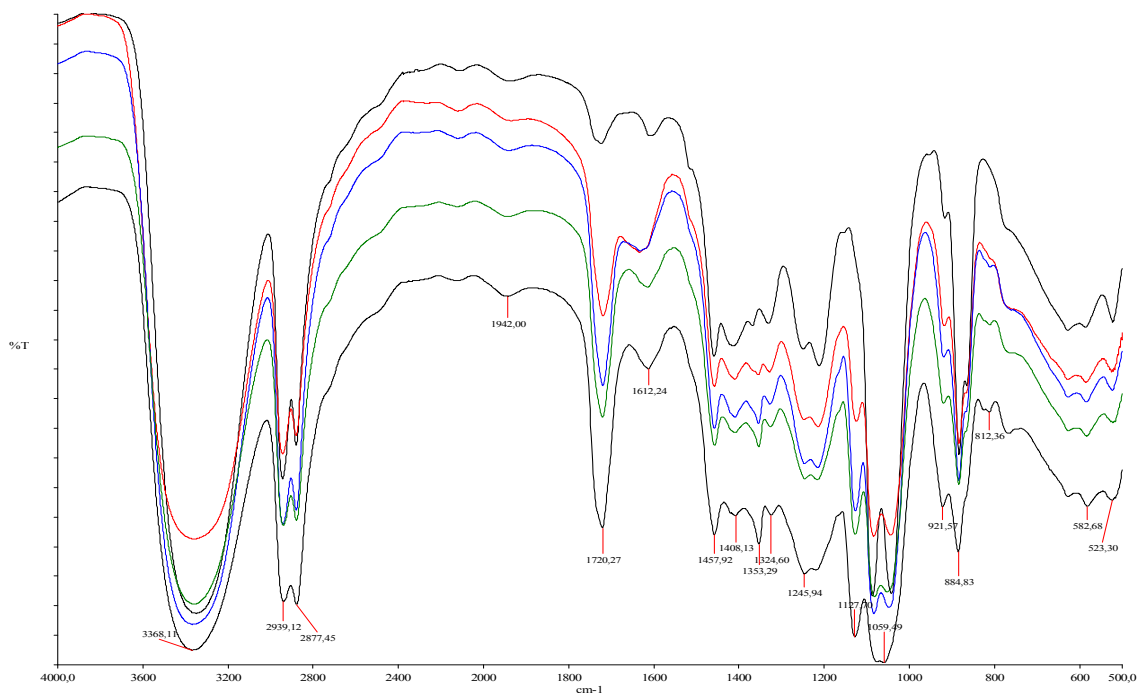
Med utekočinjenjem lesa bukve smo spremljali tudi spreminjanje hidrosilnega števila v odvisnosti od časa reakcije. Graf spreminjanja OH števila med reakcijo utekočinjenja je prikazan na sliki 45. Hidrosilno število se je med utekočinjenjem lesa manjšalo in sicer se je do časa reakcije 60 minut zmanjševalo hitro, kar je posledica porabe reagenta za sintezo etra ter depolimerizacijo celulozne verige in lignina. Nato se je v času od 60 do 120 minut nekoliko ustalilo, vendar je še vedno počasi padalo. V tem času utekočinjen les ni reagiral oziroma je reagiral zelo malo. Po času reakcije 120 minut, ko je prišlo do rekondenzacije, pa se je hidrosilno število zopet hitro zmanjševalo, saj so se OH skupine porabljele za rekondenzacijo.





Slika 45: Spreminjanje hidroksilnega števila med utekočinjenjem lesa

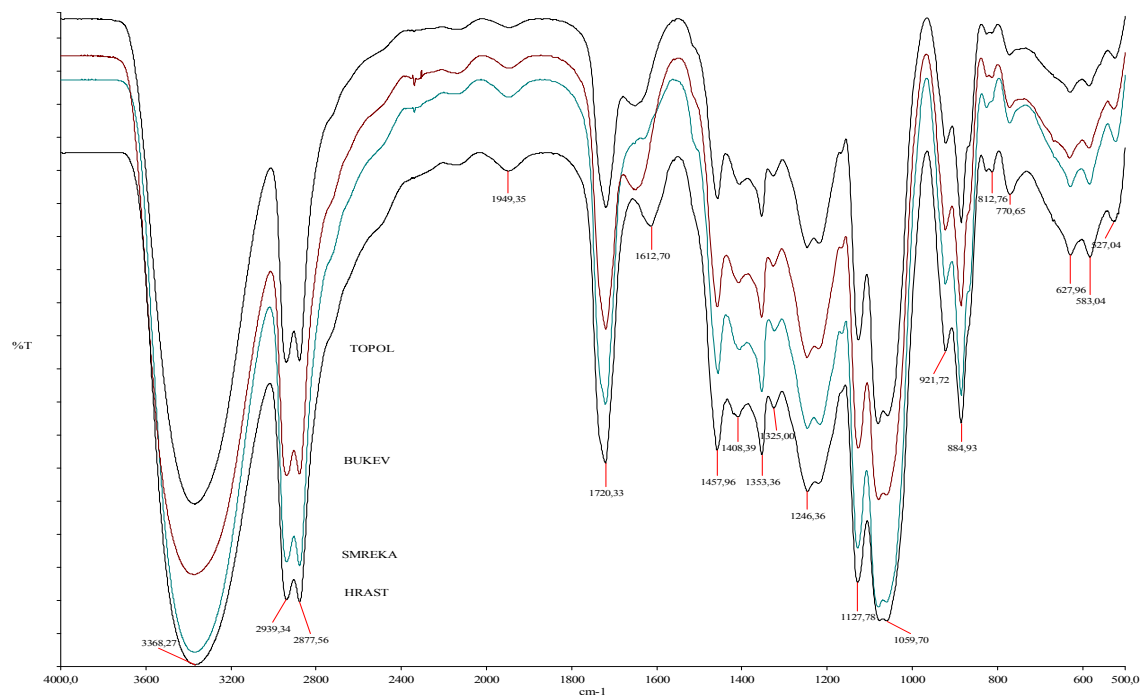
Vzorce utekočinjenega lesa hrasta, odvzete pri določenih časih reakcije v intervalih 15-30 minut smo analizirali z FT-IR spektroskopijo, z namenom, da ugotovimo kako se spreminja kemična sestava utekočinjenega lesa med samim potekom utekočinjenja. Primerjavo IR spektrov posameznih vzorcev vidimo na sliki 46.



Slika 46: Primerjava IR spektrov vzorcev med utekočinjenjem lesa

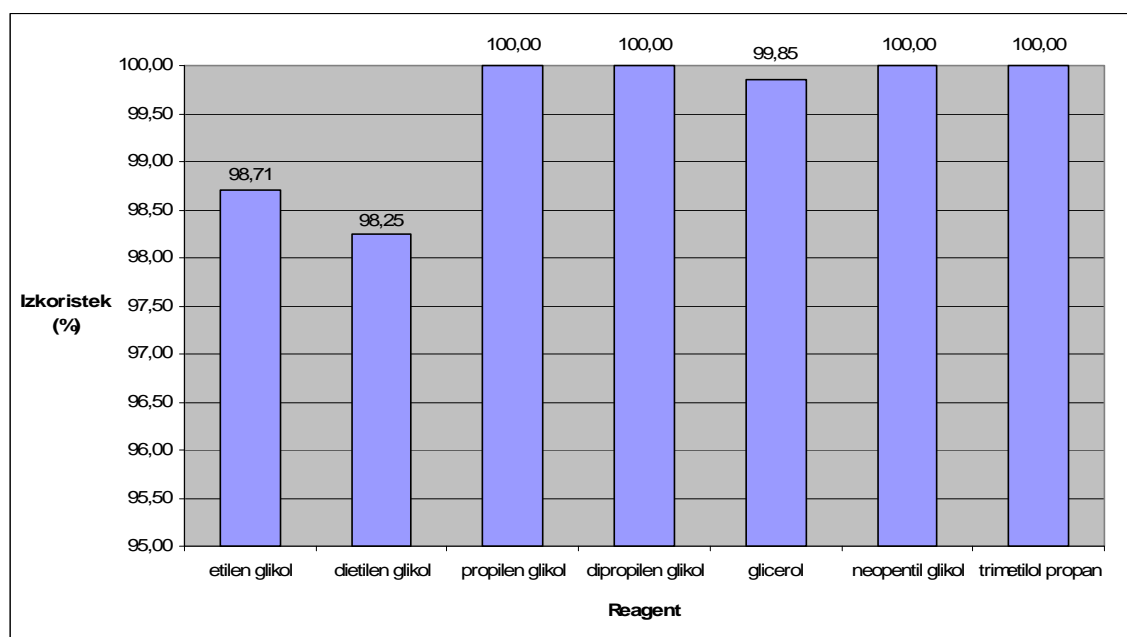
FT-IR spektroskopska analiza je pri vseh vzorcih pokazala nekaj najznačilnejših trakov. Prvi je trak pri  $3368\text{ cm}^{-1}$ , ki nakazuje prisotnost  $\text{-OH}$  skupin, katere se nahajajo predvsem v celulozni verigi, ligninu in nezreaganem glikolu. Trak pri  $1059\text{ cm}^{-1}$  se nanaša na eterski kisik (C-O-C), ki je prisoten v glukoznem obroču. Tretji značilen trak pa je pri  $1720\text{ cm}^{-1}$  in kaže na prisotnost karbonilne vezi (C=O), za katero sklepamo, da je nastala z razpadom glukozida v levulinsko kislino. (Pretsch in sod., 1982) Iz slike 46 vidimo, da se intenziteta traku pri  $1720\text{ cm}^{-1}$  s časom reakcije povečuje, kar pomeni, da med procesom utekočinjenja lesa nastaja levulinska kislina in se tako njen delež s časom reakcije povečuje.

Z FT-IR spektroskopijo smo analizirali tudi vzorce različnih drevesnih vrst, z namenom da ugotovimo ali obstajajo in kakšne so razlike v kemični sestavi utekočinjenega lesa med posameznimi drevesnimi vrstami. Primerjavo IR spektrov vzorcev lesa hrasta, bukke, topola in smreke prikazuje slika 47. Iz slike vidimo, da bistvenih razlik v sestavi utekočinjenega lesa med iglavci in listavci ni. Prav tako tudi ni razlik med posameznimi drevesnimi vrstami.



Slika 47: Primerjava IR spektrov vzorcev različnih drevesnih vrst

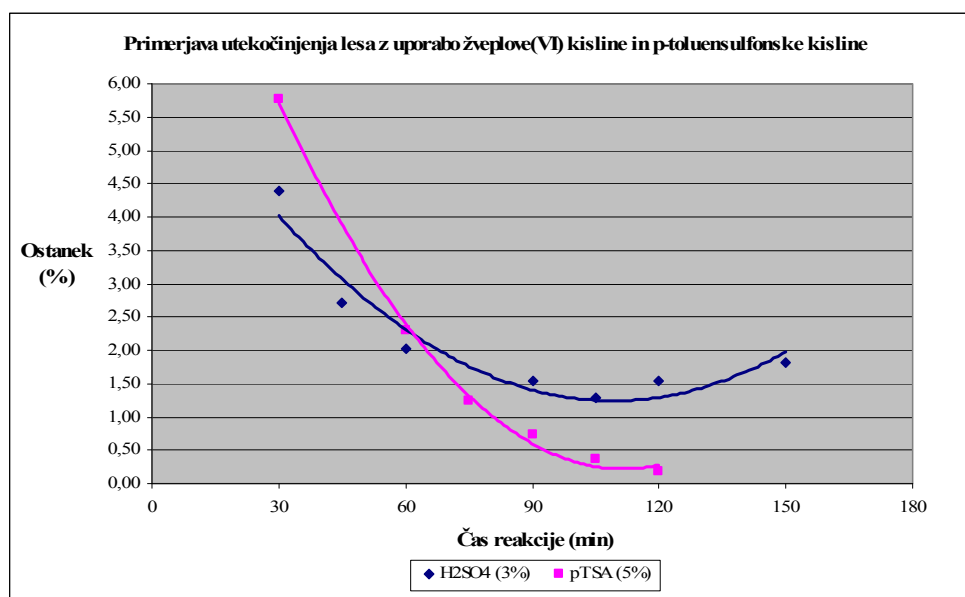
Pri utekočinjenju lesa z različnimi reagenti, pri čemer smo kot katalizator uporabili žveplovo(VI) kislino, smo ugotovili, da različni reagenti različno vplivajo na delež suhega ostanka oziroma na izkoristek reakcije. Pri utekočinjenju lesa bukve z propilen glikolom, dipropilen glikolom, neopentil glikolom in trimetilol propanom smo dosegli delež suhega ostanka 0,00 %, kar pomeni 100 % izkoristek utekočinjenja lesa. Pri propilen glikolu je do najmanjšega ostanka prišlo pri času reakcije 150 minut. Pri dipropilen glikolu smo najmanjši ostanek dosegli prej in sicer pri času reakcije 105 minut, vendar pa je pri tem izhajala velika količina stranskih produktov, kar pomeni, da se je količina snovi v reaktorju hitro manjšala. Pri neopentil glikolu in trimetilol propanu smo 100 % izkoristek dosegli že po 45 minutah utekočinjenja, zato lahko rečemo, da sta bila najbolj učinkovita med vsemi reagenti. Zelo visok izkoristek smo dosegli tudi pri utekočinjenju z glicerolom. Pri času reakcije 120 minut je delež suhega ostanka znašal 0,15 %, kar pomeni izkoristek utekočinjenja 99,85 %, vendar pa je za utekočinjenje lesa z glicerolom značilna hitra eksotermna rekondenzacija, posledica katere je hitro povečanje gostote vzorcev in temperature v reaktorju, zato je potrebno pozorno spremljanje reakcije utekočinjenja. Poleg tega se zmes v reaktorju peni in je potrebno dodajanje sredstva proti penjenju. Do razmeroma hitre rekondenzacije je prišlo tudi pri dietilen glikolu, vendar pa pri tem gostota vzorcev in temperatura v reaktorju nista bistveno narastli. Pri utekočinjenju z dietilen glikolom je bil izkoristek v primerjavi z drugimi reagenti najslabši in je dosegel vrednost 98,25 %, pri čemer je bil minimalni delež suhega ostanka 1,75 %. Pri utekočinjenju z etilen glikolom smo minimalni delež suhega ostanka dosegli po 105 minutah utekočinjenja in je le-ta znašal 1,29 %, kar pomeni izkoristek utekočinjenja 98,71 %. Primerjava največjih doseženih izkoristkov za posamezen reagent je prikazana na sliki 48.



Slika 48: Primerjava izkoristkov različnih reagentov pri utekočinjenju lesa bukve z uporabo žveplovi(VI) kisline

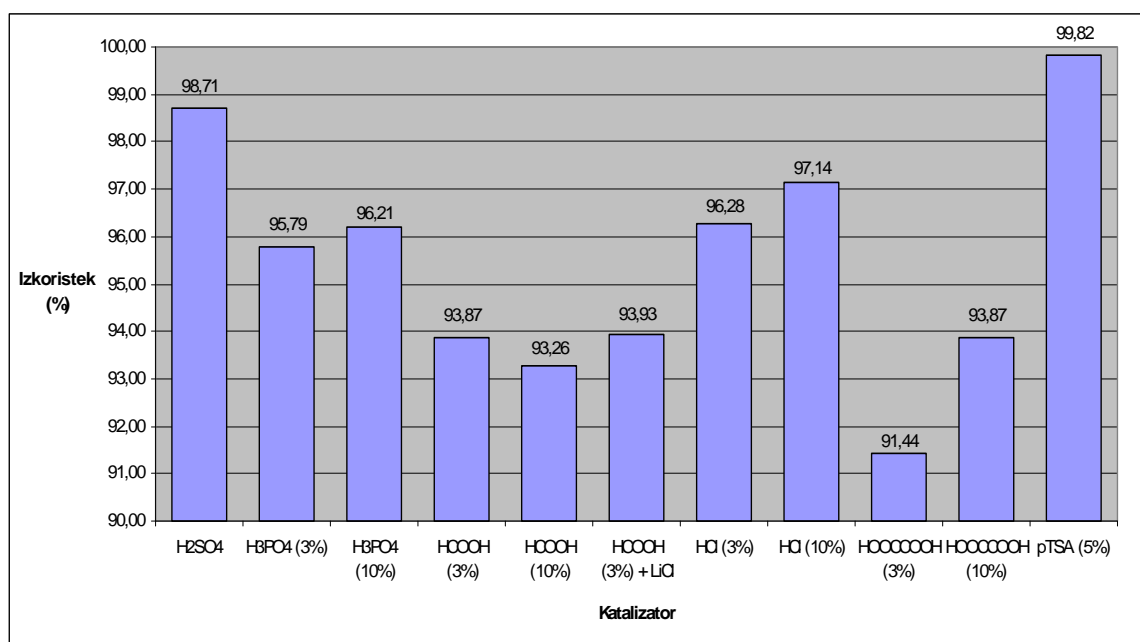
Rezultati so tako pokazali, da izbira reagenta vpliva na utekočinjenje lesa, pri čemer sta najbolj učinkovita neopentil glikol in trimetilol propan.

Ugotavljali smo tudi vpliv kislinskih katalizatorjev na delež suhega ostanka oziroma na izkoristek utekočinjenja, kjer smo utekočinjali les bukve in kot reagent uporabili etilen glikol. Kot najbolj učinkovita katalizatorja sta se izkazali žveplova(VI) in p-toluensulfonska kislina. Primerjavo utekočinjenja z obema kislinama prikazuje graf na sliki 49. Pri utekočinjenju s p-toluensulfonsko kislino smo pri 120 minutah dosegli izkoristek utekočinjenja 99,82 % z deležem suhega ostanka 0,18 %, pri utekočinjenju z žveplovo(VI) kislino pa smo pri času 105 minut dosegli izkoristek utekočinjenja 98,71 % z deležem suhega ostanka 1,29 %. Iz grafa vidimo, da je bilo utekočinjenje pri uporabi p-toluensulfonske kisline hitrejše in da smo dosegli manjši delež suhega ostanka.



Slika 49: Primerjava utekočinjenja lesa bukve z uporabo žveplove(VI) in p-toluensulfonske kisline

Fosforjeva(V) kislina, mravljična kislina, klorovodikova kislina in oksalna kislina so se izkazale za neučinkovite, kljub temu, da smo količino kisline povečali na 10 %. Pri le-teh smo les najprej utekočinjali s 3 % količino kisline, vendar je bil minimalni delež suhega ostanka pri vseh velik v primerjavi z najmanjšim deležem suhega ostanka pri p-toluensulfonski in žveplove(VI) kislini. Pri fosforjevi(V) kislini je bil minimalni delež suhega ostanka 4,21 %, pri klorovodikovi kislini 3,72 %, pri oksalni kislini 8,56 % in pri mravljični kislini 6,13 %. Pri slednji smo utekočinjenje izvedli še enkrat ter dodali litijev klorid. Pri času reakcije 90 minut smo določili delež suhega ostanka 6,07 % in ga primerjali z rezultati kjer litijevega klorida nismo dodali. Ugotovili smo, da litijev klorid ni vplival na povečanje izkoristka utekočinjenja. Ker s 3 % količino kisline nismo dosegli visokih izkoristkov, smo količino povečali na 10 %. Rezultati so pokazali, da tudi večja količina teh kislin ni bistveno povečala izkoristka utekočinjenja. Pri fosforjevi(V) kislini je bil dosežen minimalni delež suhega ostanka 3,79 %, pri klorovodikovi kislini 2,86 %, pri oksalni kislini 6,13 % in pri mravljični kislini 6,74 %. Ostanki so bili torej ne glede na količino kisline, v primerjavi s p-toluensulfonsko in žveplove(VI) kislino, veliki in zato te kisline niso primerne za utekočinjenje lesa, kjer želimo doseči čim večji izkoristek. Primerjava največjih doseženih izkoristkov za posamezne kislinske katalizatorje je prikazana na sliki 50.



Slika 50: Primerjava izkoristkov različnih katalizatorjev pri utekočinjenju lesa bukve z etilen glikolom

Les različnih drevesnih vrst, z različnimi reagenti in z uporabo različnih katalizatorjev smo utekočinjali tako, da je bilo razmerje med lesom in reagentom 1:6. Ker smo želeli ugotoviti ali razmerje med lesom in reagentom vpliva na delež ostanka oziroma izkoristek utekočinjenja in kakšen je ta vpliv, smo to razmerje zmanjšali na 1:4 in 1:2. Za utekočinjenje lesa v razmerju 1:4 smo uporabili les bukve, glicerol in žveplovo(VI) kislino. Pri času reakcije 180 minut je delež suhega ostanka znašal 0,17 %, kar pomeni izkoristek utekočinjenja 99,83 %. Če primerjamo te rezultate z rezultati utekočinjenja z glicerolom in žveplovo(VI) kislino v razmerju 1:6, vidimo, da smo pri nižjem razmerju dosegli skoraj enak izkoristek, vendar pa v daljšem času. Utekočinjenje lesa v razmerju 1:4 je namreč potekalo veliko počasneje, kar bi lahko bila posledica tega, da se pri manjšem razmerju sestavine v začetku utekočinjenja nekoliko težje mešajo, kar potem lahko podaljša čas ko začnejo sestavine reagirati. Za utekočinjenje lesa v razmerju 1:2 smo uporabili les bukve, kot reagent glicerol in kot katalizator p-toluensulfonsko kislino. Pri času reakcije 105 minut smo dosegli delež suhega ostanka 0,58 % oziroma 99,42 % izkoristek utekočinjenja. Če rezultate primerjamo z rezultati utekočinjenja z uporabo p-toluensulfonske kisline v razmerju 1:6, vendar ob uporabi etilen glikola vidimo, da smo pri obeh razmerjih pri času reakcije 105 minut dosegli skoraj enak izkoristek. Pri tem je bil do tega časa pri razmerju 1:2 delež suhega ostanka, v primerjavi z razmerjem 1:6, večji, kar je lahko prav tako

posledica težjega mešanja sestavin v začetni fazi utekočinjenja. Iz dobljenih rezultatov vidimo, da razmerje med lesom in reagentom nima bistvenega vpliva na izkoristek utekočinjenja. Ocenjujemo, da sta bolj pomembna intenzivnost mešanja in način dodajanja lesa v reakcijsko zmes, namreč pri nižjem razmerju so se sestavine v začetni fazi utekočinjenja mešale težje, kar je podaljšalo čas, ko so zreagirale. Če les dodajamo postopoma, pa se le-ta lahko omoči sproti in reakcija poteče takoj. Razlike v izkoristkih so bile zato majhne.

## 5.2 SKLEPI

V diplomski nalogi smo raziskali utekočinjenje lesa različnih drevesnih vrst. Prav tako smo raziskali vpliv reagenta, katalizatorja ter razmerja med lesom in reagentom na utekočinjenje lesa. Pri tem smo spremljali delež suhega ostanka, ki nam je povedal kakšen je izkoristek utekočinjenja. Iskali smo optimalno rešitev postopka utekočinjenja lesa, kjer bi bil izkoristek utekočinjenja največji.

Uporabili smo les hrasta, bukve, topola in smreke. Kot reagent smo uporabili etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol, dipropilen glikol, glicerol, neopentil glikol in trimetilol propan. Kot katalizatorje pa žveplovo(VI) kislino, fosforjevo(V) kislino, mravljično kislino, klorovodikovo kislino, oksalno kislino in p-toluensulfonsko kislino.

Pri utekočinjenju lesa različnih drevesnih vrst smo ugotovili, da na izkoristek utekočinjenja lesa drevesna vrsta nima bistvenega vpliva. Prav tako ni različnega vpliva med listavci in iglavci, čeprav imajo različno anatomsko in kemično zgradbo. Pri utekočinjenju vseh drevesnih vrst, kjer smo uporabili reagent etilen glikol in katalizator žveplovo(VI) kislino, je po času, ko smo dosegli minimalni delež suhega ostanka, prišlo do rekondenzacije, ki se je odražala v počasnem zviševanju suhega ostanka.

Pri raziskovanju vpliva reagenta na delež suhega ostanka oziroma izkoristek reakcije smo ugotovili, da sta najbolj učinkovita neopentil glikol in trimetilol propan, pri katerih smo dosegli 100 % izkoristek že po 45 minutah utekočinjenja. 100 % izkoristek smo dosegli sicer tudi pri propilen glikolu, vendar šele po 150 minutah utekočinjenja ter pri dipropilen

glikolu, pri katerem pa je nastajalo veliko stranskih produktov in se je količina snovi v reaktorju zelo hitro manjšala. Visok izkoristek (99,85 %) smo dosegli tudi pri glicerolu. Za utekočinjenje z glicerolom je značilna razmeroma hitra rekondenzacija, ki se odraža v hitrem povečanje gostote vzorcev in temperature v reaktorju, zato je potrebno pozorno spremljanje reakcije utekočinjenja. Poleg tega je zaradi penjenja zmesi v reaktorju potrebno dodajanje sredstva proti penjenju. Slabši izkoristek utekočinjenja smo dosegli z etilen glikolom in dietilen glikolom.

Kot dobra katalizatorja sta se izkazali žveplova(VI) kislina, s katero smo dosegli 98,71 % izkoristek, ter p-toluensulfonska kislina, pri kateri je bil izkoristek 99,82 %. Fosforjeva(V) kislina, mravljična kislina, klorovodikova kislina in oksalna kislina pa se niso izkazale kot dovolj učinkovite, tako ne pri količini 3 % kot tudi ne pri 10 % količini kisline. Prav tako tudi dodatek litijevega klorida mravljični kislini, ni vplival na zvišanje izkoristka.

Ugotavljali smo tudi vpliv razmerja med lesom in reagentom na izkoristek utekočinjenja. Razmerje 1:6 smo zmanjšali na 1:4 in 1:2. Za utekočinjenje v razmerju 1:4 smo uporabili glicerol in žveplovo(VI) kislino, za utekočinjenje v razmerju 1:2 glicerol in p-toluensulfonsko kislino. Rezultati so pokazali, da razmerje med lesom in reagentom nima bistvenega vpliva na sam izkoristek utekočinjenja. Ocenjujemo, da sta pomembnejša dejavnika intenzivnost mešanja in način dodajanja lesa v reakcijsko zmes. Če les dodajamo postopoma, da se sproti omoči, se reakcija sproži takoj, zato tudi takoj opazimo intenzivno obarvanje reakcijske zmesi in nastanek tekoče faze. Razlike med izkoristki so bile zato, pri sicer učinkovitih formulacijah, majhne.



## 6 POVZETEK

Med predelavo in mehansko obdelavo lesa nastajajo lesni ostanki, ki jih lahko nadalje obdelamo, predelamo in uporabimo. Eden izmed postopkov nadaljnje obdelave lesnih ostankov je tudi utekočinjenje lesa, pri katerem les kemično obdelamo z določenimi kemikalijami. Pri tem uporabimo določen reagent ter katalizator, ki pospeši hitrost kemične reakcije. Med utekočinjenjem lesa pride zaradi reakcij s polioli ali fenolom do razgradnje lesnih komponent. Utekočinjen les vsebuje hidroksilne skupine, ki so sposobne tvoriti estrske vezi in tako nastanejo poliestri.

Negativen pojav pri utekočinjenju lesa ob uporabi kislinskih katalizatorjev je rekondenzacija, pri kateri pride do ponovne kondenzacije že razgrajenih komponent lesa. Zaradi rekondenzacije se poveča delež suhega ostanka, kar pomeni zmanjšanje izkoristka utekočinjenja.

V diplomski nalogi smo želeli optimizirati postopek utekočinjenja lesa tako, da bi pri uporabi določene kombinacije drevesne vrste, reagenta in kislinskega katalizatorja dosegli čim večji izkoristek. Drevesne vrste, ki smo jih uporabili so bile bukev, hrast, topol in smreka. Za reagente smo uporabili različne poliole in sicer etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol, dipropilen glikol, glicerol, neopentil glikol in trimetilol propan. Za kislinske katalizatorje smo uporabili žveplovo(VI) kislino, fosforjevo(V) kislino, mravljično kislino, klorovodikovo kislino, oksalno kislino in p-toluensulfonsko kislino.

Primerjava izkoristka utekočinjenja različnih drevesnih vrst je pokazala, da izbira drevesne vrste ne vpliva bistveno na izkoristek utekočinjenja. Prav tako smo ugotovili, da ni razlik med listavci in iglavci. Pri vseh drevesnih vrstah je bil izkoristek več kot 98%, kar je zelo dobro. Pri utekočinjenju vseh drevesnih vrst je po času, ko smo dosegli minimalni delež suhega ostanka, prišlo do rekondenzacije.

Med reagenti sta bila najbolj učinkovita neopentil glikol in trimetilol propan, pri katerih smo dosegli 100 % izkoristek že po 45 minutah utekočinjenja. 100 % izkoristek smo dosegli tudi pri propilen glikolu, vendar pri daljšem času reakcije, ter pri dipropilen glikolu, pri katerem pa je nastajalo veliko stranskih produktov in se je količina snovi v reaktorju zelo hitro manjšala. Visok izkoristek smo dosegli tudi pri glicerolu, vendar je za glicerol značilna razmeroma hitra rekondenzacija, ki se odraža v hitrem povečanje gostote vzorcev in temperature v reaktorju, zato je potrebno pozorno spremljanje utekočinjenja. Poleg tega je zaradi penjenja zmesi v reaktorju potrebno dodajanje sredstva proti penjenju. Slabši izkoristek utekočinjenja smo dosegli z etilen glikolom in dietilen glikolom.

Med katalizatorji sta bili najbolj učinkoviti žveplova(VI) kislina in p-toluensulfonska kislina. Fosforjeva(V) kislina, mravljična kislina, klorovodikova kislina in oksalna kislina pa se niso izkazale kot dovolj učinkovite, tako ne pri količini 3 % kot tudi ne pri 10 % količini kisline. Prav tako tudi dodatek litijevega klorida ni vplival na zvišanje izkoristka.

Ugotavljali smo tudi vpliv razmerja med lesom in reagentom na izkoristek utekočinjenja. Razmerje 1:6 smo zmanjšali na 1:4 in 1:2. Rezultati so pokazali, da razmerje med lesom in reagentom nima bistvenega vpliva na izkoristek utekočinjenja. Ocenjujemo, da sta pomembnejša dejavnika intenzivnost mešanja in način dodajanja lesa v reakcijsko zmes. Razlike med izkoristki so bile zato, pri sicer učinkovitih formulacijah, majhne.

Pri utekočinjenju lesa lahko dosegamo zelo visoke izkoristke, pri čemer moramo biti pozorni predvsem pri izbiri reagenta in katalizatorja, medtem ko drevesna vrsta ter razmerje med količino lesa in količino reagenta nimata bistvenega pomena.

## 7 VIRI

1,1,1-trimethylolpropane (hexaglycerine). Chemicalland 21.

<http://chemicalland21.com/industrialchem/organic/1,1,TRIMETHYLOLPROPANE.htm>  
(10.3.2008)

1,4-Dioxane. Wikipedia. (31.5.2008)

<http://en.wikipedia.org/wiki/1,4-Dioxane> (15.6.2008)

Bouvier J.M., Gelus M., Maugendre S. 1988. Wood liquefaction - an overview. Applied energy, 30, 2: 85-98

Čufar K. 2002. Anatomija lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 120 str.

Čufar K. 2001. Opisi lesnih vrst. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 55 str.

Diethylene glycol. Wikipedia.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Diethylene\\_glycol](http://en.wikipedia.org/wiki/Diethylene_glycol) (4.3.2008)

Dioxolane. Wikipedia. (17.3.2008)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Dioxolane> (15.6.2008)

Dipropylene glycol: chemical product info at Chemindustry.ru.

[http://chemindustry.ru/Dipropylene\\_Glycol.php](http://chemindustry.ru/Dipropylene_Glycol.php) (5.3.2008)

Fengel D., Wegener G. 1984. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin, Walter de Gruyter: 613 str.

Honglu X., Tiejun S. 2006. Wood liquefaction by ionic liquids. *Holzforschung*, 60, 5: 509-512

Kemija. 1976. Ljubljana, Cankarjeva založba: 265 str.

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

Kobayashi M., Asano T., Kajiyama M., Tomita B. 2004. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *Journal of wood science*, 50, 5: 407-414

Kobayashi M., Tukamoto K., Tomita B. 2000. Application of liquefied wood to a new resin system - synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. *Holzforshung*, 54, 1: 93-97

Kržan A., Kunaver M. 2005. Microwave heating in wood liquefaction. *Journal of applied polymer science*, 101, 2: 1051-1056

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

Lee S., Teramoto Y., Shiraishi N. 2002a. Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam. *Journal of applied polymer science*, 84, 3: 468-472

Lee S., Teramoto Y., Shiraishi N. 2002b. Biodegradable polyurethane foam from liquefied waste paper and its thermal stability, biodegradability, and genotoxicity. *Journal of applied polymer science*, 83, 7: 1482-1489

Lee W.J., Liu C.T. 2003. Preparation of liquefied bark-based resol resin and its application to particle board. *Journal of applied polymer science*, 87, 11: 1837-1841

Leksikon kemije. 2001. Ljubljana, Mladinska knjiga: 245 str.

Levene P. A., Walti A. 1927. On condensation products of propylene oxide and of glycidol. *The journal of biological chemistry*, 75, 1: 325-336

Maldas D., Shiraishi N. 1996. Liquefaction of wood in the presence of phenol using sodium hydroxide as a catalyst and some of its characterizations. *Polymer – plastics technology and engineering*, 35, 6: 917-933

Neopentyl glycol (2,2-dimethyl-1,3-propanediol). *Chemicaland 21*.

<http://chemicaland21.com/specialtychem/perchem/NEOPENTYL%20GLYCOL.htm>  
(10.3.2008)

Odpadki in ravnanje z njimi, po dejavnosti podjetja. Statistični urad Republike Slovenije. (2007)

[http://www.stat.si/letopis/2007/29\\_07/29-13-07.xls](http://www.stat.si/letopis/2007/29_07/29-13-07.xls) (13.5.2008)

p-Toluenesulfonic acid. Wikipedia.

[http://en.wikipedia.org/wiki/P-Toluenesulfonic\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/P-Toluenesulfonic_acid) (3.3.2008)

Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W. 1982. Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama. Zagreb, Savez kemičara i tehnologa Hrvatske u okviru izdavačke djelatnosti časopisa »Kemija u industriji«: 300 str.

Propylene glycol. Wikipedia.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Propylene\\_glycol](http://en.wikipedia.org/wiki/Propylene_glycol) (4.3.2008)

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

Schröter W., Lautenschläger K., Bibrack H. 1993. Kemija: splošni priročnik. Ljubljana, Tehniška založba Slovenije: 712 str.

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

Tišler V. 2002. Utekočinjen les in njegova uporaba. Les, 54, 9: 281-284

Tohmura S., Li G., Qin T. 2005. Preparation and characterization of wood polyalcohol-based isocyanate adhesives. Journal of applied polymer science, 98, 2: 791-795

Wagenführ R. 1996. Holzatlas. Leipzig, Fachbuchverlag: 688 str.

Yamada T., Ono H. 2001. Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. Journal of wood science, 47, 6: 458-464

Zule J. 2004. Možnosti celovite izrabe lignocelulozne biomase v celulozni in papirni industriji. Les, 56, 1-2: 4-9

## **ZAHVALA**

Hvala mentorici prof. dr. Vesni Tišler za pomoč pri nastajanju in oblikovanju diplomskega dela.

Hvala somentorju doc. dr. Matjažu Kunaverju za pomoč pri eksperimentalnem delu diplomske naloge ter za pomoč pri nastajanju in oblikovanju diplomskega dela.

Hvala recenzentu prof. dr. Marku Petriču za strokovno recenzijo diplomske naloge.

Hvala prijateljici Anji Vidmar za pomoč in podporo.

Hvala staršem, ki so mi omogočili študij, ter sestri in prijateljem za vzpodbudo in podporo.