



UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Matic PLEŠNIK

**UTEKOČINJENJE PRAHU PLUTE ZA PRIPRAVO
POVRŠINSKIH PREMAZOV**

DIPLOMSKI PROJEKT

Univerzitetni študij - 1. stopnja

Ljubljana, 2011

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Matic PLEŠNIK

**UTEKOČINJENJE PRAHU PLUTE ZA PRIPRAVO POVRŠINSKIH
PREMAZOV**

DIPLOMSKI PROJEKT
Univerzitetni študij - 1. stopnja

**LIQUEFACTION OF CORK POWDER FOR PREPARATION OF
SURFACE COATINGS**

B. Sc. Thesis
Academic Study Programmes

Ljubljana, 2011

Diplomski projekt je zaključek Univerzitetnega študija lesarstvo – 1. stopnja. Delo je bilo opravljeno v Laboratoriju za obdelavo površin na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin (Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo).

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval prof. dr. Marka Petriča, za recenzenta pa izr. prof. dr. Milana Šerneka.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr.
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član: prof. dr. Marko Petrič
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član: izr. prof. dr. Milan Šernek
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Datum zagovora:

Diplomski projekt je rezultat lastnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svojega diplomskega projekta na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je delo, ki sem ga oddal v elektronski obliki, identično tiskani verziji.

Matic Plešnik

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Du1
DK	UDK 674.07
KG	pluta/utekočinjenje/premazi za les/površinske lastnosti premazov
AV	PLEŠNIK, Matic
SA	PETRIČ, Marko (mentor)/ŠERNEK, Milan (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2011
IN	UTEKOČINJENJE PRAHU PLUTE ZA PRIPRAVO POVRŠINSKIH PREMAZOV
TD	Diplomski projekt (Univerzitetni študij - 1. stopnja)
OP	VIII, 40 str., 11 pregl., 19 sl., 17 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Optimirali smo utekočinjenje prahu plute (<i>Quercus suber</i> L.) in utekočinjeno pluto uporabili za izdelavo poliuretanskih premazov za les. Prah plute smo utekočinili v glicerolu, z žveplove(VI) kislino kot katalizatorjem ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $t = 120$ min). Z dodajanjem različnih izocianatnih utrjevalcev in katalizatorjev smo poiskali formulacije poliuretanskih premazov, ki so tvorile najustreznejše utrjene filme. Lastnosti površin novih premazov iz utekočinjene plute smo okarakterizirali po standardnih postopkih. Pri vseh premazih smo zasledili slabo odpornost proti vodi.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- ND Du1
- DC UDC 674.07
- CX cork/liquefaction/wood coatings/properties
- AU PLEŠNIK, Matic
- AA PETRIČ, Marko (supervisor)/ŠERNEK, Milan (reviewer)
- PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science
- PY 2011
- TI LIQUEFACTION OF CORK POWDER FOR PREPARATION OF SURFACE COATINGS
- DT B. Sc. Thesis (Academic Study Programmes)
- NO VIII, 40 p., 11 tab., 19 fig., 17 ref.
- LA sl
- Al sl/en
- AB We optimised liquefaction of cork (*Quercus suber* L.) dust, and on the basis of the liquefied cork prepared novel polyurethane wood coatings. The cork dust was liquefied ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 120\text{ min}$) in glycerol, with the addition of H_2SO_4 as a catalyst. To the liquefied cork, various isocyanate curing agents and catalysts were added in order to find the most appropriate formulations for novel polyurethane wood coatings. Some surface properties of the selected liquefied cork based wood coatings were characterised by standard procedures. All the coatings tested, exhibited quite low resistance against water.

KAZALO VSEBINE

	Str.
Ključna dokumentacijska informacija(KDI).....	III
Key words documentation(KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic.....	VII
Kazalo slik	VII
1 UVOD.....	1
2 PREGLED LITERATURE.....	2
2.1 POVRŠINSKA OBDELAVA LESA.....	2
2.2 POLIURETANI.....	2
2.2.1 Poliuretanski materiali v lesarstvu.....	3
2.2.2 Poliuretanski premazi za les	4
2.2.2.1 Dvokomponentni PU premazi.....	4
2.2.2.2 Enokomponentni PU premazi	5
2.2.3 PU premazi iz utekočinjenega lesa	5
2.3 PLUTA.....	6
2.4 SUBERIN	7
3 MATERIALI IN METODE.....	9
3.1 MATERIALI	9
3.1.1 Pluta	9
3.1.2 Glicerol (propan-1,2,3-triol)	9
3.1.3 Žveplova(VI) kislina (H ₂ SO ₄).....	9
3.1.4 Izocianatni utrjevalci.....	9

3.1.5	Katalizatorja	10
3.1.6	Lesena podlaga	10
3.2	OPTIMIZACIJA POSTOPKA UTEKOČINJANJA PLUTE	10
3.3	UTEKOČINJANJE PLUTE	12
3.4	OPTIMIRANJE VSEBNOSTI UTEKOČINJENE PLUTE V PREMAZU	14
3.5	OPTIMIRANJE VSEBNOSTI IN RAZMERJA KATALIZATORJEV	17
3.6	DOLOČANJE LASTNOSTI UTRJENIH FILMOV	21
3.1.2	Trdota	22
3.6.2	Sijaj.....	23
3.6.3	Oprijemnost	23
3.6.4	Odpornost proti razenju	24
3.6.5	Odpornost premaza proti hladnim tekočinam	25
4	REZULTATI	27
4.1	IZRAČUN OPTIMALNEGA ČASA UTEKOČINJENJA	27
4.2	IZRAČUN IZKORISTKA UTEKOČINJENJA.....	28
4.3	REZULTATI POVRŠINSKIH TESTOV	28
3.1.2	Trdota površin	28
4.3.2	Sijaj.....	30
4.3.3	Oprijemnost premazov iz utekočinjene plute na ivernih ploščah, obloženih z bukovim furnirjem	31
4.3.4	Odpornost površine proti razenju	31
4.3.5	Odpornost premazov proti hladnim tekočinam	32
5	RAZPRAVA	33
5.1	PRIMERJAVA REZULTATOV UTEKOČINJENJA	33
5.2	PRIMERJAVA REZULTATOV TESTIRANJA LASTNOSTI POVRŠIN Z LASTNOSTMI PRIMERLJIVIH PREMAZOV	33

6	SKLEPI	35
7	POVZETEK	36
8	VIRI	38
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	Str.
Preglednica 1: Poimenovanje vzorcev.	17
Preglednica 2: Vsebnost katalizatorjev v vzorcih 5A.	18
Preglednica 3: Vsebnost katalizatorjev v vzorcih 6B.	19
Preglednica 4: Vsebnost katalizatorjev v vzorcih 7D.	20
Preglednica 5: Lestvica ocen površine trajnih poškodb površine (SIST EN 12720, 1997). 26	
Preglednica 6: Izkoristki utekočinjenja (DUP).	27
Preglednica 7: Čas, potreben za iznihanje nihala.	29
Preglednica 8: Izmerjene vrednosti sijaja pod vpadnim kotom svetlobe 60 °.	30
Preglednica 9: Oprijemnost (MPa) novih premaznih formulacij iz utekočinjene plute.	31
Preglednica 10: Ocene trajnih poškodb vzorcev 5A10 in 6B12.	32
Preglednica 11: Primerjava lastnosti površin premazov iz utekočinjene plute (5A10 in 6B12) z lastnostmi površin premazov iz utekočinjenega lesa in komercialnega poliuretanskega laka.	34

KAZALO SLIK

	Str.
Slika 1: Reakcija hidroksilnih skupin z diizocianatom in nastanek uretana (Petrič, 2008)...	6
Slika 2: Mešanje finih delcev plute z glicerolom v reaktorju.....	11
Slika 3: Oprema za utekočinjanje v reaktorju (100 ml).	13
Slika 4: Odparjevanje dioksana iz utekočinjenega produkta pri.	14
Slika 5: 88 različnih formulacij dvokomponentnih poliuretanskih premazov.	15

Slika 6: Vidne sledi zrn katalizatorja(levo), trenje zrn katalizatorja(desno).	15
Slika 7: Neprimerni vzorci premaza.	16
Slika 8: Reakcije, ki potekajo v dvokomponentnem poliuretanskem sistemu, med vodo in poliuretanskim utrjevalcem (Bock, 2001).	16
Slika 9: Vzorci formulacije 5A.	18
Slika 10: Vzorci formulacije 6B.....	19
Slika 11: Vzorci formulacije 7D.	20
Slika 12: Formulacija 5A10, nanesena na leseno podlago in steklo.....	21
Slika 13: Königovo nihalo (Pavlič, 2010).	22
Slika 14: Instrument X-rite, model AcuGloss™ TRI, za merjenje sijaja.	23
Slika 15: Adhezijski lom odtrganega pečata.	23
Slika 16: Predvidena oprema za izvajanje testov oprijemnosti z odtrganjem pečatov (Pavlič, 2010).....	24
Slika 17: Razenje z vzmetnim svinčnikom.....	25
Slika 18: Sledi vode in alkohola na vzorcu 5A10.	26
Slika 19: Delež utekočinjenega produkta v odvisnosti od časa reakcije.	27

1 UVOD

Les je najpomembnejša obnovljiva surovina. Potreba po lesu se veča, narašča pa tudi raznolikost njegove uporabe in kombinacij z drugimi vrstami materialov (plastika, kovine, sintetična vlakna). Pri predelavi in obdelavi lesa nastajajo številni lesni ostanki v obliki žagovine, krajnikov, očelkov, žamanja, lesnega prahu in skobljancev ter lubje, ki jih lahko nadalje obdelamo, predelamo in uporabimo za različne namene. Z utekočinjanjem biomase se je odprla nova možnost uporabe ostankov. Utekočinjen les se pojavlja v raziskavah na več področjih, kot npr. za izdelavo lepil, poliuretanskih pen, za impregnacijo lesa, kot gorivo in za izdelavo površinskih premazov.

Pluta se zaradi svojih značilnih lastnosti (elastičnost, voodpomost, ognje odpornost, velika plovnost) na veliko uporablja v različnih izdelkih. Največ plute (okoli 50 % celotne svetovne proizvodnje) pridobijo v plantažah hrasta plutovca na Portugalskem. Večji delež plute pa se uporabi za izdelavo plutovinastih zamaškov za vino. Pluto najprej pariyo ali prekuhajo in jo razrežejo na pasove, iz katerih potem izrezujejo zamaške ali druge predmete. Zamaške nato še ostružijo in obrusijo, parafinirajo in sortirajo. Odpadke predelave plute uporabljajo tudi za izdelavo izolacijskih plošč, umetne plute, linoleja, oglasnih desk, talnih oblog, plovcev in za različne druge izdelke. Zaradi dobrih izolacijskih lastnosti pa jih včasih uporabljajo tudi v gradbeništvu in sicer tako, da plutovinast granulato vmešajo v beton. Še vedno pa ni možno porabiti vseh ostankov, ki nastajajo pri proizvodnji izdelkov iz plute. Tako pri brušenju plutovinastih zamaškov ostaja fin prah, ki je trenutno skoraj neuporaben. Le-tega bi bilo mogoče koristno izkoristiti kot vir naravnih polimerov oz. surovino za utekočinjanje. Utekočinjeno pluto bi lahko npr. uporabili za izdelavo lepil ali površinskih premazov. V literaturi podatkov o utekočinjanju plute še ni zaslediti.

2 PREGLED LITERATURE

2.1 POVRŠINSKA OBDELAVA LESA

Zaradi različnih mehanskih, kemijskih in drugih vplivov, ki so jim med uporabo izpostavljene lesene površine, jih moramo ustrezno površinsko obdelati. Površinska obdelava lesa s premazi je tehnološki postopek, s katerim površino lesa oplemenitimo z brušenjem in glajenjem, nanašanjem različnih premaznih sredstev (barv, lakov, lazur ...), z utrjevanjem in s končno obdelavo površine.

Postopek površinske obdelave je navkljub včasih navidezni preprostosti (npr. ročno nanašanje s čopičem ali valjčkom) precej zahteven, zato je možnost nastanka nepravilnosti in napak velika. Najprej je potrebno natančno brušenje, s katerim prilagodimo gladkost površin našim zahtevam. Če želimo spremeniti barvo podlage, sledita beljenje ali luženje površin. Tanka plast tekoče barve na lesu se mora nato posušiti in spremeniti v film, kar dosežemo s sušenjem.

Pri sušenju hlapne snovi iz premaza izhlapijo v zrak, v suhi snovi pa lahko dodatno potečejo tudi različni kemijski procesi. V prvem primeru govorimo o fizikalnem, v drugem pa o kemijskem sušenju oz. utrjevanju. Površinska obdelava lesa ima dve nalogi – estetsko (dekorativno) in zaščitno. Les lahko zaščitimo pred delovanjem visokih temperatur, pred različnimi agresivnimi snovmi, pred ultravijolično svetlobo ter izboljšamo mehansko odpornost površine (Petrič, 2008).

2.2 POLIURETANI

Poliuretani so splošno, v vsakdanjem življenju, izredno pomembni polimerni materiali, prav tako pa so neprecenljivega pomena na področju lesarstva. Tako na področju površinske obdelave lesa trenutno prevladujejo poliuretanski lesni premazi, prav tako so pomembna poliuretanska lepila, poliuretanske pene pa največkrat uporabljamo kot polnila pri oblazinjenem pohištvu.

Poliuretan je vsak polimerni material, pri katerem so v verigah organske enote med seboj povezane z uretanskimi vezmi. V splošnem nastanejo z reakcijo med di- ali poli-izocianati in dvo- ali več-funkcionalnimi alkoholi.

Začetnik sinteze poliuretanskih polimerov je bil leta 1937 Otto Bayer s sodelavci. V komercialno uporabo so bili poliuretani uvedeni leta 1952, 1954 leta pa so izdelali tudi prve poliuretanske pene. Tako so leta 1960 izdelali že več kot 45.000 ton poliuretanskih pen. Ključno vlogo je pri tem odigrala avtomobilska industrija, saj so poliuretanske pene razvijali za potrebe notranje opreme osebnih avtomobilov (Petrič, 2007).

2.2.1 Poliuretanski materiali v lesarstvu

V lesarstvu se poliuretani uporabljajo kot poliuretanske pene za polnila v oblazinjenem pohištvu, ki jih izdelujejo z mešanjem poliolov, diizocianatov, katalizatorjev, sredstev za penjenje in drugih dodatkov.

Poliuretanska lepila, ki jih uporabljamo v lesarstvu, odlikuje visoka vodoodpornost. Sodobna poliuretanska lepila se odlikujejo po nizki viskoznosti in jih je zato lahko nanašati, po drugi strani pa dvokomponentna poliuretanska lepila zelo hitro utrdijo, le v nekaj sekundah (Petrič, 2007).

Gotovo pa je na področju lesarstva najpomembnejša uporaba poliuretanov za površinske lesne premaze. Zgodovinsko gledano so najbolj klasični poliuretanski premazi dvokomponentni.

2.2.2 Poliuretanski premazi za les

Za izdelavo poliuretanskih veziv za lesne premaze uporabljamo tako alifatske kot aromatske izocianate, ali pa zmesi obeh tipov. Najpomembnejši alifatski izocianat je heksametilen diizocianat, najpomembnejša aromatska izocianata pa sta 2,4- in 2,6-toluen diizocianat.

Med splošnimi prednostmi poliuretanskih premazov lahko izpostavimo dobro odpornost proti mehanskim obremenitvam (proti razenju, udarcem, obrabi), proti različnim kemikalijam, dobro elastičnost, ki zagotavlja prilagajanje delovanju lesa zaradi vlažnostnih in temperaturnih sprememb, ter predvsem zelo velik nabor zelo različnih vrst premazov, kar omogoča optimalno izbiro glede na pričakovane obremenitve s PU laki površinsko obdelanega lesnega izdelka. Po drugi strani pa je ena pomembnejših pomanjkljivosti PU lakov za les nagnjenost k rumenenju. Na splošno velja, da so poliuretani, ki so pripravljene z aromatskimi izocianati, bolj nagnjeni k rumenenju kot tisti z alifatskimi izocianati (Petrič, 2007).

2.2.2.1 Dvokomponentni PU premazi

Osnova za vezivo so »hrbtenci« polimeri, ki imajo na verigah hidroksilne skupine. Med najstarejša veziva tega tipa sodijo kombinacije z alkidnimi smolami, ki so modificirane z maščobnimi kislinami. Zamreženje alkidnih verig preko uretanskih vezi dosežemo z reakcijo s toluen diizocianati. Druga možnost so akrilne smole, ki prav tako vsebujejo hidroksilne skupine in ki jih zamrežimo z alifatskimi izocianati. Visoko zamrežene poliuretane za lesne premaze z odlično odpornostjo proti obrabi dobimo z razvejanimi poliistri ali polietri, ki morajo seveda tudi vsebovati hidroksilne skupine (Petrič, 2007).

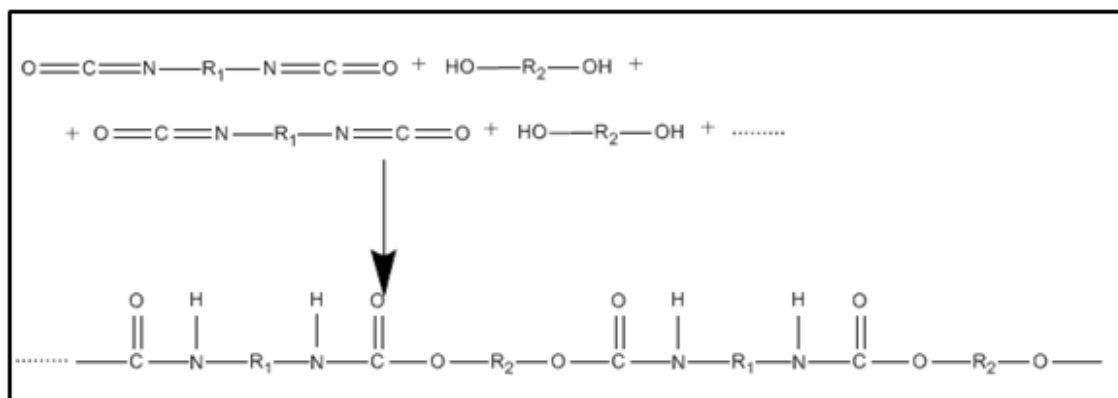
2.2.2.2 Enokomponentni PU premazi

So na področju lesarstva manj pomembni, večinoma jih uporabljamo za parketne lake. Veziva imajo tako sestavo, da prepolimeri, ki vsebujejo toluen diizociante, zreagirajo oz. zamrežijo z vlago iz zraka in/ali lesa. Poznamo tudi oksidativno sušeče poliuretanske lake na osnovi z olji modificiranih alkidov (Petrič, 2007).

2.2.3 PU premazi iz utekočinjenega lesa

Namen utekočinjenja lesa v polialkoholih je porabiti ostanke lesne industrije za izdelavo poliuretanskih smol. (Kurimoto in sod., 2000) so objavili rezultate utekočinjenja lesa štirih vrst iglavcev in treh vrst listavcev v glicerolu in dietilen glikolu (DEG). Delež neutekočinjenega lesa je bil zelo nizek (3%) število -OH skupin pa je ostalo skoraj nespremenjeno ((200-220) mg KOH/g). Ti rezultati pomenijo, da je ta topila mogoče priporočiti tudi za druge vrste lesa, saj imajo drevesne vrste v glavnem podobno kemijsko sestavo. Utekočinjanje lesnih ostankov ima dobro perspektivo kot vir naravnih polimerov za industrijo. Utekočinjene izdelke, ki imajo zmerno molekulsko maso in aktivne funkcionalne skupine, se lahko uporabi za izdelavo umetnih mas, pene, filmov in lepil (Kurimoto in sod., 2000).

Kurimoto in sod. (2000) ter Budija in Petrič (2008), so iz utekočinjenega lesa pripravili klasične poliuretanske premaze na osnovi organskih topil. Za izdelavo poliuretanskih premazov iz utekočinjenega lesa so osnova dvokomponentni poliuretanski sistemi. Osnova za vezivo so »hrbtenični« polimeri, ki imajo na verigah hidroksilne skupine, ti pa se preko uretanskih vezi povežejo z diizocianati ali poliizocianati in tako premaz utrdi (Slika 1). Za nadomestek polimerov s prostimi hidroksilnimi skupinami pa lahko uporabimo tudi utekočinjen les (Kurimoto in sod., 2000).



Slika 1: Reakcija hidroksilnih skupin z diizocianatom in nastanek uretana (Petrič, 2008).

Največkrat nezaželene reakcije so počasne naknadne reakcije izocianata z vodo, pri katerih nastane karbaminska kislina, ki je nestabilna in razpade v ogljikov dioksid in amin. Amin v naslednji fazi reagira z izocianatom in nastane urea (Petrič, 2007).

Nastali plin (CO_2) pogosto ostane vključen v matriks polimera (filma) in negativno vpliva na estetske in ostale, tudi mehanske in odpornostne lastnosti. Mehurčki v filmu pa so lahko tudi mehurčki ujetega zraka, ki se je ujel zaradi intenzivnega mešanja obeh komponent (Bock, 2001).

2.3 PLUTA

Pluta je gospodarsko zelo pomemben material, saj ima zelo dobro kombinacijo odličnih lastnosti. Pluta je lahek in prožen material, ima dobre izolativne lastnosti za toploto in zvok. Ima visok koeficient trenja, ne vpija tekočin, je kemijsko stabilna in je negorljiva. Povpraševanje na svetovnem trgu je takšno, da se letno proizvede skoraj pol milijona ton plute.

Komercialna pluta, poznana danes, se pridobiva iz lubja hrasta plutovca (*Quercus suber* L.), ki raste na Portugalskem, v Španiji, Alžiriji in Kaliforniji. To je majhno drevo, ki je uporabno le za pridobivanje plute, ki vedno znova zraste (Gibson, 1997). Že v časih pred našim štetjem se je pluta uporabljala za iste namene kot sedaj, ribiške plovce in podplate čevljev. Ves čas pa se uporablja tudi za zamaške za steklenice vina. Njena elastičnost in kemijska stabilnost ji omogočata, da ohrani vino v steklenicah nespremenjeno tudi, če vino tam zori več let. Do danes za to še niso odkrili boljšega materiala (Jose in Pereira, 2000).

Portugalska je največji svetovni proizvajalec plute, povprečna letna proizvodnja med leti 1988 in 1990 je znašala 143 tisoč ton. V tej panogi predstavlja največji delež izdelava plutovinastih zamaškov, vendar pa je izkoristek zaradi napak v pluti zelo nizek (17 %). Več kot očitno je, da se pri tem proizvede velika količina ostankov, katerim moramo prišteti še prah plute, ki nastaja pri brušenju zamaškov. Ostanki plute se uporabljajo za izdelavo več vrst komercialno zanimivih izdelkov, tako da delce plute različnih granulacij lepijo v večje bloke, iz katerih izdelujejo široko paleto izdelkov (plošče za talne in stenske obloge, izolacijske plošče, plovce, podplate čevljev, oglasne deske) (Gibson in Ashby, 1997).

Povprečna kemijska sestava plute je približno 38,6% suberina, 21,7% lignina, 18,2% polisaharidov, 15,3% ekstraktivnih snovi in 0,7% pepela (Gibson in Ashby, 1997).

2.4 SUBERIN

Zunanji del lubja hrasta plutovca (*Quercus suber* L.), splošno poznan kot pluta, je znan po veliki vsebnosti suberina, ki daje temu materialu posebne lastnosti, kot so nizka prepustnost za tekočine, elastičnost in trajna odpornost.

Suberin je biopolimer, ki je sestavni del celične stene v peridermu višje razvitih rastlin. Vezan v celično steno je razporejen v značilno multilamelarno strukturo (Kolattukudy, 1980).

Suberin je naravni alifatsko-aromatski poliester, ki ga najdemo skoraj povsod v kraljestvu rastlin v večjih ali manjših koncentracijah. Zasedimo ga predvsem v celičnih strukturah zunanjih tkiv rastlin, kjer igra temeljno vlogo zaščitne bariere med organizmom in okoljem. V višjih rastlinah je suberin organiziran v značilno lamelno strukturo in je eden glavnih elementov zunanje celične stene lubja (Jose in Pereira, 2000).

Kot v primeru lignina, tudi pri suberinu ne poznamo natančne kemijske strukture, kot na primer pri celulozi in kavčuku. Glavne sestavine alifatskih področij suberina so hidroksilne maščobne kisline, dihidroksilne kisline in homogene srednje verige dihidroksi ali epoksi derivatov, kjer prevladujejo aromatska področja (Lopes in sod., 2000).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Pluta

Pri utekočinjanju smo uporabili prah plute hrasta plutovca (*Quercus suber* L.), ki je stranski produkt v proizvodnji plutovinastih zamaškov. Prah je bil dobavljen iz portugalskega podjetja (CORTICEIRA AMORIM, S.G.P.S., S.A., Portugal).

3.1.2 Glicerol (propan-1,2,3-triol)

Glicerol je pri sobni temperaturi precej viskozna brezbarvna tekočina z gostoto 1,26 kg/L, s tališčem pri 18,2°C in vreliščem pri 290°C.

Formula: HOCH₂CH(OH)CH₂OH (Stark in Wallace, 1997)

3.1.3 Žveplova(VI) kislina (H₂SO₄)

Koncentrirana žveplova(VI) kislina je brezbarvna oljnata tekočina z gostoto 1,836 kg/L, s tališčem pri 10,3°C in vreliščem pri 338°C (Stark in Wallace, 1997).

3.1.4 Izocianatni utrjevalci

Izocianat YCM402: viskozna prozorna tekočina

Proizvajalec: Renner, Nemčija

Izocianat MD: prozorna viskozna tekočina

Kemijska formula: NCO-R-NCO

Proizvajalec: Bayer, Nemčija

Izocianat SC 290500: viskozna prozorna tekočina

Proizvajalec: Salchi, Italija

Izocianat SC290502: viskozna prozorna tekočina

Proizvajalec: Salchi, Italija

3.1.5 Katalizatorja

Katalizator A: 1,4 diazabiciklo[2.2.2.]oktan

Suha trdna snov v drobnih granulah rahlo neprijetnega vonja.

Katalizator B: dibutilkositrov dilavrat

Motna tekočina rahlo neprijetnega vonja.

3.1.6 Lesena podlaga

Premaze smo nanесли na iverno ploščo debeline 18 mm, oplemeniteno z bukovim furnirjem, katero smo pred tem obrusili z brusnim papirjem granulacije (P 120).

3.2 OPTIMIZACIJA POSTOPKA UTEKOČINJANJA PLUTE

Prah plute smo utekočinjali v 1000 ml reaktorski posodi ($T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pri postopku utekočinjanja smo najprej določili razmerje med prahom plute in glicerolom. Prah plute smo dan pred utekočinjanjem postavili v sušilnik na $104\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Zaradi zelo finih delcev smo le-te težko vmešali v glicerol (Slika 2). Zmes brez grud in kep prahu je bilo mogoče dobiti pri masnem razmerju 5:1 (glicerol : pluta). Zmesi glicerola in plute smo dodali 3 % kisline (H_2SO_4) glede na maso glicerola.

V reaktor smo natehtali (Slika 2):

- 250 g glicerola,
- 50 g suhega prahu plute
- 7,5 g kisline (H_2SO_4).



Slika 2: Mešanje finih delcev plute z glicerolom v reaktorju.

Reaktor smo postavili v kopel s silikonskim oljem (IKA, HB 4 Basic), segreti na $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reaktor smo pokrili, namestili mešalo (IKA RW20 digital) in destilacijski hladilnik. Zmes smo kuhali 180 min. Vsakih 15 min smo iz reaktorja vzeli vzorec zmesi, ga stehtali, razredčili z 1,4-dioksanom, razredčenim z vodo (80 %) in prefiltrirali vzorec s pomočjo podtladne črpalke.

Filtrirne papirje smo predhodno osušili v sušilniku (30 min pri 103 °C), oštevilčili in stehtali, po filtraciji pa skupaj z ostanki ponovno posušili (24 ur pri 103 °C) in stehtali. Tako smo vsakemu vzorcu določili delež utekočinjenega odvzetega produkta (DUP).

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

W_1 - masa suhega filtrirnega papirja s suhim ostankom (g)

W_2 - masa suhega filtrirnega papirja (g)

W_3 - masa odvzetega produkta (g)

Tako smo dobili podatke o deležih utekočinjene snovi v vzorcih na vsake 15 min reakcije. Iz teh podatkov smo razbrali, da je optimalni čas reakcije pri 180 °C 120 min, kar smo upoštevali pri nadaljnjih korakih.

3.3 UTEKOČINJANJE PLUTE

Zmes za utekočinjenje plute smo pripravili po isti recepturi, kot smo to naredili pri postopku optimiranja časa utekočinjanja. V prehodno segreto olje na 180 °C smo potopili reaktor (Slika 3), v katerega smo natehtali naslednje sestavine:

- 500 g glicerola,
- 100 g prahu plute,
- 15 g kisline (H₂SO₄).

Skozi pokrov reaktorja smo namestili mešalo, ki je zmes med reakcijo konstantno mešalo (350 obr / min), kar nam je zagotavljalo enakomerno temperaturo po vsem reaktorju in da se zmes ni prijela na dno in na stene reaktorja. Temperaturo olja okoli reaktorja smo ves čas spremljali in jo uravnavali na 180 °C. Ves čas reakcije smo na koncu destilacijskega hladilnika zbirali hlapne snovi, ki so izhajale iz reaktorja.



Slika 3: Oprema za utekočinjanje v reaktorju (100 ml).

Kot smo ugotovili pri optimizaciji postopka, je optimalen čas reakcije utekočinjenja 120 min. Po končanem utekočinjanju smo zmes ohladili in jo razredčili z 1,4-dioksanom, nato pa dvakrat prefiltrirali in filtrirne papirje za 24 ur postavili v sušilnik. Suhe filtrirne papirje z ostanki smo ponovno stehtali, ter izkoristke utekočinjenja (DUL) izračunali po enačbi:

$$DUL = \left(1 - \left(\frac{W_1 - W_2}{W_3}\right)\right) \times 100\% \quad \dots(2)$$

W_1 - masa suhih filtrirnih papirjev s suhim ostankom (g)

W_2 - masa suhih filtrirnih papirjev (g)

W_3 - masa plute (g)

Po končani filtraciji smo zmes prelili v bučko za odparjevanje, jo namestili v oljno kopel (80 °C) in tako odparili dioksan (Slika 4). Z vakuumsko črpalko smo ves čas ustvarjali podtlak, s čimer smo dosegli nižjo temperaturo vrelišča dioksana in njemu dodane vode.

Ves čas odparjevanja smo pozorno opazovali dogajanje v bučki, da ne bi zaradi previsokega podtlaka zmes zavrela. Po končanem odparjevanju smo zmes utekočinjene plute in glicerola prelili v čašo.



Slika 4: Odparjevanje dioksana iz utekočinjenega produkta pri.

3.4 OPTIMIRANJE VSEBNOSTI UTEKOČINJENE PLUTE V PREMAZU

Utekočinjeno pluto smo v tem eksperimentu poskušali vključiti v dvokomponentni poliuretanski premaz. Iz pridobljene približno 440 g utekočinjene plute, smo izdelali več variant dvokomponentnih poliuretanskih sistemov. Za vsak sistem smo v plastičen lonček odtehtali 5 g utekočinjene plute in dodali izocianatni utrjevalec (2,5 g - 7,5 g) v korakih po 0,1 g. Vzorcem smo dodali 0,25 g vsakega izmed katalizatorjev A in B (katalizator A: 1,4 diazabiciklo[2.2.2.]oktan, Katalizator B: dibutilkositrov dilavrat). Tako smo za vsak izocianatni utrjevalec dobili po 11 različnih receptur. Vsaki recepturi smo dodali še po 0,25 g vsakega izmed katalizatorjev (katalizator A in katalizator B). Kot že omenjeno v poglavju »Materiali«, smo za izdelavo receptur izbrali 4 različne izocianatne utrjevalce (YCM402, MDI, SC 290500, SC 290502).

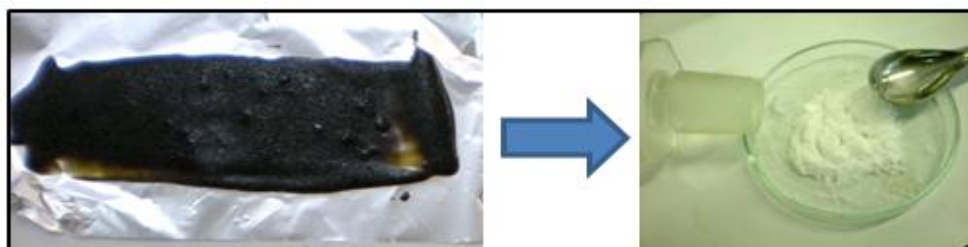
Vsak na novo izdelan sistem smo s stekleno palčko nanесли na dva koščka aluminijske folije. Pri tem smo bili pozorni na enakomerno debelino nanašanja po celotni površini in pri vseh vzorcih, tako, da razlike v debelini nanosa ne bi predstavljale pomembne vloge pri utrjevanju. En vzorec smo sušili v sušilniku pri temperaturi 40 °C ter po 20 min preverili utrjenost. Drug vzporedni vzorec pa smo pustili, da utrjuje pri sobni temperaturi. Tako smo za vsak izocianatni utrjevalec dobili po 22 vzorcev (skupno 88), kar prikazuje slika 5.



Slika 5: 88 različnih formulacij dvokomponentnih poliuretanskih premazov.

Po 24 urah smo vzorce vizualno ocenili. Na splošno so bili vzorci, posušeni v sušilniku, slabše kvalitete, saj so se pri pospešenem sušenju pod površjem filma nabrali mehurčki CO₂, ki so bili s prostim očesom dobro vidni.

Ob prvem vizualnem ocenjevanju vzorcev smo zasledili napake, za katere smo predvidevali, da se jim lahko izognemo. Pri večini vzorcev je bilo mogoče opaziti temnejša področja filma, ki so bila verjetno posledica dodatka enega izmed katalizatorjev. Katalizator A (1,4-dizabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO)) smo dodajali v granulah, ki pa se verjetno niso dobro raztopile v premazu, zato smo ta katalizator v kasnejših formulacijah predhodno strli (Slika 6).



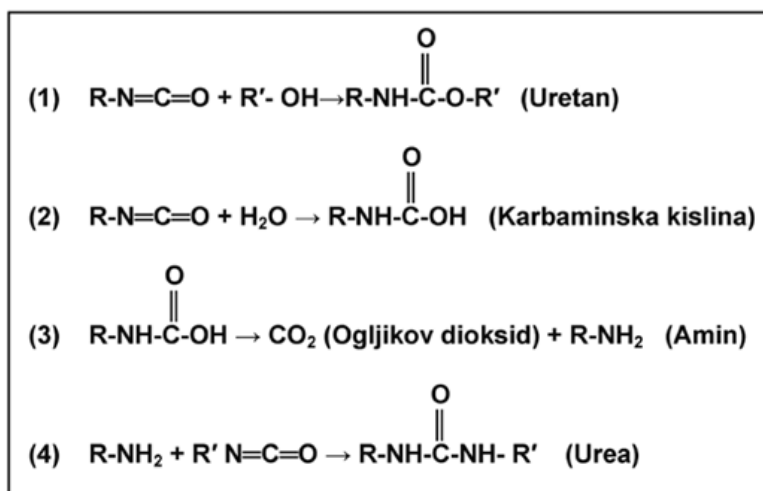
Slika 6: Vidne sledi zrn katalizatorja(levo), trenje zrn katalizatorja(desno).

Med vsemi se je najslabše obnesel izocianat MDI (C), saj so se vsi vzorci spenili in močno povečali volumen, kar je neprimerno, zato smo jih izločili.



Slika 7: Neprimerni vzorci premaza.

Mehurčki CO₂ so verjetno rezultat reakcije med vodo in izocianatnim utrjevalcem, (kot prikazuje slika 8), ki med seboj reagirata in tvorita karbaminsko kislino, ki pa je nestabilna in razpade na CO₂ in amin. Amin tvori uretansko vez, CO₂ pa tvori večje ali manjše mehurčke, ki se ujamejo pod površino filma in so s prostim očesom dobro vidni.



Slika 8: Reakcije, ki potekajo v dvokomponentnem poliuretanskem sistemu, med vodo in poliuretanskim utrjevalcem (Bock, 2001).

S sodelavci iz skupine za obdelavo površin smo vizualno ocenili utrjene filme, kjer smo bili še posebej pozorni na gladkost površine, vsebnost vidnih mehurčkov CO₂ in sijaj. Pri izbiri vzorcev za nadaljnjo optimizacijo pa smo upoštevali tudi vsebnost utekočinjene plute, za katero smo želeli, da je čim večja. Tako smo izmed vseh vzorcev izbrali 3.

Preglednica 1: Poimenovanje vzorcev.

Številka vzorca	Razmerje UL:Izocianat	Izocianat (A) YCM402	Izocianat (B) SC 290500	Izocianat (C) MDI	Izocianat (D) SC 290502
1	1:0,5				
2	1:0,6				
3	1:0,7				
4	1:0,8				
5	1:0,9				
6	1:1				
7	1:1,1				
8	1:1,2				
9	1:1,3				
10	1:1,4				
11	1:1,5				

Kot prikazuje preglednica 1, smo za nadaljnje poskuse izbrali vzorce **5A**, **6B** in **7D**. Vzorce, izdelane z MDI smo izločili, ker so bili neprimerni. Izmed formulacij z ostalimi tremi izocianatnimi utrjevalci pa smo za nadaljnje delo izbrali formulacijo, ki je tvorila na videz najboljši utrjeni film.

3.5 OPTIMIRANJE VSEBNOSTI IN RAZMERJA KATALIZATORJEV

Na koncu smo želeli določiti še optimalno vsebnost in razmerje katalizatorjev, da bi dobili ustrezno formulacijo. Katalizatorjem A in B, ki smo jih v prejšnje formulacije dodali vsakega po 5 %, glede na maso utekočinjene plute, smo sedaj postopno spreminjali masne deleže (0 % - 5 %) in variirali razmerje med njima.

- Katalizator A: 1,4 diazabiciklo[2.2.2.]oktan
- Katalizator B: dibutilkositrov dilavrat

V primeru 5A smo k utekočinjeni pluti primešali izocianatni utrjevalec YCM402 v razmerju 1:0,9 (utekočinjena pluta:utrjevalec). Dodajali smo različne deleže katalizatorjev A in B. Vseh 16 vzorcev smo s stekleno palčko enakomerno nanесли na aluminijško folijo in jih pustili utrjevati 24 ur (Pregl. 2, Slika 9).

Preglednica 2: Vsebnost katalizatorjev v vzorcih 5A.

Vzorec	Katalizator A (%)	Katalizator B (%)
5A00	0	0
5A01	5	0
5A02	4	0
5A03	3	0
5A04	2	0
5A05	1	0
5A06	0	5
5A07	0	4
5A08	0	3
5A09	0	2
5A10	0	1
5A11	5	1
5A12	4	2
5A13	3	3
5A14	2	4
5A15	1	5



Slika 9: Vzorci formulacije 5A.

V primeru 6B smo k utekočinjeni pluti primešali izocianatni utrjevalec SC 290500 v razmerju 1:1. Dodajali smo različne deleže katalizatorjev A in B (Pregl. 3, Slika 10). Vseh 16 vzorcev smo s stekleno palčko enakomerno nanесли na aluminjsko folijo in jih pustili utrjevati 24 ur.

Preglednica 3: Vsebnost katalizatorjev v vzorcih 6B.

Vzorec	Katalizator A (%)	Katalizator B (%)
6B00	0	0
6B01	5	0
6B02	4	0
6B03	3	0
6B04	2	0
6B05	1	0
6B06	0	5
6B07	0	4
6B08	0	3
6B09	0	2
6B10	0	1
6B11	5	1
6B12	4	2
6B13	3	3
6B14	2	4
6B15	1	5



Slika 10: Vzorca formulacije 6B.

V primeru 7D smo k utekočinjeni pluti primešali izocianatni utrjevalec SC 290502 v razmerju 1:1,1 (utekočinjena pluta:izocianat). Dodajali smo različne deleže katalizatorjev A in B. Vseh 16 vzorcev smo s stekleno palčko enakomerno nanесли na aluminijško folijo in jih pustili utrjevati 24 ur. (Pregl. 4, slika 11).

Preglednica 4: Vsebnost katalizatorjev v vzorcih 7D.

Vzorec	Katalizator A (%)	Katalizator B (%)
7D00	0	0
7D01	5	0
7D02	4	0
7D03	3	0
7D04	2	0
7D05	1	0
7D06	0	5
7D07	0	4
7D08	0	3
7D09	0	2
7D10	0	1
7D11	5	1
7D12	4	2
7D13	3	3
7D14	2	4
7D15	1	5

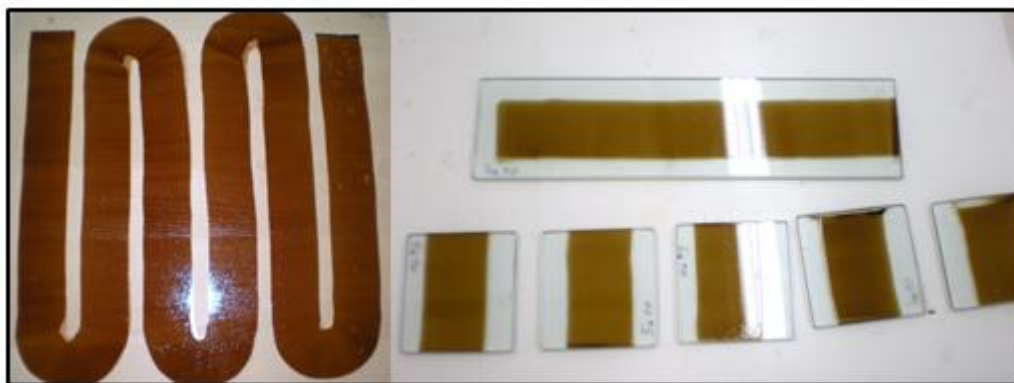


Slika 11: Vzorci formulacije 7D.

Po preteku 24 ur smo vzorce pregledali, jih tako kot v prejšnjih primerih vizualno ocenili in izbrali na videz najboljše. Pri izbiri smo ocenjevali predvsem utrjenost filma, gladkost površine in vsebnost morebitnih mehurčkov CO₂, homogenost barve in sijaj. Izmed 48 vzorcev, smo za nadaljnje delo izbrali 2 formulaciji, ki sta po videzu tvorili najboljši film. To sta bila vzorca 6B12 in 5A10.

3.6 DOLOČANJE LASTNOSTI UTRJENIH FILMOV

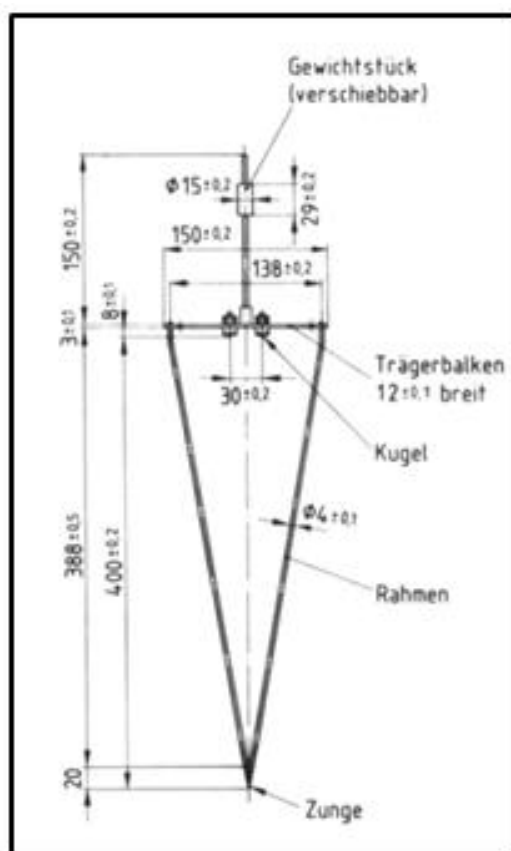
V nadaljevanju smo ponovno izdelali večjo količino formulacij 6B12 in 5A10, da bi ocenili še lastnosti površin sistemov (Slika 12). Z ročnim nanašalcem smo sisteme nanесли na očiščeno podlago. Za podlago smo izbrali steklo in iverno ploščo, obloženo z bukovim furnirjem. Debelina nanosa na obe podlagi je znašala 240 µm. Debelino nanosa smo izbrali glede na viskoznost premaza in glede na vpijanje premaza v podlago. Pri nanosu premaza na površino smo pazili na enakomerno hitrost nanašanja, tako da smo se izognili neenakomerni debelini nanosa in drugim podobnim napakam. Čas utrjevanja premaza je bil 10 dni pri sobni temperaturi. Vzorce, nanese na steklo, smo uporabili za določanje trdote filma z metodo dušenega nihanja. Na vzorcih, nanesenih na leseno podlago, pa smo določili sijaj, oprijemnost ter odpornostne lastnosti proti razenju in hladnim tekočinam.



Slika 12: Formulacija 5A10, nanese na leseno podlago in steklo.

3.1.2 Trdota

Trdoto utrjenega filma novo dobljenih premazov smo določali s Königovim nihalom (Slika 13), po metodi z dušenim nihanjem (SIST ISO 1522, 2001). Vzorec smo položili pod nihalo, nato pa smo nihalo odmaknili iz ravnovesne lege za 6° in izmerili število nihajev, ki jih je opravilo nihalo do amplitude nihanja 3° .



Slika 13: Königovo nihalo (Pavlič, 2010).

Čas, ki ga nihalo porabi, da amplituda nihanja pade na 3° , smo izračunali tako, da smo število nihajev pomnožili s frekvenco nihanja ($\nu = 1,4 \text{ s}^{-1}$). Merili smo trdoto na petih vzorcih, na vsakem vzorcu smo opravili po 5 meritev.

3.6.2 Sijaj

Sijaj vzorcev smo določili po metodi SIST EN ISO 2813 (1999). Sijaj smo merili pri vpadnem kotu svetlobe 60° . Ker je bila na vzorcih vidna tekstura podlage, smo sijaj merili v vzdolžni in prečni smeri in sicer smo v vsaki smeri izvedli po 20 meritev, iz katerih smo izračunali povprečne vrednosti (Slika 14).



Slika 14: Instrument X-rite, model AcuGloss™ TRI, za merjenje sijaja.

3.6.3 Oprijemnost

Oprijemnost premaza na podlago smo določali po metodi z odtrgovanjem pečatov (SIST EN ISO 4624, 2004). Površine smo očistili z brusnim papirjem in nanje z dvokomponentnim lepilom nalepili po 10 pečatov na vsak vzorec. Po 24 urah smo okoli pečatov zarezali premaz do podlage in jih odtrgali s trgalnim strojem.



Slika 15: Adhezijski lom odtrganega pečata.

Rezultati na trgalnem stroju in specifika loma so nam dali podatke o oprijemnosti premaza na podlago. Vsi lomi odtrganih pečatov pri obeh premazih so bili adhezijski, kar nam pove, da prihaja do loma tik pod stikom ali na spoju les - premaz, ne pa v premazu, kar bi pomenilo slabo kohezijsko trdnost premaznih filmov (slika 15).



Slika 16: Predvidena oprema za izvajanje testov oprijemnosti z odtrganjem pečatov (Pavlič, 2010).

3.6.4 Odpornost proti razenju

Za določanje odpornosti površin utrjenih filmov iz utekočinjene plute proti razenju smo uporabili vzmetni svinčnik s konico debeline 1 mm, kot je določeno po standardu SIST EN ISO 1518 (2001). Z vzmetjo smo spreminjali silo pritiska na površinski sistem, po 1 N. Razenje smo izvajali prečno na smer poteka vlaken v podlagi (bukov furnir). Svinčnik smo prislonili ob vodilo tako, da smo zagotovili ves čas pravokotno smer na vlakna v podlagi. Prav tako smo pazili na enakomerno hitrost razenja.



Slika 17: Razenje z vzmetnim svinčnikom.

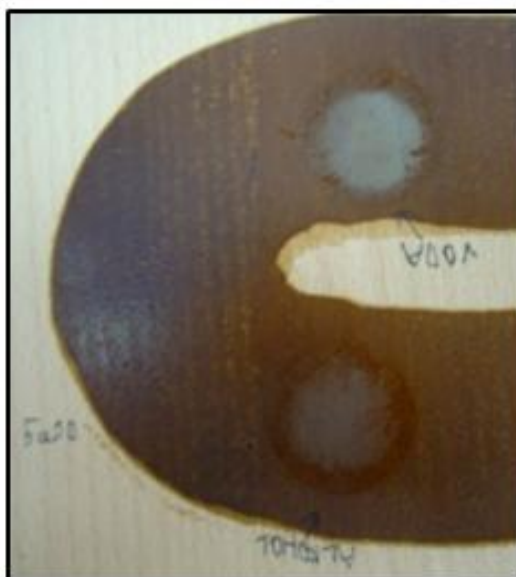
Naredili smo več raz, z različnimi silami in nato odčitali silo, pri kateri je bila poškodba po standardu še sprejemljiva. Poškodbe, nastale na površini, smo opazovali z lupo. Če je nastala raza, širša od 0,5 mm ali pa je film v razi razpokal, smo to zabeležili kot mejno dopustno napako (slika 17).

3.6.5 Odpornost premaza proti hladnim tekočinam

Po metodi SIST EN 12720 (1997) smo določili odpornost površine proti naslednjim hladnim tekočinam:

- voda,
- alkohol (48 %),
- aceton.

V vsaki od tekočin smo tampon, določen po standardu, potapljali 30 s, nato smo ga položili na film in ga pokrili s čašo. Čas izpostavitve za aceton je bil 2 min, za alkohol in vodo pa 1 h. Po preteku 24 h od izpostavitve vzorca smo poškodbe na površini vizualno ocenili, tako kot to določa standard (slika 18).



Slika 18: Sledi vode in alkohola na vzorcu 5A10.

Odpornost premaza proti hladnim tekočinam smo testirali po standardizirani metodi. 24 ur po izpostavitvi premazov tekočinam smo izpostavljene površine vizualno ocenili, po kriterijih, določenih po standardu (Pregl. 5).

Preglednica 5: Lestvica ocen površine trajnih poškodb površine (SIST EN 12720, 1997).

Ocena	Dopustna poškodba površine
5	Ni nobenih sprememb.
4	Majhna sprememba v sijaju ali barvi, vidna le v soji odbite svetlobe ali nekaj izoliranih manj poškodovanih mest.
3	Manjša poškodba, vidna iz večjih zornih kotov, npr. vidno celotno mesto izpostavitve filtrimega tampona ali čaše.
2	Večja poškodba, struktura površine večinoma nespremenjena.
1	Večja poškodba s spremenjeno strukturo površine ali popolnoma ali delno odstranjen površinski sloj ali pa se filtrimi papir lepi na površino.

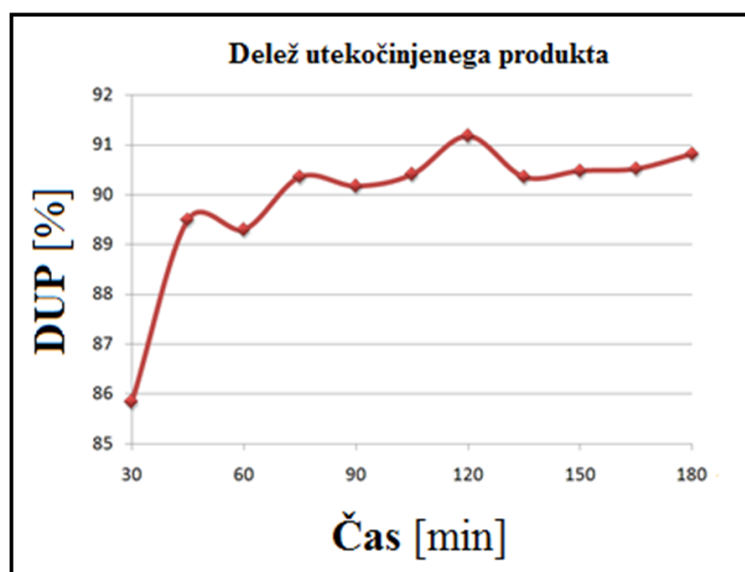
4 REZULTATI

4.1 IZRAČUN OPTIMALNEGA ČASA UTEKOČINJENJA

V preglednici 6 so prikazani deleži utekočinjene plute (DUP) glede na čas reakcije utekočinjenja. Vidimo lahko, da je delež utekočinjenja po začetku reakcije zelo hitro narasel na pribl. 85 %, nato pa se je ustalil pri vrednostih okrog 90 % (Slika 19).

Preglednica 6: Izkoristki utekočinjenja (DUP).

Čas (min)	Papir (g)	Ostane (g)	Vzorec (g)	DUP (%)
30	0,321	1,102	5,516	85,8
45	0,309	0,601	2,780	89,5
60	0,325	0,790	4,345	89,3
75	0,322	0,736	4,293	90,4
90	0,333	0,824	4,996	90,2
105	0,328	0,743	4,325	90,4
120	0,332	0,737	4,590	91,2
135	0,321	0,759	4,542	90,4
150	0,321	0,608	3,014	90,5
165	0,327	0,729	4,240	90,5
180	0,317	0,661	3,747	90,8



Slika 19: Delež utekočinjenega produkta v odvisnosti od časa reakcije.

4.2 IZRAČUN IZKORISTKA UTEKOČINJENJA

DUL pomeni delež utekočinjenega prahu plute v celoti in ne samo deleža utekočinjene plute, izračunanega iz odvzetega alikvota (DUP) med potekom reakcije, kot je bilo opisano v predhodnem poglavju. Rezultat dobimo tako, da od celotne mase odštejemo maso neutekočinjenih snovi, ki jih ujamemo na filtrnem papirju. V izračun DUL ne vključujemo mase stranskega produkta.

W ₁ - masa suhih filtrirnih papirjev s suhim ostankom	79,07 g
W ₂ - masa suhih filtrirnih papirjev	21,15 g
W ₃ -masa plute	100 g
Masa stranskega produkta:	14,47 g

$$\underline{\underline{\text{DUL} = 42,1 \text{ \%}}}$$

4.3 REZULTATI POVRŠINSKIH TESTOV

3.1.2 Trdota površin

Meritve za določanje trdote filma smo izvajali s Königovim nihalom, kot je določeno po za to predvidenem standardu (SIST EN ISO 1522, 2001). Trdoto vsakega premaza smo merili na petih stekelcih in na vsakem izvedli po pet meritev tako, da smo dobili za vsako formulacijo po 25 rezultatov in iz njih izračunali povprečne vrednosti, ki so prikazane v preglednici 7. Izmerili smo število nihajev, ki jih je nihalo opravilo, med 6° in 3° odmika od ravnovesne lege. Število nihajev smo pomnožili s frekvenco nihanja ($\nu = 1,4 \text{ s}^{-1}$), da smo dobili končni rezultat, čas, ki je potreben, da pade amplituda nihanja od 6 ° na 3 °.

Preglednica 7: Čas, potreben za iznihanje nihala.

Št. meritve	6B12		5A10	
	Št. nihajev	Čas(s)	Št. nihajev	Čas (s)
1	7	9,8	15	21,0
2	6	8,4	15	21,0
3	7	9,8	15	21,0
4	6	8,4	15	21,0
5	6	8,4	15	21,0
6	8	11,2	15	21,0
7	8	11,2	16	22,4
8	8	11,2	16	22,4
9	8	11,2	16	22,4
10	8	11,2	16	22,4
11	8	11,2	16	22,4
12	8	11,2	15	21,0
13	7	9,8	15	21,0
14	7	9,8	15	21,0
15	5	7,0	15	21,0
16	7	9,8	15	21,0
17	7	9,8	16	22,4
18	6	8,4	16	22,4
19	6	8,4	16	22,4
20	7	9,8	16	22,4
21	8	11,2	17	23,8
22	7	9,8	17	23,8
23	8	11,2	15	21,0
24	8	11,2	16	22,4
25	8	11,2	16	22,4
Povprečje	<u>7,2</u>	<u>10,0</u>	<u>15,6</u>	<u>21,8</u>

Iz podatkov v preglednici 7 je razvidno, da je bila trdota utrjenega premaza 5A10 bistveno višja od trdote premaza 6B12, kar je zanimivo, saj je v premazu 5A10 vsebnost izocianatnega utrjevalca nižja za 10%.

4.3.2 Sijaj

Sijaj površine obeh vzorcev smo merili z elektronskim merilcem odboja svetlobe s površine. Na vsakem vzorcu smo izvedli po 20 meritev prečno in po 20 vzdolžno, glede na poteka vlaken podlage(bukov furnir), nato pa smo izračunali povprečje teh vrednosti. Rezultati meritev so prikazani v preglednici 8.

Preglednica 8: Izmerjene vrednosti sijaja pod vpadnim kotom svetlobe 60 °.

Št. meritve	5B12		5A10	
	Vzdolžno	Prečno	Vzdolžno	Prečno
1	45	25	14	10
2	56	23	8	8
3	62	25	16	7
4	54	34	15	10
5	57	22	17	9
6	56	27	17	9
7	57	28	15	10
8	56	32	23	10
9	59	28	23	12
10	54	34	15	9
11	55	36	17	13
12	57	28	15	15
13	56	24	12	8
14	57	25	18	10
15	56	29	15	8
16	57	27	22	8
17	67	33	9	8
18	47	24	16	11
19	51	25	11	6
20	50	23	17	8
Povprečje	<u>55</u>	<u>28</u>	<u>16</u>	<u>9</u>

Iz povprečij meritev je razvidno, da je pri obeh vzorcih sijaj v vzdolžni smeri boljši od sijaja v prečni smeri, kar je razumljivo. Zanimivo je, da premaz 5B12 z nižjo vsebnostjo izocianatnega utrjevalca tvoril vizualno boljši film, na kar kažejo tudi rezultati meritev.

4.3.3 Oprijemnost premazov iz utekočinjene plute na ivernih ploščah, obloženih z bukovim furnirjem

V preglednici 9 so predstavljene meritve odtrgovanja pečatov s predpisano opremo, po standardu (SIST EN ISO 1518, 2001). V vseh primerih je prišlo do adhezijskega loma, kar pomeni, da smo izmerili oprijemnost premaza na podlago (in ne morda kohezijske trdnosti podlage ali kohezijske trdnosti premaznega sloja) ter, da je kohezijska trdnost premaznega filma dobra oz. večja od adhezijskih sil.

Preglednica 9: Oprijemnost (MPa) novih premaznih formulacij iz utekočinjene plute.

Št. meritve	5A10	6B12
1	2,0	2,9
2	2,1	2,8
3	2,1	2,8
4	2,2	3,2
5	2,0	2,9
6	1,9	3,0
7	2,4	3,0
8	2,1	2,6
9	2,1	3,1
10	1,7	3,0
Povprečje	2,1 MPa	3,0 MPa

4.3.4 Odpornost površine proti razenju

Pri vzorcu 6B12 smo kot mejno silo zaznali silo 5N, saj je pri tej sili film razpokal. Pri vzorcu 5A10 so razpoke v razi nastale že pri 2N, kar pomeni, da je bila njegova trdota nižja. Premaz 6B12 je bil občutno bolj prožen, saj se razpoke niso pojavile niti pri višjih silah, poznala se je le raza, ki pa je bila posledica mehke podlage.

4.3.5 Odpornost premazov proti hladnim tekočinam

Odpornost premaza proti hladnim tekočinam smo testirali po standardizirani metodi. 24 ur po izpostavitvi premazov tekočinam smo izpostavljene površine vizualno ocenili, po kriterijih, določenih po standardu (Pregl. 10).

Voda je pustila zelo močne sledi (še posebej na vzorcu 5A10), kar je verjetno posledica higroskopnosti glicerola in reakcije še nezamreženega izocianata z vodo (Pregl. 10).

Preglednica 10: Ocene trajnih poškodb vzorcev 5A10 in 6B12.

Tekočina (čas)	5A10	6B12
Alkohol (1 h)	1	2
Voda (1 h)	1	2
Aceton (2 min)	3	3

5 RAZPRAVA

5.1 PRIMERJAVA REZULTATOV UTEKOČINJENJA

Primerjava izkoristkov utekočinjenja plute s podatki iz drugih virov je nemogoča, saj podatkov o utekočinjenju plute v literaturi nismo zasledili, lahko pa primerjamo rezultate z znanimi izkoristki pri utekočinjenju lesa.

Primerjali smo izkoristke utekočinjenja plute z izkoristki utekočinjenja biomase z glicerolom, ki jih je Budija s sodelavci 2009 predstavil v reviji Les. Takrat je topolovo žagovino utekočinjal v glicerolu in dosegel izkoristek DUL višji od 89%.

Delež utekočinjenega prahu plute DUL, ki smo ga dobili z našim eksperimentom, je dosti nižji. Vzrok je verjetno v veliki vsebnosti nečistoč, voskov in suberina, ki so se ujeli na filtrnem papirju in nam tako zelo otežili in podaljšali čas filtracije. Na filtrnih papirjih se je zelo hitro nabrala tanka neprebojna plast usedlin, ki se je po sušenju v sušilniku dobro sprijela in sama odstopila od filtrnega papirja. Sprejeta plast ohranja obliko, je zelo elastična in mehka na otip.

5.2 PRIMERJAVA REZULTATOV TESTIRANJA LASTNOSTI POVRŠIN Z LASTNOSTMI PRIMERLJIVIH PREMAZOV

Rezultate, dobljene v tem diplomskem delu, smo primerjali z že znanimi rezultati (Budija in sod., 2009) o lastnostih poliuretanskih premazov iz utekočinjenega lesa. V omenjenem članku so predstavljene lastnosti površin dveh dvokomponentnih poliuretanskih disperzij iz utekočinjenega lesa (sistem 1 in 2) in enega komercialnega dvokomponentnega poliuretanskega vodnega laka (sistem 3). Rezultati so zbrani v spodnji preglednici 11.

Preglednica 11: Primerjava lastnosti površin premazov iz utekočinjene plute (5A10 in 6B12) z lastnostmi površin premazov iz utekočinjenega lesa in komercialnega poliuretanskega laka.

Reagent	Čas delovanja	Sistem 1				Sistem 2				Sistem 3				5A10	6B12
		Dnevna svetloba / temna komora				Dnevna svetloba / temna komora				Dnevna svetloba / temna komora					
Destilirana voda	24 ur	2/3		2		2		2		5		5		1	2
Alkohol (48%)	1 ura	3/4		3		3		3		3		3		1	2
Aceton	2 min	5/4		5/4		4/3		4/3		3/4		3		3	3
Sijaj (°)		5,3				10,0				/				55,5	15,8
Razenje	Sila (N)	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20	2	5
	Širina sledi (mm)	0	0	0	0,5	0	0	0,3	0,5	0	0,3	0,4	0,6	0,5	0,5

Pri primerjavi rezultatov lastnosti površin lahko opazimo občutno razliko pri sijaju površine, ki je bil pri površinah obeh premazov iz utekočinjene plute občutno višji. Rezultati odpornosti površin proti razenju pa so bili pri naših vzorcih slabši. Tudi odpornost proti tekočinam je bila pri vzorcih 5A10 in 6B12 slabša od odpornosti premazov iz utekočinjenega lesa (Budija in sod. 2009), pri čemer še posebej izstopa slaba odpornost premaza 5A10 proti vodi in 48 % alkoholu.

Rezultatov o trdoti in oprijemnosti premazov žal ne moremo primerjati, saj v literaturi nismo zasledili primerljivih podatkov.

6 SKLEPI

- V nalogi smo eksperimentalno poiskali optimalno recepturo in dokazali, da se pluto da utekočinjati. Zaradi morda prefinega prahu plute, smo homogeno zmes uspeli dobiti šele pri visoki koncentraciji glicerola (80 % masni delež). Koncentracija glicerola bi mogoče lahko bila manjša, če bi bili delci plute večji. Izkoristek utekočinjenja (42%) je bil zelo nizek, kar kaže na vprašljivost smiselnosti utekočinjenja v komercialne namene.
- Iz utekočinjene plute je mogoče pripraviti dvokomponentni poliuretanski premaz, če ji dodamo primeren izocianatni utrjevalec ter katalizator v ustreznih masnih razmerjih. V našem primeru sta se za najbolj primerna izocianata izkazala izocianatna utrjevalca A in B (s komercialnima oznakama YCM402 in SC 290500), ter kombinacija katalizatorjev 1,4-dizabiciklo[2.2.2]oktan in dibutilkositrov lavrat.
- Lastnosti premazov, izdelanih iz utekočinjene plute so zadovoljive, film dobro utrdi, vizualno dobro izgleda, sijaj površine je zadovoljiv, oprijemnost na furnir je dobra. Slabše pa se premaz izkaže pri odpornosti proti razenju in vodi. Za izdelavo boljšega in komercialno zanimivega premaza iz utekočinjene plute bi bile potrebne nadaljnje raziskave za izboljšanje lastnosti.

7 POVZETEK

Pri proizvodnji plutovinastih zamaškov se proizvede veliko stranskih produktov in ostankov (več kot 60 %). Večje delce ostankov, ki nastanejo pri obrezovanju plute, zmeljejo in jih nato ponovno zlepijo v bloke umetne plute, ki je komercialno dobro uveljavljena. Večji problem pa predstavljajo ostanki, nastali pri končnem brušenju plutovinastih zamaškov. Ta ostanek – prah plute, smo v tem diplomskem projektu koristno uporabili, ga utekočinili in ga uspešno vključili v dvokomponentni poliuretanski premaz.

Prah plute hrasta plutovca (*Quercus suber* L.) smo utekočinili v glicerolu in žveplovih(VI) kislini. Masno razmerje glicerola in prahu plute je bilo (5:1), k zmesi pa smo dodali še 3 % H_2SO_4 glede na maso glicerola. Eksperimentalno smo določili optimalen čas in temperaturo utekočinjenja ($t=120$ min, $T=180^\circ$). Za filtracijo utekočinjene plute, s katero smo izločili vse neutekočinjene delce, smo porabili veliko časa, saj so se pore na filtrirnih papirjih hitro zamašile s finimi frakcijami neutekočinjenega dela prahu plute. Delež neutekočinjene plute je bil visok, saj se je utekočinilo le 42 % plute.

Za izdelavo poliuretanskih premazov smo utekočinjeni pluti dodali štiri različne izocianatne utrjevalce in dva različna katalizatorja. Z variiranjem masnih razmerij teh sestavin smo izdelali 126 različnih formulacij premaza in na koncu za nadaljnja testiranja izbrali dva najboljša. Pri tem smo upoštevali čim višjo vsebnost utekočinjene plute in čim boljši vizualni izgled, kjer smo bili pozorni predvsem na utrjenost filma, gladkost površine in sijaj. Naposled smo izbrana dva premaza ponovno pripravili, tokrat v večji količini, in ju v nadaljevanju površinsko testirali.

Posamezen premaz smo nanесли na stekleno površino in mu določili trdoto s Königovim nihalom, kot je predvideno po standardu SIST EN ISO 1522. Formulaciji smo nato nanесли še na sveže obrušeno bukovo površino ter po preteku 10 dni površino testirali po s standardi določenih postopkih.

Na površini smo izvedli teste za:

- sijaj po metodi SIST EN ISO 2813,
- oprijemnost premaza na podlago po standardu SIST EN ISO 4624,
- odpornost proti razenju po standardu SIST EN ISO 1518,
- odpornost premaza proti hladnim tekočinam (voda, alkohol (48%), aceton) po metodi SIST EN 12720.

Rezultate testov površin smo nato primerjali z lastnostmi poliuretanskih premazov iz utekočinjenega lesa in komercialnega dvokomponentnega poliuretanskega premaza. Premaz iz utekočinjene plute je bil slabše odporen proti vodi in razenju, rezultati ostalih testov pa so bili zadovoljivi. Za komercialno zanimiv premaz iz utekočinjene plute bi bilo potrebno njegove lastnosti še izboljšati.

8 VIRI

- Bock M. 2001. Polyurethanes for Coatings. Hannover, Germany, Vincentz Network: 232 str.
- Budija F., Bradeško D., Kričej B., Tavzes Č., Sever Škapin A., Petrič M. 2009. Priprava in karakterizacija dvokomponentnega poliuretanskega površinskega sistema na vodni osnovi iz utekočinjenega topolovega lesa. Les, 5: 286–293
- Budija F., Petrič M. 2008. Wood coatings made from wood. 6th International woodcoatings congress. Amsterdam, 2008, Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 218 str.
- Gibson L. J., Ashby M. F. 1997. Cellular solids: structure and properties. Cambridge, Cambridge University Press: 510 str.
- Jose G., Pereira H. 2000. Methanolysis of Bark Suberins: Analysis of Glycerol and Acid Monomers. Phytochemical analysis, 11: 45–51
- Kolattukudy P. E. 1980. Biopolyester membranes of plants: cutin and suberin. Science, 208: 990–1000
- Kurimoto Y., Takeda M., Koizumi A., Yamauchi S., Doi S., Tamura Y. 2000. Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI. Bioresource Technology, 74: 151–157
- Lopes M. H., Gil A. M., Silvestre A., Pascoal C. 2000. Composition of Suberin Extracted upon Gradual Alkaline Methanolysis of *Quercus suber* L. Cork. Agriculture food chemistrie, 48: 383–391
- Pavlič M. 2010. Gradiva pri vajah površinske obdelave. Preizkušanje materialov v površinski obdelavi.

Petrič M. 2008. Nelesni materiali v izdelkih lesnopredelovalne in pohištvene industrije. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 148 str.

Petrič M. 2007. Premazi za površinsko obdelavo lesenih talnih oblog. Korak, 8, 3: 35–41

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

SIST EN ISO 2813. 1999. Barve in laki - Določevanje sijaja ne efektnih premaznih sredstev pod koti 20°, 60° in 85° (ISO 2813:1994, vključno s tehničnim popravkom 1:1997): 11 str.

SIST EN ISO 4624. 2004. Barve in laki – Merjenje oprijema z metodo odtrganja filma: 11 str.

SIST EN 12720. 1997. Pohištvo - Ugotavljanje odpornosti površine proti hladnim tekočinam: 13 str.

SIST EN ISO 1522. 2001. - Barve in laki - Preskus trdote z dušenjem nihanja: 10 str.

Stark J. G., Wallace H. G. 1997. Kemijski podatkovnik za srednje, višje in visoke šole. Ljubljana, DZS: 107 str.

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorju prof. dr. Marku Petriču za usmerjanje pri nastajanju in pomoč pri oblikovanju diplomskega dela.

Hvala recenzentu izr. prof. dr. Milanu Šerneku za strokovno recenzijo diplomske naloge in konstruktivne nasvete.

Velika zahvala gre tudi sodelavcem s Katedre za površinsko obdelavo lesa Matiju Kranjcu, Francu Budiji, Borutu Kričejju in Matjažu Pavliču, ki so mi z veseljem ponudili pomoč in podali koristne nasvete pri eksperimentalnem delu.

Na koncu pa gre zahvala mojim naj bližnjim, ki so me ves čas podpirali in mi stali ob strani.