

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jure ZAKRAJŠEK

**UTRJEVANJE RAZLIČNIH FRAKCIJ  
UTEKOČINJENEGA LESA**

DIPLOMSKI PROJEKT

Visokošolski strokovni študij – 1. stopnja

Ljubljana, 2012

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jure ZAKRAJŠEK

**UTRJEVANJE RAZLIČNIH FRAKCIJ UTEKOČINJENEGA LESA**

DIPLOMSKI PROJEKT  
Visokošolski strokovni študij – 1. Stopnja

**CURING OF VARIOUS FRACTIONS OF LIQUEFIED WOOD**

GRADUATION THESIS  
Higher Professional Studies

Ljubljana, 2012

Zakrajšek J. Utrjevanje različnih frakcij utekočinjenega lesa.

Dipl. proj. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Odd. za lesarstvo, 2012

---

Diplomski projekt je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstvo – 1. stopnja. Izveden je bil v Laboratoriju za obdelavo površin Katedre za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin in v laboratorijih delovnih skupin za patologijo in zaščito lesa ter za kemijo lesa, na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete na Univerzi v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega projekta imenoval prof. dr. Marka Petriča, za somentorja dr. Franca Budijo in za recenzentko doc. dr. Ido Poljanšek.

Mentor: prof. dr. Marko Petrič

Somentor: dr. Franc Budija

Recenzent: doc. dr. Ida Poljanšek

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Diplomski projekt je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Jure Zakrajšek

### KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dv1
DK	UDK 630*813
KG	utekočinjen les/ultrafiltracija/infrardeči spektri/barva
AV	ZAKRAJŠEK, Jure
SA	PETRIČ, Marko (mentor)/BUDIJA, Franc (somentor)/POLJANŠEK, Ida (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2012
IN	UTRJEVANJE RAZLIČNIH FRAKCIJ UTEKOČINJENEGA LESA
TD	Diplomski projekt (Visokošolski strokovni študij – 1. stopnja)
OP	VIII, 32 str., 5 pregl., 19 sl., 33 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	<p>Zaradi okoljevarstvenih zahtev potekajo različne raziskave v smeri iskanja in priprave okolju prijaznejših premazov za les, ki bi bili alternativa klasičnim pripravkom za površinsko obdelavo lesa. Tako bi za premaze lahko uporabljali tudi utekočinjen les, ki ga pridobivamo s termokemičnim postopkom (s solvolizo). Vendar je pomanjkljivost filmov iz utekočinjenega lesa v tem, da so temno rjave oz. črne barve, kar močno omejuje njihovo uporabnost. V diplomskem projektu smo skušali pripraviti svetlejši utekočinjen les s postopkom ultrafiltracije. Z že uveljavljenim postopkom utekočinjanja smo utekočinili lipov les in ga nato ultrafiltrirali. Ugotovili smo, da je barva ultrafiltriranega utekočinjenega lesa precej bolj svetla od izhodiščne utekočinjene zmesi. Naši rezultati tudi nakazujejo, da bi bilo možno svetlejši ultrafiltriran utekočinjen les, kljub njegovi različni sestavi od nefiltriranega lesa, utrditi. Za iskanje najprimernejših pogojev utrditve ultrafiltriranega utekočinjenega lesa so potrebne nadaljnje raziskave, da bi lahko pripravili svetle filme s sprejemljivimi fizikalno kemijskimi in odpornostnimi lastnostmi.</p>

**KEY WORDS DOCUMENTATION**

DN	Dv1
DC	UDC 630*813
CX	liquefied wood/ultrafiltration/infrared spectra/colour
AU	ZAKRAJŠEK, Jure
AA	PETRIČ, Marko (supervisor)/BUDIJA, Franc (co-supervisor)/POLJANŠEK, Ida (reviewer)
PP	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB	University of Ljubljana, Biotechnical faculty, Department of Wood Science and Technology
PY	2012
TI	CURING OF VARIOUS FRACTIONS OF LIQUEFIED WOOD
DT	B. Sc. Thesis (Professional Study Programmes)
NO	VIII, 32 p., 5 tab., 19 fig., 33 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	Because of environmental demands, various investigations are carried out in order to find and prepare environmentally friendly wood coatings, as an alternative to conventional formulations for surface treatment of wood. So, wood coatings could be prepared also from liquefied wood, obtained by a thermochemical process (solvolysis). However, the drawback of liquefied wood based coatings is in their dark brown to black colour, importantly limiting their applicability. In this thesis, attempts to prepare light liquefied wood by means of ultrafiltration are described. Lime-tree wood was liquefied by the established procedure and the liquefaction product was ultrafiltered. We stated that the colour of ultrafiltered wood was quite lighter than that of the starting liquefaction mixture. Our results also indicated that the light coloured ultrafiltered liquefied wood could be cured. Additional investigations are needed to find the most appropriate curing conditions to be able to prepare light coloured films with acceptable physical, chemical and resistance properties.

## KAZALO VSEBINE

<b>KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA .....</b>	<b>III</b>
<b>KEY WORDS DOCUMENTATION .....</b>	<b>IV</b>
<b>KAZALO VSEBINE .....</b>	<b>V</b>
<b>KAZALO SLIK.....</b>	<b>VII</b>
<b>KAZALO PREGLEDNIC .....</b>	<b>VIII</b>
<b>1 UVOD .....</b>	<b>1</b>
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA .....	1
1.2 CILJ RAZISKOVANJA .....	1
<b>2 PREGLED LITERATURE (SPLOŠNI DEL) .....</b>	<b>2</b>
2.1 DEFINICIJA LESA .....	2
2.2 KEMIČNA ZGRADBA LESA .....	2
2.2.1 Celuloza.....	3
2.2.2 Polioze (hemiceluloze).....	4
2.2.3 Lignin .....	4
2.2.4 Ekstraktivi .....	5
2.3 UTEKOČINJEN LES .....	6
2.3.1 Uporaba utekočinjenega lesa.....	7
2.3.1.1 Fenol formaldehidne smole.....	7
2.3.1.2 Epoksidne smole .....	7
2.3.1.3 Poliuretanske pene .....	8
2.3.1.4 Lepila.....	8
<b>3 MATERIALI IN METODE .....</b>	<b>9</b>
3.1 MATERIALI.....	9
3.1.1 Les .....	9
3.1.2 Topila .....	9
3.1.2.1 Glicerol.....	9
3.1.2.2 1,4-dioksan .....	10
3.1.3 Katalizatorji.....	11
3.1.3.1 Žveplova(VI) kislina .....	11
3.2 METODE .....	12
3.2.1 Postopek mletja lesa .....	12
3.2.2 Postopek optimiziranja utekočinjenega lesa.....	12
3.2.3 Določanje deleža nehlapnih snovi.....	14
3.2.4 Ultrafiltracija .....	15

3.2.5	Preliminarni poskusi utrjevanja utekočinjenega lesa in utekočinjenega ultrafiltriranega lesa.....	15
3.2.6	Snemanje nihajnih FT-IR spektrov .....	16
<b>4</b>	<b>REZULTATI IN RAZPRAVA .....</b>	<b>17</b>
4.1	Optimizacija postopka utekočinjenja .....	17
4.2	Delež nehlapnih snovi .....	18
4.3	Ultrafiltracija .....	18
4.4	Nihajni spektri.....	19
4.4.1	Primerjava nihajnih spektrov reakcijskega topila glicerol in utekočinjene lipovine	19
4.4.2	Primerjava nihajnih spektrov utekočinjene lipovine in filtrata po ultrafiltraciji .....	22
4.4.3	Primerjava nihajnih spektrov utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji na filter papirčku (utrjena oblika) in filtrata utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji (neutrjena oblika)..	23
4.5	Barva utekočinjenega lesa.....	25
4.5.1	Barva utekočinjenega lesa in utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji v neutrjeni obliki	
	25	
4.5.2	Barva utekočinjenega lesa in utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji v utrjeni obliki.	26
<b>5</b>	<b>SKLEPI .....</b>	<b>28</b>
<b>6</b>	<b>POVZETEK.....</b>	<b>29</b>
<b>7</b>	<b>VIRI.....</b>	<b>30</b>

**ZAHVALA**

## KAZALO SLIK

Slika 1	Kemijska sestava lesa (Fengel in Wegener, 1984).....	3
Slika 2	Struktura formule celuloze (Fengel in Wegener, 1984).....	4
Slika 3	Glavne gradbene enote lignina: (a) p-kumaril alkohol, (b) koniferil alkohol in (c) sinapil alkohol (Rowell, 2005).....	5
Slika 4	Struktura formula glicerola .....	9
Slika 5	1,4-dioksan .....	10
Slika 6	Žveplova(VI) kislina ( $H_2SO_4$ ).....	11
Slika 7	Drobilnik .....	12
Slika 8	Utekočinjanje lesa v reaktorski posodi.....	13
Slika 9	Ultrafiltriranje .....	15
Slika 10	Filtrirni papirček po ultrafiltraciji, posušen v sušilniku .....	18
Slika 11	Filtrirni papirček po ultrafiltraciji, posušen na zraku .....	18
Slika 12	Filtrirni papirček po ultrafiltraciji, posušen v tesno zaprti vrečki .....	18
Slika 13	Nihanja (FT-IR) spektra glicerola (modra) in utekočinjene lipovine (črna)....	20
Slika 14	Nihanja (FT-IR) spektra utekočinjenega lesa pred ultrafiltracijo (črna) in filtrata utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji (modra). .....	23
Slika 15	Nihanja (FT-IR) spektra utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji na filter papirčku (utrjena oblika) (modra) in filtrata utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji (neutrjena oblika) (črna).....	24
Slika 16	Barva utekočinjenega lesa po filtraciji (neutrjen) .....	25
Slika 17	Barva utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji (neutrjen) .....	25
Slika 18	Barva utekočinjenega lesa (utrjen) .....	26
Slika 19	Barva utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji (utrjen).....	26

**KAZALO PREGLEDNIC**

Preglednica 1 Lastnosti uporabljenega glicerola .....	9
Preglednica 2 Lastnosti uporabljenega 1,4-dioksan .....	10
Preglednica 3 Lastnosti uporabljene žveplove(VI) kisline ( $H_2SO_4$ ) .....	11
Preglednica 4 Optimalni čas in najboljši izkoristek deleža utekočinjenega odvzetega produkta (DUP) .....	17
Preglednica 5 Karakteristični trakovi v nihajnih (FT-IR) spektrih lesa .....	21

## 1 UVOD

Pri predelavi in mehanski obdelavi lesa nastajajo številni lesni ostanki v obliki žagovine, krajnikov, očelkov, žamanja (ostanki primarne predelave lesa), lesnega prahu in skobljancev (ostanki sekundarne obdelave lesa) ter lubje, ki jih lahko nadalje obdelamo, predelamo in uporabimo za različne namene.

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.

Utekočinjanje lesa s termokemičnim postopkom (s solvolizo) največkrat uporabljam, kadar želimo spremeniti lesne polimere v uporabne tekoče produkte in jih nato uporabiti kot surovino za sintezo novih večkomponentnih biopolimernih materialov (Kurimoto in sod., 1999, 2001 a; Rezzoug in Capart, 2002; Lee in sod., 2005). To je ireverzibilna reakcija biomase – lesa (lesnih polimerov) z organskim ali anorganskim topilom in katalizatorjem pri zmerni temperaturi (od 120 °C do 250 °C) in ob atmosferskem tlaku. Pri tem porušimo in spremenimo molekularno strukturo lesa.

### 1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Utekočinjen les, ki ga pridobivamo z že uveljavljenim termokemičnim postopkom (s solvolizo), bi lahko uporabljali tudi za površinsko obdelavo lesa. Vendar je pomanjkljivost filmov iz utekočinjenega lesa v tem, da so temno rjave oz. črne barve, kar močno omejuje njihovo uporabnost.

### 1.2 CILJ RAZISKOVANJA

Preliminarni preizkusi so pokazali, da so nekatere frakcije, ki jih dobimo z ultrafiltracijo utekočinjenega lesa svetlejše barve. Vendar pa imajo posamezne frakcije verjetno drugačno kemijsko sestavo, kot jo ima osnovna utekočinjena zmes. Cilj naloge je preveriti, ali lahko s frakcijami, ki jih dobimo pri ultrafiltraciji, tvorimo utrjene filme.

## 2 PREGLED LITERATURE (SPLOŠNI DEL)

### 2.1 DEFINICIJA LESA

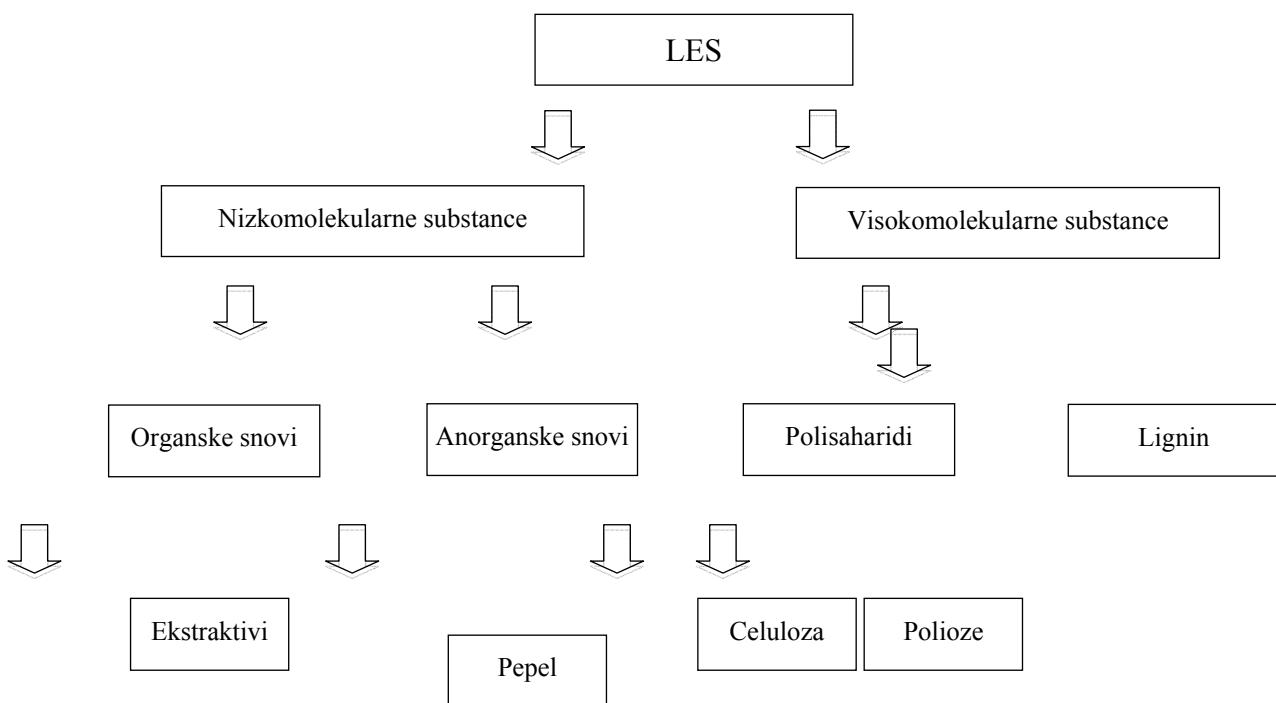
Botanično je les sekundarni ksilem, ki ga kambij v procesu sekundarne (debelitvene) rasti producira navznoter, t.j. v smeri stržena. Tehnično ga je mogoče definirati kot trdo vlakneno snov pod skorjo debel in vej dreves in grmov. Les je torej biološki material. Je tkivo, sestavljeno iz celic, ki opravlja 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 opravlja mrtve celice, prevajanje in skladiščenje hrane pa žive celice (Čuk, 2008).

Lesni tkivi iglavcev in listavcev se med seboj bistveno razlikujeta. 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 (Čuk, 2008).

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, vlknaste 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 vrstah lesa, ter nizkomolekularnimi substancami (slika 1), to so ekstraktivi in mineralne substance, ki se pojavljajo v manjših količinah in katerih vrsta in količina sta odvisni od drevesne vrste (Fengel in Wegener, 1984).



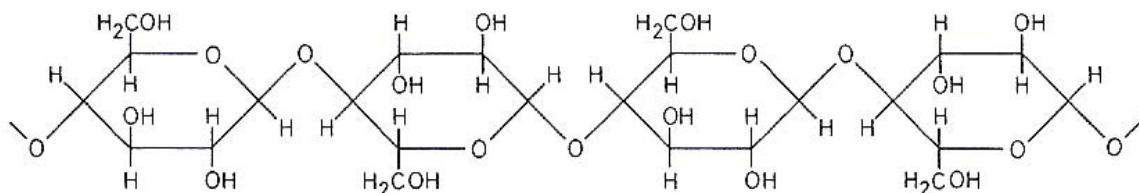
Slika 1 Kemijska sestava lesa (Fengel in Wegener, 1984)

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 substanco, 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 (Fengel in Wegener, 1984; Čuk, 2008).

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 (Fengel in Wegener, 1984; Čuk, 2008).



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

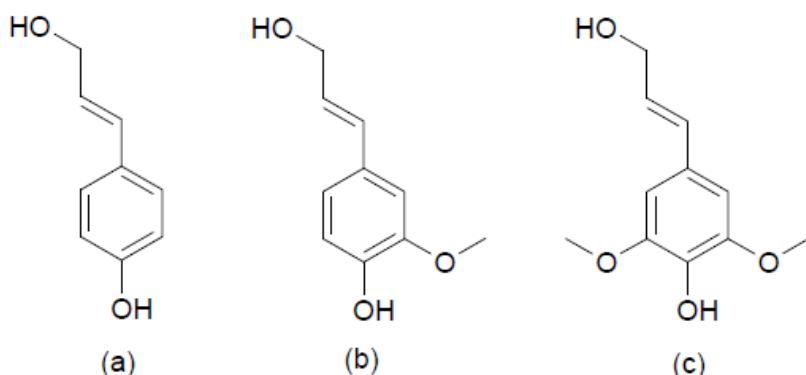
Celuloza v lesu je visoko kristalinična, s 65 % območij, ki imajo kristalinično obliko, ostala področja so amorfna, z nižjo gostoto. Imo obliko vlaken in je netopna v večini topil. Razaplja se v močnih kislina, kot so 72 % žveplova(VI) kislina, 41 % klorovodikova kislina in 85 % fosforjeva(V) kislina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

### 2.2.2 Polioze (hemiceluloze)

Polioze so sestavljene iz različnih slatkornih enot, molekulske verige pa so v primerjavi s celulozo dosti krajše in razvijane. 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 razlikujeta tako v kolicini 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 (slika 3), ki se na različne načine povezujejo med seboj. Glavne gradbene enote lignina so p-kumaril alkohol, koniferil alkohol in sinapil alkohol (Čuk, 2008).



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.  $-\text{OCH}_3$  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 ekstrakcijo z različnimi topili. 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. Glede na topnost v polarnih oz. nepolarnih topilih jih razdelimo 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 (Fengel in Wegener, 1984; Čuk, 2008).

Med ekstraktivti 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 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 pri normalnem tlaku ob prisotnosti organskih topil in kislinskih katalizatorjev (Tišler, 2002).

Prevladujoča načina utekočinjenja lesa sta utekočinjenje s fenoli in utekočinjenje s polioli. 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<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Maldas in Shiraishi, 1996).

Utekočinjenje lesa s polioli poteka ob prisotnosti kislinskih katalizatorjev kot sta H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 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 pri utekočinjenju lesa je ponovna kondenzacija že razgrajenih komponent lesa, ki poteka predvsem ob uporabi kislinskih katalizatorjev. Izkazalo se je, da je reakcija rekondenzacije značilna za utekočinjenje mešanice celuloze in lignina, ki hkrati predstavlja 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 °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).

### **2.3.1 Uporaba utekočinjenega lesa**

#### **2.3.1.1 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 nezreagiranega 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 alkalmem 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).

#### **2.3.1.2 Epoksidne smole**

Kadar utekočinen les reagira z epoksidnimi 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  $H_2SO_4$ . Epoksidne 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 spremnjali, so dobili smole, za katere so ugotovili, da se njihove lastnosti izboljšajo s povišanjem deleža utekočinjenega lesa (Kobayashi in sod., 2000).

Za izdelavo epoksidnih 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 epoksidnih smol. Tako izdelane smole so izkazale dobre mehanske in adhezivne lastnosti (Kishi in sod., 2006).

#### 2.3.1.3 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).

#### 2.3.1.4 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

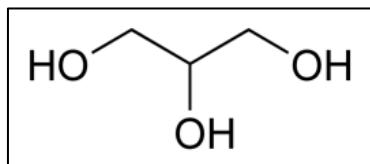
### 3.1 MATERIALI

### 3.1.1 Les

Uporabili smo les lipe (*Tilia platyphyllos* Scop.), ki smo ga zmleli v žagovino in sušili 24 ur pri 103 °C.

### 3.1.2 Topila

### 3.1.2.1 Glicerol (glicerin) (slika 4, preglednica 1)



Slika 4 Strukturna formula glicerola

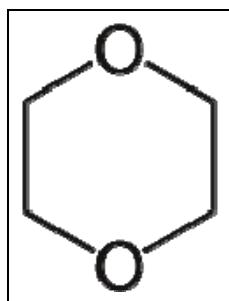
## Preglednica 1 Lastnosti uporabljenega glicerola

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

Glicerol 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).

### 3.1.2.2 1,4-dioksan (slika 5, preglednica 2)



Slika 5 1,4-dioksan

Preglednica 2 Lastnosti uporabljenega 1,4-dioksan

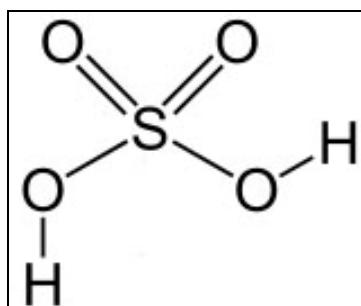
Proizvajalec:	Merck
CAS število:	123-91-1
Kemijska formula:	$C_4H_8O_2$
Molska masa:	88,11g/mol
Sinonimi:	Glikoletileter, 1,4-Dietilen dioksid
Izgled:	Brezbarvna tekočina
Tališče:	12 °C
Vrelišče:	101, 5 °C (1013hPa)
Gostota:	1,03 g/cm <sup>3</sup>
Vsebnost (GC, površina %):	≥99,9%

Komercialno dostopen reagent, ki se uporablja kot topilo, običajno vsebuje skoraj izključno 1,4-dioksan, zato ga pogosto imenujejo "dioksan" v poenostavljeni uporabi, kar pomeni le eno izomero.

Ta snov je brezbarvna, rahlo oljnata tekočina z vreliščem od 101 °C. Meša se z vodo, in praktično z vsemi organskimi topili. 1,4-dioksan je pridobljen iz etilenglikola ali etilen oksida (1,4-dioxane, 2012).

### 3.1.3 Katalizatorji

#### 3.1.3.1 Žveplova(VI) kislina, ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ (slika 6, preglednica 3))



Slika 6 Žveplova(VI) kislina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Preglednica 3 Lastnosti uporabljene žveplove(VI) kisline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Proizvajalec:	Merck
CAS število:	7664-93-9
Kemijska formula:	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Molska masa:	98,08 g/mol
Sinonimi:	Žveplova(VI) kislina
Izgled:	Brezbarvna oljnata tekočina
Tališče:	3 °C
Vrelišče:	335 °C
Gostota:	1,836 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Vsebnost (GC, površina %):	95,0 % - 98,0 %

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 higroskopna, odteguje vodo lesu, tekstuру, 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).

## 3.2 METODE

### 3.2.1 Postopek mletja lesa

Lipov les smo predhodno narezali na koščke približnih dimenzijs 5 cm x 2 cm x 2 cm in ga nato zmleli v drobilniku RETSCH SM 2000 (slika 7) v žagovino. To žagovino smo nato sušili v laboratorijski vrečki, da se ne bi na žagovino vstavili v



Slika 7 Drobilnik

### 3.2.2 Postopek optimiziranja utekočinjenega lesa

V reaktorsko posodo smo natehtali 300 g glicerola, 3 % ali 9 g žveplove kisline in 100 g žagovine lipovega lesa. To zmes smo dobro premešali. Reaktorsko posodo smo vpeli s posebnimi držali in vstavili v grelec IKA WERKE HB4 basic v katerem je bilo silikonsko olje segreto na temperaturo 180 °C. Za kontrolo temperature smo vstavili tudi termometer. Približno 15 minut smo mešali ročno, da je zmes postala tekoča, nato pa smo v reaktorsko posodo vstavili mehansko mešalo in ga skozi odprtino v pokrovu reaktorja vpeli v mešalno napravo IKA RW 20 digital. Pokrov, z dodatnimi odprtinami za dovajanje kemikalij, odvzemanje vzorcev in odvajanje reakcijske vode, smo pritrdirti na reaktor (slika 8). Ko je bila reaktorska posoda sestavljenata, smo vključili mešalno napravo na približno 250 obratov

na minuto. Pri tem smo stehtali in oštevilčili 11 filtrirnih papirčkov (Sartorius Filter Discs (Quant.) grade 388,84 g/m<sup>2</sup>), ki smo jih predhodno posušili pri 103 °C (približno 1ura sušenja). Po času 30 minut smo odvzeli iz reaktorske posode vzorec (približno 3 g), ga dali v čašo in stehtali. Vzorec v časi smo nato prefiltrirali preko filtrirnega papirčka. Za izpiranje vzorca smo uporabili dioksan, zmešan z vodo v razmerju 5 : 1. Ostanek na filtrirnem papirčku smo potem postavili v sušilnik pri 103 °C za 24 ur. To smo ponavljali vsakih 15 min do preteka časa 180 min, oz. dokler nismo porabili vseh 11 filtrirnih papirčkov. Po sušenju smo filtrirne papirčke z ostankom ponovno stehtali in izračunali delež odvzetega utekočinjenega lesa/produkta (DUP).



Slika 8 Utekočinjanje lesa v reaktorski posodi

$$DUP = \left( 1 - \left( \frac{W_1 - W_2}{W_4} \right) \right) \times 100\%$$

$W_1$  - masa suhega ostanka s filtrirnim papirjem, po reakciji (g)

$W_2$  - masa suhega filtrirnega papirja (g)

$W_4$  - masa odvzetega produkta (g)

DUP - delež utekočinjenega odvzetega produkta (%)

Postopek utekočinjanja lesa smo nato ponovili, le, da smo vzorec segrevali samo 135 minut, kjer je bil izkoristek (DUP) najboljši, in nismo vsakih 15 min – 30 min odvzemali

vzorca, ampak smo po 135 min celoten vzorec prelili v posodo in ga prefiltrirali preko predhodno osušenih in stehtanih filtrirnih papirčkov. Filtrirne papirčke z vzorcem smo vstavili v sušilnik pri 103 °C za 24 ur. Po sušenju smo filtrirne papirčke ponovno stehtali in izračunali maso lesa, ki je ostal na papirčkih. Vzorec, ki se je pri filtriranju raztopil, smo prelili v bučko in z rotavaporjem R-210 odstranili topila. Rotavapor smo priključili na vakumsko črpalko CVC 3000 vacuumbrand, program avto mode. Temperaturo vodne kopeli smo vzdrževali na približno 55 °C – 60 °C. Ko pri izbranih pogojih nismo več opazili izparevanja snovi iz bučke, smo dvignili temperaturo na 80 °C in na vakumski črpalki nastavili program »pump down«. Ko smo vsa topila odstranili, je v bučki ostal le še utekočinjen les, ki smo ga ohladili in prelili v čašo.

### 3.2.3 Določanje deleža nehlapnih snovi

Delež nehlapnih snovi v utekočinjenem lesu smo določali po standardu SIST EN ISO 3251:2003. Najprej smo stehtali stekleno petrijevko premera 75 mm in višine 7 mm in nato v njo natehtali ( $1 \pm 0,1$ ) g utekočinjenega lesa ter ga enakomerno porazdelili po dnu petrijevke. Standard navaja, da je v primeru, ko premazna formulacija vsebuje topila z vreliščem med 160 °C in 200 °C, priporočljiva temperatura sušenja 160 °C. Ker utekočinjen les vsebuje glicerol (vrelišče 290 °C), smo se odločili, da suho snov določimo pri 160 °C in času 60 min. Po končanem sušenju smo petrijevko z ostankom prestavili v eksikator, da se je ohladila in jo nato ponovno stehtali. Delež nehlapnih snovi smo izračunali po naslednji enačbi (SIST EN ISO 3251:2003):

$$NV = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100$$

NV – delež nehlapnih snovi (%)

$m_0$  – masa petrijevke (g)

$m_1$  – masa petrijevke in nanesenega premaza (g)

$m_2$  – masa petrijevke in suhega ostanka premaza (g)



Slika 9 Ultrafiltriranje

### 3.2.4 Ultrafiltracija

Uporabljali smo membrane Amicon Diaflo Ultrafiltration Membrane, tipa YM 10 – ki zadržijo molekule z minimalno molekulsko maso 10000. Najprej smo jih vstavili v vodo, da so se namočili. V čašo smo natehtali 1 g utekočinjenega lesa in razredčili s 100 ml dioksana. V napravo za ultrafiltracijo (slika 9) smo vstavili filtrirni papir in mešalo, v katerem je bil magnet in vlili utekočinjen les, razredčen z dioksanom. Sistem za ultrafiltracijo smo potem sestavili in filtrirali pod tlakom 8 bar.

### 3.2.5 Preliminarni poskusi utrjevanja utekočinjenega lesa in utekočinjenega ultrafiltriranega lesa

Filtrirne papirčke smo po ultrafiltraciji, skupaj s tistim kar je ostalo na njih (retentat) dali sušiti. En filtrirni papirček smo dali sušiti v sušilnik na 103 °C za 24 ur, drugega smo pustili na zraku pri sobni temperaturi približno 20 °C za 24 ur in tretjega smo vstavili v tesno zaprto polietilensko vrečko, ter ga pustili tudi 24 ur. Prav tako smo dali sušiti filtrat po ultrafiltraciji v sušilnik na 103 °C, za 24 ur.

### 3.2.6 Snemanje nihajnih FT-IR spektrov

Posneli smo naslednje infrardeče (FT-IR) spekture:

- Glicerol pred reakcijo
- Utekočinjen les (UL) pred ultrafiltracijo (UF)
- UL po UF, na filtrirnem papirju - retentat (FP)
- UL po UF, filtrat, ki je prišel čez filtrirni papir - permeat FP

Meritve smo izvedli s spektrometrom Spectrum one (Perkin Elmer Instruments) v območju od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $650\text{ cm}^{-1}$ . Glicerol pred reakcijo, utekočinjen les pred ultrafiltracijo in filtrat oz. permeat - utekočinjen les po ultrafiltraciji (ki je prišel skozi filtrirni papir), smo za snemanje spektrov FT-IR uporabili v tekoči obliki, utekočinjen les, ki je ostal po ultrafiltraciji na filtrirnem papirju (retentat) pa v utrjeni obliki. Za vsak spekter je bilo opravljenih po 16 snemanj. Vse meritve so potekale v tehniki ATR (Attenuated Total Reflectance) na kristalu iz cinkovega selenida (ZnSe), ki se poleg kristala iz diamanta največkrat uporablja za karakterizacijo polimerov.

## 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

### 4.1 Optimizacija postopka utekočinjenja

Z izračunavanjem deleža utekočinjenega odvzetega produkta (DUP) smo določili optimalni čas reakcije pri izbranih razmerah, tako, da smo računali le za alikvot utekočinjene zmesi, ki jo po izbranem času odvzamemo iz reakcijske posode. Preglednica 4 prikazuje DUP lipovine pri konstantni temperaturi 180 °C. Vidimo lahko, da je bil najboljši izkoristek DUP 99,93% pri času 135 min. Razvidno je tudi naraščanje DUP do časa 135 min, s podaljšanjem časa reakcije do 180 min pa DUP ostaja praktično nespremenjen.

Preglednica 4 Optimalni čas in najboljši izkoristek deleža utekočinjenega odvzetega produkta (DUP)

časi (min)	masa filtrirnega papirčka (g)	masa filtrirnega papirčka in odvzetega produkta (g)	masa odvezetga produkta (g)	masa suhega ostanka s filtrirnim papirjem po reakciji (g)	DUP (%)
30	0,328	35,905	35,577	0,868	98,48
45	0,333	34,146	33,813	0,453	99,65
60	0,323	34,447	34,124	0,413	99,74
75	0,314	34,37	34,056	0,379	99,81
90	0,322	34,101	33,779	0,37	99,86
105	0,331	34,417	34,086	0,386	99,84
120	0,32	34,273	33,953	0,359	99,89
135	0,322	33,75	33,428	0,344	99,93
150	0,316	34,351	34,035	0,385	99,80
165	0,325	33,935	33,61	0,364	99,88
180	0,316	33,879	33,563	0,366	99,85

#### 4.2 Delež nehlapnih snovi

Izračunali smo, da je bila vrednost deleža nehlapnih snovi NV v vzorcu, s katerim smo izvedli poskuse ultrafiltracije, v utekočinjenem lesu 65,68 %.

#### 4.3 Ultrafiltracija



Slika 10 Filtrirni papirček po ultrafiltraciji, posušen v sušilniku



Slika 11 Filtrirni papirček po ultrafiltraciji, posušen na zraku



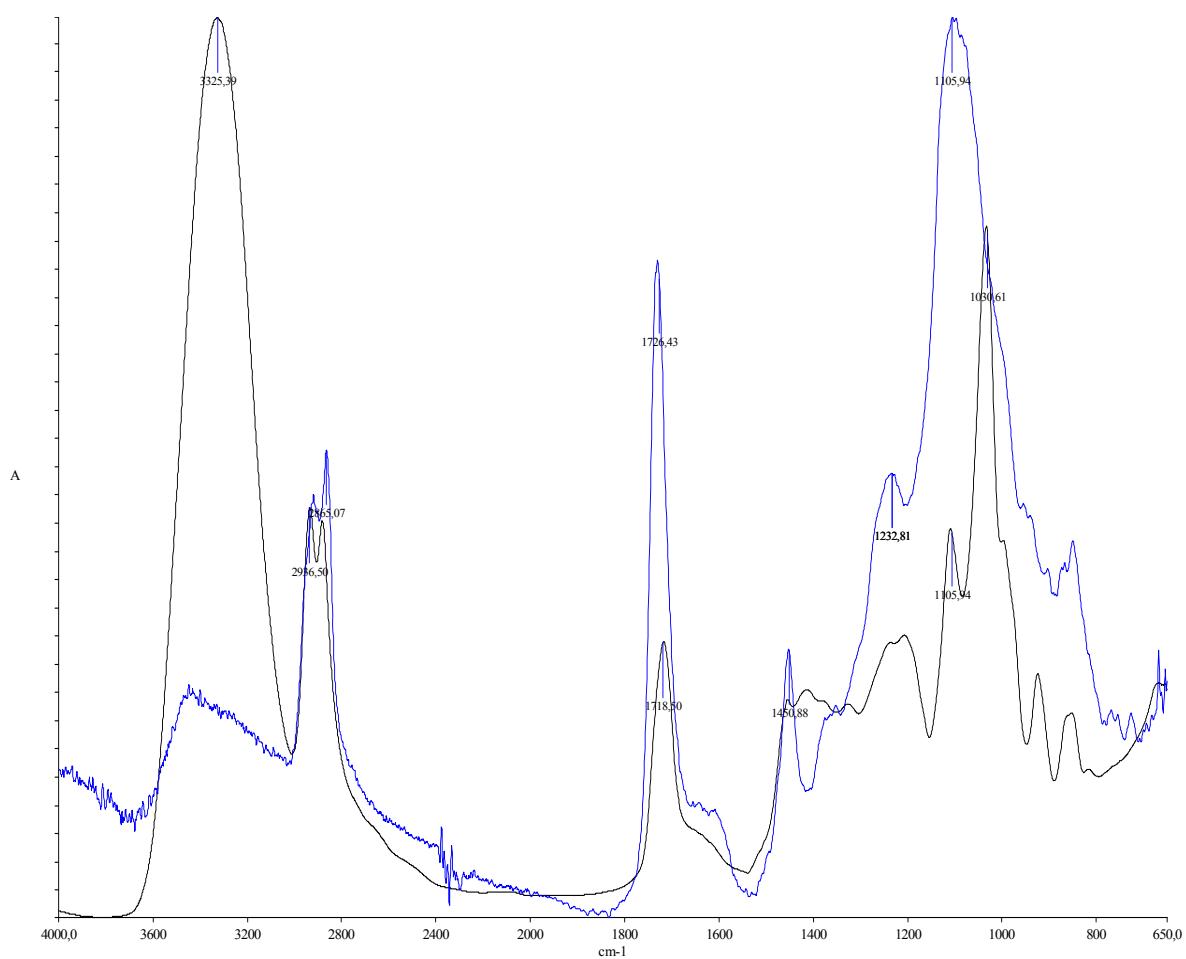
Slika 12 Filtrirni papirček po ultrafiltraciji, posušen v tesno zaprti vrečki

Na posušenih filtrirnih papirčkih, ki smo jih dobili po ultrafiltraciji, smo opazili, da je na filtrirnih papirčkih, ki smo ju posušili v sušilniku in na zraku, nastala plast, ki je bila močno razpokana (sliki 10 in 11). Na filtrirnem papirčku, ki smo ga posušili v tesno zaprti vrečki, pa nastali film ni bil razpokan (slika 12). Menimo, da so razpoke na plasteh na filtrirnih papirčkih, ki so bili posušeni na zraku in v sušilniku, verjetno nastale zaradi prehitrega sušenja, film na filtrirnem papirčku, ki se je posušil v tesno zaprti vrečki, pa se je posušil počasneje in morda prav zato niso nastale razpoke.

#### 4.4 Nihajni spektri

##### 4.4.1 Primerjava nihajnih spektrov reakcijskega topila glicerol in utekočinjene lipovine

Na sliki 13 je prikazan spekter glicerola (spekter modra) in spekter utekočinjene lipovine (spekter črna). Prisoje trakov nihanjem v funkcionalnih skupinah smo izvedli po navedbah v preglednici 5. Širok trak pri približno  $3320\text{ cm}^{-1}$ , prisojamo valenčnim nihanjem skupin -OH. Trakova v območju okrog približno  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$  prisojamo valenčnim nihanjem -CH<sub>2</sub>. Zelo intenziven trak v območju od  $1710\text{ cm}^{-1}$  do  $1740\text{ cm}^{-1}$  prisojamo valenčnim nihanjem skupin C=O pri nekonjugiranih aldehidih, ketonih ali karboksilnih skupinah. Videti je, da je na trak z največjo intenziteto pri pribl.  $1720\text{ cm}^{-1}$  superponiran trak v območju  $1600\text{ cm}^{-1}$  do  $1650\text{ cm}^{-1}$ , ki ga prisojamo valenčnemu nihanju aromatskega obroča pri ligninu. V območju med  $1450\text{ cm}^{-1}$  in  $1200\text{ cm}^{-1}$  je večje število med seboj prekrivajočih se trakov. Glede na literaturne podatke so v tem območju med drugimi tudi trakovi, ki jih prisojamo deformacijskim nihanjem skupin CH<sub>3</sub> pri ligninu ( $1460\text{ cm}^{-1}$ ) in valenčnemu nihanju aromatskega obroča in nihanja skupin CH<sub>2</sub> pri celulozi (pribl.  $1450\text{ cm}^{-1}$ ) ter druga različna nihanja v skupinah lignina, celuloze in hemiceluloz ( $1420\text{ cm}^{-1}$  do  $1230\text{ cm}^{-1}$ ). Izrazita trakova pri pribl.  $1110\text{ cm}^{-1}$  ter pri  $1030\text{ cm}^{-1}$  verjetno lahko prisodimo O-H skupinam ter valenčnemu nihanju vezi C-O.



Slika 13 Nihanja (FT-IR) spektra glicerola (modra) in utekočinjene lipovine (črna).

## Preglednica 1

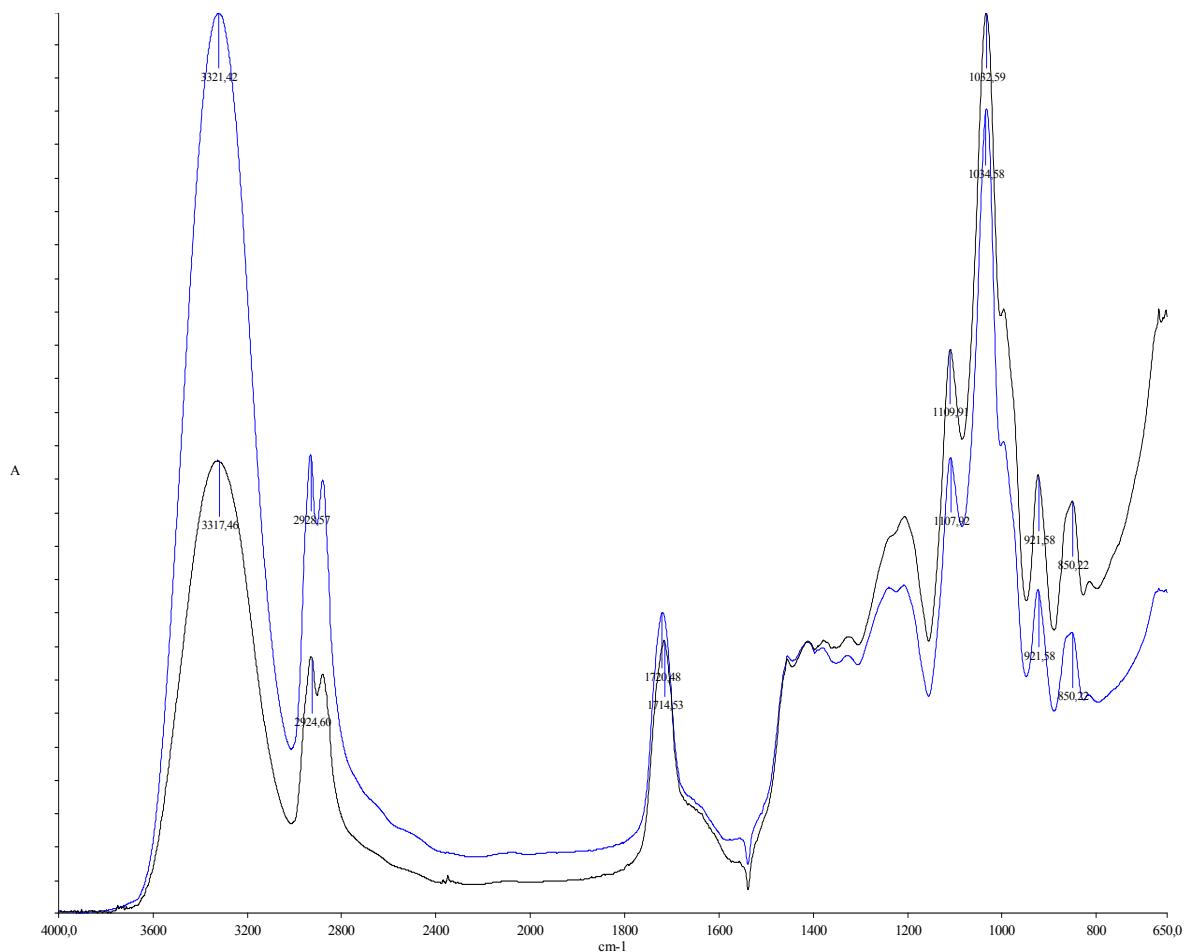
Preglednica 5 Karakteristični trakovi v nihajnih (FT-IR) spektrih lesa

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

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

#### 4.4.2 Primerjava nihajnih spektrov utekočinjene lipovine in filtrata po ultrafiltraciji

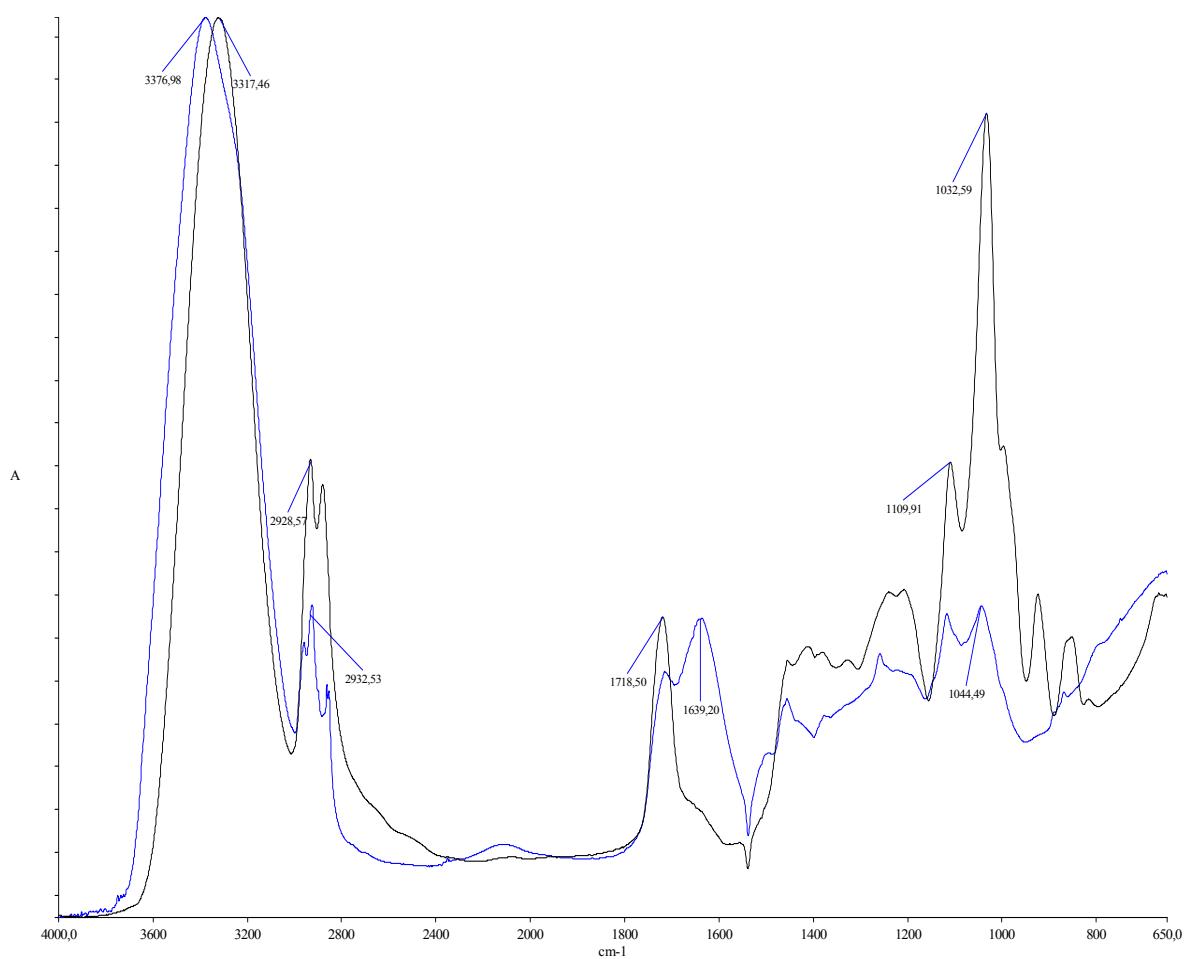
Na sliki 14 sta prikazana spektra utekočinjenega lesa pred ultrafiltracijo (črna) in filtrata oz. permeata utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji (modra). Spekter utekočinjene lipovine smo podrobno že opisali v prejšnjem poglavju. Vidimo lahko, da se spektra utekočinjenega lesa in filtrata med seboj praktično ne razlikujeta. To ne pomeni, da sta njuni sestavi identični. Pri interpretaciji infrardečih spektrov utekočinjenega lesa je namreč potrebno upoštevati, da je utekočinen les zelo kompleksna zmes velikega števila spojin, ki najverjetneje vsebujejo vse najbolj pogoste funkcionalne skupine, ki jih srečamo v sestavinah lesa (npr.  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ , aromatski obroč,  $-\text{COOH}$ , itd.). Morda je vsebnost posameznih komponent v utekočinjenem lesu pred ultrafiltracijo drugačna kot v zmesi po ultrafiltraciji, vendar tega zaradi velikega števila intenzivnih trakov, ki se med seboj velikokrat prekrivajo, ni bilo mogoče zaznati.



Slika 14 Nihanja (FT-IR) spektra utekočinjenega lesa pred ultrafiltracijo (črna) in filtrata utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji (modra).

#### **4.4.3 Primerjava nihajnih spektrov utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji na filter papirčku (utrjena oblika) in filtrata utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji (neutrjena oblika).**

Na sliki 15 je prikazan spekter (utrjenega) retentata utekočinjenega lesa, ki je nastal po ultrafiltraciji in ostal na filter papirčku (modra). Zraven je prikazan nihajni spekter permeata utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji (črna). Trakove, opažene na obeh spektrih, pripisujemo enakim nihanjem, kot je bilo že podrobno opisano v prejšnjem poglavju. Na spektru utrjenega retentata s filtrirnega papirčka se je pojavil nov trak pri valovnem številu  $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$  (Michell, 1989), kar bi lahko prisodili deformacijskemu nihanju vezi H-O-H v absorbirani vodi. Razlika med obema spektrom se pojavi pri približno  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , v območju med  $1500 \text{ cm}^{-1}$  in  $1150 \text{ cm}^{-1}$  je v obeh primerih večje število med seboj prekrivajočih se trakov, obliki spektrov sta podobni. Velike razlike med obema spektrom lahko vidimo v območju pod približno  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . Za analizo vzrokov za nastanek razlik med spektrom utrjenega retentata in tekočega permeata bi bilo potrebno obsežnejše raziskovalno delo, ki ga v okviru priprave diplomskega projekta nismo mogli izvesti. Tako lahko zelo na splošno le predpostavimo, da bi bile razlike lahko posledica različne sestave obeh zmesi zaradi izvedene ultrafiltracije ter reakcij in s tem zvezanega nastanka novih vezí/skupin v procesu utrditve zmesi, ki je ostala na filtrirnem papirju.



Slika 15 Nihanja (FT-IR) spektra utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji na filter papirčku (utrjena oblika) (modra) in filtrata utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji (neutrjena oblika) (črna).

#### 4.5 Barva utekočinjenega lesa

##### 4.5.1 Barva utekočinjenega lesa in utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji v neutrjeni obliki



Slika 16 Barva utekočinjenega lesa po filtraciji (neutrjen)



Slika 17 Barva utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji (neutrjen)

Kot lahko vidimo iz slik 16 in 17 je barva ultrafiltriranega utekočinjenega lesa bistveno bolj svetla od utekočinjenega lesa pred ultrafiltracijo. To pomeni, da so na membrani za ultrafiltracijo ostale molekule in delci, ki utekočinjenemu lesu dajejo, temno rjavo barvo. S tem preliminarnim poskusom smo pokazali, da je z ultrafiltracijo možno pridobiti svetlejši utekočinjen les, kar je obetajoče izhodišče za nadaljnje raziskave v smeri priprave premazov iz utekočinjenega lesa svetlejših barvnih tonov in ne le estetsko moteče temno rjave do črne barve. Barvo smo ocenili le po videzu, zato bi bilo mogoče smiselno v nadaljnji raziskavi izmeriti barvo s spektrofotometrom.

#### 4.5.2 Barva utekočinjenega lesa in utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji v utrjeni obliki



Slika 18 Barva utekočinjenega lesa (utrjen)



Slika 19 Barva utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji (utrjen)

Kot lahko vidimo s slik 18 in 19, je tudi barva utrjenega utekočinjenega lesa dokaj svetla, iz istega razloga kot je bilo že opisano v primeru neutrjenega ultrafiltriranega utekočinjenega lesa. Na filtrirnem papirju so ostale velike molekule komponent utekočinjene zmesi, ki vsebujejo kromoforje in deloma prispevajo k temno rjavi do črni barvi utekočinjene zmesi. Prav tako so verjetno na filtrirnem papirju ostali delci saj oz.

ogljika, ki zelo verjetno tudi nastajajo v procesu kislinsko katalizirane solvolize utekočinjenega lesa. Permeat, ki je nastal pri ultrafiltraciji, smo torej uspeli utrditi, tako na zraku kot v sušilniku. Vendar pa je na foliji pri sušenju nastala nezvezna plast (slika 19), ki ni omogočala izvedbe nadaljnjih poskusov. Pred izdelavo naloge smo namreč načrtovali, da bi pripravili utrjene filme iz ultrafiltriranega utekočinjenega lesa ter določili njihovo trdoto. To bi lahko storili tako, da bi filme iz ultrafiltriranega utekočinjenega lesa pripravili na stekleni podlagi ali celo na steklu, poiskali najprimernejše pogoje utrditve (temperatura, čas) in nato na najbolj obetavnih vzorcih izmerili nekatere lastnosti nastalih filmov. Vendar so bile že raziskave utekočinjenja, ultrafiltracije ter priprava in analiza nihajnih spektrov za izdelavo diplomskega projekta časovno preobsežne, tako da ostajajo zgoraj omenjeni načrti izziv za nadaljnje raziskave.

## 5 SKLEPI

- ultrafiltracijo utekočinjenega lesa je bilo možno izvesti,
- ultrafiltriran les je bil svetlejši od nefiltriranega, kar je obetaven rezultat v smeri priprave svetlih (in ne črnih ali temno rjavih) premazov iz utekočinjenega lesa,
- svetlejši ultrafiltriran les je možno utrditi, kljub njegovi drugačni sestavi od nefiltriranega lesa,
- za iskanje najprimernejših pogojev utrditve ultrafiltriranega utekočinjenega lesa so potrebne nadaljnje raziskave, da bi lahko pripravili svetle filme s sprejemljivimi fizikalno-kemijskimi in odpornostnimi lastnostmi.

## 6 POVZETEK

Utekočinjen les, ki ga pridobivamo s termokemičnim postopkom (s solvolizo), bi lahko uporabljali tudi za površinsko obdelavo lesa. Vendar je pomanjkljivost filmov iz utekočinjenega lesa v tem, da so temno rjave oz. črne barve, kar močno omejuje njihovo uporabnost. Zato smo se s tega vidika odločili, da utekočinjen les ultrafiltriramo, da bi videli ali je možno pripraviti produkt svetlejše barve. Za utekočinjenje lesa smo uporabili 300 g glicerola, 3 % ali 9 g žveplove kisline in 100 g žagovine lipovega lesa. Po filtraciji smo izračunali delež utekočinjenega odvzetega utekočinjenega produkta (DUP). Nato smo po standardu SIST EN ISO 3251:2003 določili delež nehlapnih snovi. Sledil je postopek ultrafiltracije, pri katerem smo uporabili membrane tipa YM 10 – ki zadržijo molekule z minimalno molekulsko maso 10000. Na koncu smo še poseli FT-IR spektre glicerola pred reakcijo, utekočinjenega lesa pred ultrafiltracijo in filtrata utekočinjenega lesa po ultrafiltraciji (ki je prišel skozi filtrirni papir) ter utrjenega retentata na membrani za ultrafiltracijo. Ugotovili, smo, da najboljši izkoristek izkoristek utekočinjenja pri izbrani temperaturi dosežemo pri času 135 min (99,93 %). Vrednost deleža nehlapnih snovi v utekočinjenem lesu je znašala 65,68 %. Prav tako smo ugotovili, da sta tvorjena filma na membranah, ki smo ju sušili na zraku in v sušilniku razpokala, film na membrani, ki smo ga sušili v neprodušni vrečki, pa ni razpokal. Glede barve smo dognali, da se barva utekočinjenega lesa pred filtracijo in po njej med seboj ni razlikovala, torej je ostala temno rjava. Barvi utekočinjenega lesa pred ultrafiltracijo in po njej pa sta se med seboj precej razlikovali, barva permeata po ultrafiltraciji je postala svetlejša. V splošnem lahko rečemo, da utekočinjen les z ultrafiltracijo posvetli in ga je tudi možno utrditi, vendar so za iskanje najprimernejših pogojev utrditve potrebne nadaljnje raziskave.

## 7 VIRI

1,4-Dioxane. Wikipedia.

<http://en.wikipedia.org/wiki/1,4-Dioxane> (22.6.2012)

Bolker N.I., Somerville N.G. 1963. Infrared spectroscopy of lignins. Part II. Lignins in unbleached pulp. Pulp and Paper Canada, 4: 187-193

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

Čuk N. 2008. Optimizacija utekočinjanja lesa različnih drevesnih vrst. Diplomsko delo, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 3-6

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

Harrington K.J., Higgins H.G., Michell A.J. 1964. Infra red spectra of *Eucalyptus regnans* F. Muell. And *Pinus radiata* D. Dan. Holzforschung, 2: 108-113

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. Holzforschung, 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
- Kurimoto Y., Doi S., Tamura Y. 1999. Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung*, 53: 617-622
- Kurimoto Y., Koizumi A., Doi S., Tamura Y., Ono H. 2001a. Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood. *Biomass and Bioenergy*, 21: 381-390
- Lee S.H., Ohkita T., Teramoto Y. 2005. Polyol Recovery from Biomass-Based Polyurethane Foam by Glycolysis. *Journal of applied Polymer Science*, 95: 975-980
- Lee S.H., Teramoto Y., Shiraishi N. 2002a. Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam. *Journal of applied polymer science*, 84, 3: 468-472
- Lee S.H., Teramoto Y., Shiraishi N. 2002b. Biodegradable polyurethane foam from liquefied waste paper and its thermal stability, biodegradability, and genotoxicity. *Journal of applied polymer science*, 83, 7: 1482-1489
- Lee 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.
- Liang C. Y., Basset K.H., McGinnes E.A., Marchessault R.H. 1960. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. VII Thin wood sections. *Tappi*, 13: 1017-1024
- 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

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

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

Rezzoug S.A., Capart R. 2002. Liquefaction of wood in two successive steps: solvolysis in ethylene-glycol and catalytic hydrotreatment. Applied Energy, 72: 631-644

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

Sarkanen K.V., Cheang H.M., Ericsson B. 1967. Species variation in lignins. I. Infrared spectra of Guaiacyl and Syringyl models. Tappi, 6: 572-575

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

SIST EN ISO 3251. Barve, laki in plastične mase – Določevanje nehlapnih snovi (ISO 3251:2003) – Paints, varnishes and plastics – Determination of non-volatile-matter content (ISO 3251:2003). 2003, 13str.

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

Tišler V. 2002. Utekocinjen 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

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

## **ZAHVALA**

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Marku Petriču in somentorju dr. Francu Budji za mentorstvo in vodenje pri izvedbi diplomskega projekta.

Zahvaljujem se asist. doc. dr. Idi Poljanšek za recenzijo.

Za pomoč pri izvedbi testiranj v laboratoriju in nastavitev naprav se zahvaljujem somentorju dr. Francu Budji.

Za lektoriranje angleškega teksta se zahvaljujem ga. viš. pred. mag. Nadi Kuzmin.

Vsem neimenovanim ki so kakorkoli pripomogli in me podpirali pri projektu,

HVALA