

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Nataša ČUK

**UPORABA UTEKOČINJENEGA LESA KOT LEPILA
ZA IVERNE PLOŠČE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Ljubljana, 2013

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Nataša ČUK

**UPORABA UTEKOČINJENEGA LESA KOT LEPILA ZA IVERNE
PLOŠČE**

DOKTORSKA DISERTACIJA

**THE APPLICATION OF LIQUEFIED WOOD AS AN ADHESIVE
FOR PARTICLEBOARD PRODUCTION**

DOCTORAL DISSERTATION

Ljubljana, 2013

*Vihar, vihar mi gre čez pot
in v plašč se moj upira,
zlomiti hoče moj upor,
ne upor, božjast nemira.*

*Kadar razpne popotni plašč,
kot ptič, rojén v svobodo,
se zdim in s silo dvojnih kril
borim se s to usodo.*

*Tako grem jaz, tako gre vsak,
kdor čuti cilj v daljavi:
če usoda ustavi mu korak,
on se ji zoperstavi.*

(Srečko Kosovel)

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

Eksperimentalno delo je bilo opravljeno v:

- laboratorijih Laboratorija za polimerno kemijo in tehnologijo, Kemijski Inštitut, Ljubljana,
- laboratorijih Katedre za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin, Oddelek za lesarstvo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani.

Senat Biotehniške fakultete je na seji dne 21.09.2011, po odločitvi Senata Biotehniške fakultete in Senata Oddelka za lesarstvo, odobril naslov doktorske disertacije in imenoval doc. dr. Sergeja Medveda za mentorja inizr. prof. Matjaža Kunaverja za somentorja.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednica: doc. dr. Ida POLJANŠEK
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član: doc. dr. Sergej MEDVED
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član: izr. prof. dr. Matjaž KUNAVER
Kemijski inštitut, Laboratorij za polimerno kemijo in tehnologijo

Član: doc. dr. sc. Alan ANTONOVIĆ
Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet

Datum zagovora: 23.08.2013

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

Nataša ČUK

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dd
DK	UDK 630*813.6:630*824.8:630*86
KG	utekočinjen les/lepila/čas želiranja/iverne plošče/mehanske lastnosti/ DSC/TGA/FTIR
AV	ČUK, Nataša, univ. dipl. inž. les.
SA	MEDVED, Sergej (mentor)/KUNAVER, Matjaž (somentor)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, Cesta VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Podiplomski študij bioloških in biotehniških znanosti, Lesarstvo
LI	2013
IN	UPORABA UTEKOČINJENEGA LESA KOT LEPILA ZA IVERNE PLOŠČE
TD	Doktorska disertacija
OP	XI, 147 str., 24 pregl., 54 sl., 207 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Proučevali smo možnost uporabe utekočinjenega lesa (UL) v kombinaciji z melamin-formaldehidno (MF) in melamin-urea-formaldehidno (MUF) lepilno smolo kot lepila za izdelavo ivernih plošč, pri čemer smo kot utrjevalec uporabili amonijev formiat (AF) in amonijev sulfat (AS). Ugotavljali smo lastnosti UL sintetiziranega po različnih formulacijah, lastnosti različnih lepilnih mešanic ter lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL. Ugotovili smo, da sestava reagenta za utekočinjanje ter razmerje med lesom in reagentom vplivata na lastnosti UL, predvsem na OH število in viskoznost. pH vrednost lepilne mešanice se z večanjem deleža utrjevalca in UL zniža, čas želiranja lepilne mešanice pa se z večanjem deleža utrjevalca in povišanjem temperature segrevanja skrajša, z večanjem deleža UL pa podaljša. Nižjo pH vrednost in krajši čas želiranja smo dosegli pri AF utrjevalcu in MF lepilni smoli. Z DSC in TGA analizo smo ugotovili, da povečanje deleža utrjevalca pospeši utrjevanje lepila in poveča stopnjo zamreženja, medtem ko povečanje deleža UL upočasni utrjevanje lepila, zmanjša stopnjo zamreženja in poslabša termično stabilnost. Termična stabilnost lepilne mešanice je boljša v primeru MF lepilne smole, medtem ko vrsta in delež utrjevalca nimata bistvenega vpliva. Sestava lepilne mešanice ne vpliva na termično stabilnost celotne iverne plošče. FTIR analiza je pokazala, da vrsta in delež utrjevalca ne vplivata na strukturo utrjenega lepilnega sistema, medtem ko UL poveča vsebnost določenih funkcionalnih skupin. Ugotovili smo, da lahko do 30 % MF in MUF lepilne smole nadomestimo z UL in izdelamo iverne plošče z dobrimi mehanskimi lastnostmi. Pri ugotavljanju lastnosti ivernih plošč, ki smo jih izdelali s 30 % deležem UL v lepilni mešanici, smo ugotovili, da so lastnosti ivernih plošč boljše pri uporabi AF utrjevalca in MF lepilne smole. Lastnosti ivernih plošč se izboljšajo s povečanjem gostote plošče in deleža lepila ter povišanjem temperature in podaljšanjem časa stiskanja.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN	Dd
DC	UDC 630*813.6:630*824.8:630*86
CX	liquefied wood/adhesives/gel time/particleboards/mechanical properties/ DSC/TGA/FTIR
AU	ČUK, Nataša
AA	MEDVED, Sergej (supervisor)/KUNAVER, Matjaž (co-supervisor)
PP	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, Cesta VIII/34
PB	University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Postgraduate Study Program of Biological and Biotechnical Sciences, Wood Science and Technology
PY	2013
TY	THE APPLICATION OF LIQUEFIED WOOD AS AN ADHESIVE FOR PARTICELBOARD PRODUCTION
DT	Doctoral dissertation
NO	XI, 147 p., 24 tab., 54 fig., 207 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	We studied the possibility of using the liquefied wood (LW) combined with melamine-formaldehyde (MF) and melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin as an adhesive in particleboard production using ammonium formate (AF) and ammonium sulphate (AS) as a hardener. We determined the properties of LW of various synthesis formulations, the properties of different adhesive mixtures and the properties of particleboards produced by use of adhesive mixtures from LW. We found that the composition of liquefaction reagent and the ratio between wood and reagent affects the properties of LW, especially the OH number and viscosity. The pH value of adhesive mixture decreases as the hardener and LW content increases, while gel time decreases with increasing hardener content and temperature and increases with increasing LW content. Lower pH values and shorter gel times were achieved via use of MF resin and AF hardener. The DSC and TGA analysis showed that the addition of the hardener accelerates the curing of the adhesive mixture and increases the degree of crosslinking, while the addition of the LW delays the curing, reduces the crosslinking degree and aggravates thermal stability of cured resin. Thermal stability of the adhesive mixture is better when MF resin is used, while the type and the amount of the hardener do not have a significant effect. A composition of the adhesive mixture does not affect the thermal stability of the particleboard. FTIR analysis showed that the type and the amount of the hardener do not affect the composition of cured adhesive system, while LW increases the presence of certain functional groups. We found that up to 30% of MF or MUF resin could be substituted with LW, from which particleboards with good mechanical properties can be produced. The properties of particleboards produced with 30% of LW in an adhesive mixture improved with the use of AF hardener and MF resin. The properties of the particleboards improved with increase of the board density, amount of the adhesive mixture, press temperature and press time.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	IV
Key words documentation (KWD)	V
Kazalo vsebine	VI
Kazalo preglednic	IX
Kazalo slik	X
1 UVOD	1
1.1 NAMEN RAZISKAVE IN DELOVNE HIPOTEZE	2
2 PREGLED OBJAV	5
2.1 ANATOMSKA ZGRADBA LESA	5
2.2 KEMIČNA ZGRADBA LESA	5
2.2.1 Celuloza	6
2.2.2 Hemiceluloze (polioze)	7
2.2.3 Lignin	8
2.2.4 Ekstraktivi	9
2.2.5 Anorganske snovi	10
2.3 UTEKOČINJANJE LESA IN UTEKOČINJEN LES	10
2.3.1 Postopek utekočinjanja lesa	10
2.3.2 Mehanizem utekočinjanja lesa	14
2.3.2.1 Mehanizem razgradnje celuloze	14
2.3.2.2 Mehanizem razgradnje lignina	15
2.3.3 Utekočinjen les in njegova uporaba	17
2.3.3.1 Lepila	17
2.3.3.2 Premazi in filmi	18
2.3.3.3 Pene	18
2.3.3.4 Poliestri	18
2.3.3.5 Gorivo	19
2.3.3.6 Drugo	19
2.4 IVERNE PLOŠČE	19
2.4.1 Nastanek iverne plošče	21
2.5 LEPILA	22
2.5.1 Melamin-formaldehidna (MF) lepila	23
2.5.2 Melamin-urea-formaldehidna (MUF) lepila	25
2.6 METODE UGOTAVLJANJA LASTNOSTI LEPILNIH MEŠANIC IN IVERNIH PLOŠČ	26
2.6.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	26
2.6.2 Termogravimetrična analiza (TGA)	26
2.6.3 Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija (FTIR)	27
3 MATERIALI IN METODE	28
3.1 MATERIALI	28
3.1.1 Les	28
3.1.2 Utekočinjanje lesa	29
3.1.2.1 Glicerol	29

3.1.2.2	Dietilen glikol	29
3.1.2.3	p-toluensulfonska kislina	30
3.1.3	Lepilo	31
3.1.3.1	Lepilne smole	31
3.1.3.1.1	Melamin-formaldehidna (MF) lepilna smola	31
3.1.3.1.2	Melamin-urea-formaldehidna (MUF) lepilna smola	31
3.1.3.2	Utrjevalci	31
3.1.3.2.1	Amonijev formiat (AF)	31
3.1.3.2.2	Amonijev sulfat (AS)	32
3.1.4	Ostale kemikalije	33
3.1.5	Iverne plošče	33
3.1.5.1	Iverje	33
3.2	METODE	34
3.2.1	Postopek utekočinjanja lesa	34
3.2.2	Ugotavljanje lastnosti utekočinjenega lesa	35
3.2.2.1	Ugotavljanje deleža netopnega ostanka lesa	35
3.2.2.2	Ugotavljanje hidroksilnega (OH) števila	35
3.2.2.3	Ugotavljanje viskoznosti	36
3.2.2.4	Ugotavljanje pH vrednosti	36
3.2.3	Ugotavljanje lastnosti lepilnih mešanic	37
3.2.3.1	Ugotavljanje pH vrednosti	37
3.2.3.2	Ugotavljanje časa želiranja	37
3.2.3.3	Proučevanje lastnosti lepilnih mešanic z DSC	37
3.2.3.4	Proučevanje lastnosti lepilnih mešanic s TGA	38
3.2.3.5	Proučevanje lastnosti lepilnih mešanic s FTIR spektroskopijo	39
3.2.4	Izdelava ivernih plošč	40
3.2.4.1	Ugotavljanje pH vrednosti iverja	40
3.2.4.2	Izdelava iverne plošče	40
3.2.5	Ugotavljanje lastnosti ivernih plošč	42
3.2.5.1	Ugotavljanje gostote (EN 323)	43
3.2.5.2	Ugotavljanje vsebnosti vlage (EN 322)	43
3.2.5.3	Ugotavljanje upogibne trdnosti in elastičnega modula (EN 310)	44
3.2.5.4	Ugotavljanje razslojne trdnosti (EN 319)	45
3.2.5.5	Ugotavljanje čvrstosti površine (EN 311)	46
3.2.5.6	Ugotavljanje debelinskega nabreka (EN 317)	47
3.2.5.7	Ugotavljanje vsebnosti prostega formaldehida (EN 120)	47
3.2.5.8	Proučevanje lastnosti ivernih plošč s TGA	49
3.2.5.9	Proučevanje lastnosti ivernih plošč s FTIR spektroskopijo	49
4	REZULTATI IN RAZPRAVA	50
4.1	UTEKOČINJEN LES	50
4.2	LASTNOSTI LEPILNIH MEŠANIC	52
4.2.1	pH vrednost različnih lepilnih mešanic	52
4.2.1.1	Odvisnost pH vrednosti lepilnih mešanic od vrste in deleža utrjevalca	52
4.2.1.2	Odvisnost pH vrednosti lepilnih mešanic od deleža UL	53
4.2.2	Čas želiranja različnih lepilnih mešanic	54
4.2.2.1	Odvisnost časa želiranja lepilnih mešanic od vrste in deleža utrjevalca	54
4.2.2.2	Odvisnost časa želiranja lepilnih mešanic od deleža UL	56

4.2.2.3	Odvisnost časa želiranja lepilnih mešanic od temperature	59
4.2.3	DSC meritve različnih lepilnih mešanic	60
4.2.3.1	Temperatura in entalpija utrjevanja lepilnih mešanic v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca	60
4.2.3.2	Temperatura in entalpija utrjevanja lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL	65
4.2.4	TGA meritve različnih lepilnih mešanic	69
4.2.4.1	Termična stabilnost lepilnih mešanic v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca	69
4.2.4.2	Termična stabilnost lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL	75
4.2.5	FTIR spektri različnih lepilnih mešanic	78
4.2.5.1	FTIR spektri lepilnih mešanic v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca	78
4.2.5.2	FTIR spektri lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL	82
4.3	LASTNOSTI IVERNICH PLOŠČ Z DODANIM UTEKOČINJENIM LESOM	84
4.3.1	TGA meritve vzorcev ivernih plošč	84
4.3.1.1	Termična stabilnost ivernih plošč v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici	84
4.3.2	FTIR spektri vzorcev ivernih plošč	87
4.3.2.1	FTIR spektri vzorcev ivernih plošč v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici	87
4.3.3	Lastnosti ivernih plošč	89
4.3.3.1	Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici	89
4.3.3.2	Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca	97
4.3.3.3	Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od formulacije sinteze UL	101
4.3.3.4	Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od gostote plošče	103
4.3.3.5	Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od deleža lepila	105
4.3.3.5.1	Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od deleža lepila v zunanem sloju (ZS) iverne plošče	105
4.3.3.5.2	Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od deleža lepila v srednjem sloju (SS) iverne plošče	107
4.3.3.6	Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od temperature stiskanja	109
4.3.3.7	Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od časa stiskanja	112
5	SKLEPI	116
6	POVZETEK	120
7	SUMMARY	125
8	VIRI	131
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Kemična sestava lesa iglavcev in listavcev (Rowell, 2005)	6
Preglednica 2: Kemična sestava lesa smreke (<i>Picea abies</i> (L.) Karst.) (Wagenführ, 1996)	28
Preglednica 3: Kemična sestava lesa bukve (<i>Fagus sylvatica</i> L.) (Wagenführ, 1996)	29
Preglednica 4: Lastnosti MELDUR MS/1 in MELDUR H97 lepilne smole (Melamin d.d.)	31
Preglednica 5: Seznam ostalih kemikalij	33
Preglednica 6: Prikaz različnih formulacij sinteze UL	35
Preglednica 7: Osnovni podatki izdelave ivernih plošč	40
Preglednica 8: Podatki o plošči glede na zunanji (ZS) in srednji (SS) sloj.....	40
Preglednica 9: Tlak stiskanja.....	41
Preglednica 10: Lastnosti utekočinjenega lesa različnih formulacij sinteze	50
Preglednica 11: Temperature ($T_{utr.}$) in entalpije (ΔH) utrjevanja MF in MUF lepilnih mešanic pri različnih deležih AF in AS.....	62
Preglednica 12: Temperature ($T_{utr.}$) in entalpije (ΔH) utrjevanja MF-UL in MUF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL	65
Preglednica 13: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo MF-UL lepilnih mešanic z utrjevalcem AF, v odvisnosti od deleža UL.....	90
Preglednica 14: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo MF-UL lepilnih mešanic z utrjevalcem AS, v odvisnosti od deleža UL.....	91
Preglednica 15: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo MUF-UL lepilnih mešanic z utrjevalcem AF, v odvisnosti od deleža UL.....	93
Preglednica 16: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo MUF-UL lepilnih mešanic z utrjevalcem AS, v odvisnosti od deleža UL.....	94
Preglednica 17: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL z različnimi deleži AF utrjevalca	97
Preglednica 18: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL z različnimi deleži AS utrjevalca	98
Preglednica 19: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL različnih formulacij sinteze.....	102
Preglednica 20: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od gostote plošče	104
Preglednica 21: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od deleža lepila v zunanjem sloju iverne plošče	106
Preglednica 22: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od deleža lepila v srednjem sloju iverne plošče	108
Preglednica 23: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, stisnjenih pri različnih temperaturah	110
Preglednica 24: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, stisnjenih pri različnih časih.....	113

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Kemična zgradba lesa (prirejeno po Fengel in Wegener, 1984)	5
Slika 2: Strukturna formula celobioze	7
Slika 3: Glavne gradbene enote lignina: (a) p-kumaril alkohol, (b) koniferil alkohol in (c) sinapil alkohol (Rowell, 2005)	9
Slika 4: Shema nastanka MF lepilnega sistema (Pizzi in Mittal, 2003)	24
Slika 5: Shema nastanka MUF lepinega sistema (Siimer in sod., 2008)	25
Slika 6: Struktura glicerola	29
Slika 7: Struktura dietilen glikola	29
Slika 8: Struktura p-toluensulfonske kisline	30
Slika 9: Struktura amonijevega formiata	32
Slika 10: Struktura amonijevega sulfata	32
Slika 11: Utekočinjanje lesa (Foto: Matjaž Kunaver)	34
Slika 12: Utekočinjen les (Foto: Matjaž Kunaver)	34
Slika 13: DSC kalorimeter (Foto: Nataša Čuk)	38
Slika 14: TGA/DSC 1 analizator (Foto: Nataša Čuk)	39
Slika 15: FTIR spektrometer (Foto: Nataša Čuk)	39
Slika 16: Stroj za oblepljanje (Foto: Nataša Čuk)	41
Slika 17: Stiskalnica ivernih plošč (Foto: Nataša Čuk)	42
Slika 18: Načrt razreza ivernih plošč	42
Slika 19: Ugotavljanje upogibne trdnosti in modula elastičnosti (Foto: Nataša Čuk)	45
Slika 20: Ugotavljanje razslojne trdnosti (Foto: Nataša Čuk)	45
Slika 21: Ugotavljanje čvrstosti površine (Foto: Nataša Čuk)	46
Slika 22: Kad za potapljanje (Foto: Nataša Čuk)	47
Slika 23: Določanje vsebnosti prostega formaldehida (Foto: Nataša Čuk)	48
Slika 24: Odvisnost pH vrednosti od vrste in deleža utrjevalca pri MF in MUF lepilni smoli	52
Slika 25: Odvisnost pH vrednosti od deleža UL v MF-UL in MUF-UL lepilnih mešanicah	54
Slika 26: Odvisnost časa želiranja od vrste in deleža utrjevalca pri MF in MUF lepilni smoli	55
Slika 27: Odvisnost časa želiranja od pH vrednosti pri MF in MUF lepilni smoli	56
Slika 28: Odvisnost časa želiranja od deleža UL v MF-UL in MUF-UL lepilnih mešanicah	57
Slika 29: Odvisnost časa želiranja od pH vrednosti pri MF-UL in MUF-UL lepilnih mešanicah z različnimi deleži UL	58
Slika 30: Odvisnost časa želiranja od temperature pri MF in MUF lepilni smoli	59
Slika 31: DSC termogrami utrjevanja MF lepilnih mešanic pri različnih deležih AF	60
Slika 32: DSC termogrami utrjevanja MF lepilnih mešanic pri različnih deležih AS	61
Slika 33: DSC termogrami utrjevanja MUF lepilnih mešanic pri različnih deležih AF	61
Slika 34: DSC termogrami utrjevanja MUF lepilnih mešanic pri različnih deležih AS	62
Slika 35: Odvisnost temperature utrjevanja od pH vrednosti pri MF in MUF lepilni smoli	65
Slika 36: DSC termogrami utrjevanja MF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL	66

Slika 37: DSC termogrami utrjevanja MUF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL.....	66
Slika 38: Odvisnost temperature utrjevanja od pH vrednosti pri MF-UL in MUF-UL lepilnih mešanicah z različnimi deleži UL	68
Slika 39: TG in DTG krivulje MF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža AF.....	70
Slika 40: TG in DTG krivulje MF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža AS.....	71
Slika 41: TG in DTG krivulje MUF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža AF.....	73
Slika 42: TG in DTG krivulje MUF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža AS.....	74
Slika 43: TG in DTG krivulje MF-UL lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL	76
Slika 44: TG in DTG krivulje MUF-UL lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL	77
Slika 45: FTIR spektri MF lepilnih mešanic z različnimi deleži AF.....	80
Slika 46: FTIR spektri MF lepilnih mešanic z različnimi deleži AS.....	80
Slika 47: FTIR spektri MUF lepilnih mešanic z različnimi deleži AF.....	81
Slika 48: FTIR spektri MUF lepilnih mešanic z različnimi deleži AS	81
Slika 49: FTIR spektri MF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL	82
Slika 50: FTIR spektri MUF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL	83
Slika 51: TG in DTG krivulje vzorcev ivernih plošč, izdelanih z uporabo MF-UL lepilnih mešanic, v odvisnosti od deleža UL	85
Slika 52: TG in DTG krivulje vzorcev ivernih plošč, izdelanih z uporabo MUF-UL lepilnih mešanic, v odvisnosti od deleža UL	86
Slika 53: FTIR spektri ivernih plošč, izdelanih z uporabo MF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL	88
Slika 54: FTIR spektri ivernih plošč, izdelanih z uporabo MUF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL	88

1 UVOD

V današnjih časih postaja izkoriščanje obnovljivih virov vedno bolj pomembno. Enega najpomembnejših obnovljivih virov predstavlja biomasa, ki igra veliko vlogo pri zmanjšanju odvisnosti od fosilnih goriv. Biomasa je možno pretvoriti tako v različne uporabne izdelke in energijo kot tudi v kemično surovino. Najbolj znana oblika biomase je lesna biomasa, ki jo tudi najpogosteje uporabljamo. Obsega predvsem les iz gozdov (hlodi, vejevje, grmovje), lesne ostanke iz industrije (odpadni kosi, žagovina...) ter odslužene proizvode iz lesa (gajbice, palete, odsluženo pohištvo...). Les je eden najbolj razširjenih naravnih kompozitov in služi kot surovina za različne industrijske produkte. V njegovo prid govorijo njegova obnovljivost, biodegradacija, možnost recikliranja in dobre mehanske lastnosti. Je eden najpomembnejših gradbenih materialov, široko uporaben pa je tudi pri izdelavi pohištva, papirja, embalaže, za pridobivanje energije ter drugje. Kemično les lahko predelamo v viskoso, etanol, sladkor in drugo.

Ena izmed možnosti kemične predelave lesa je tudi utekočinjanje lesa, ki omogoča nov način izkoriščanja največjega obnovljivega vira v Sloveniji, to je lesne biomase. Poleg lesa kot takega, je možno utekočiniti tudi slamo in papir ter lesne ostanke. Slednji predstavljajo enega najbolj razširjenih, cenovno konkurenčnih in okolju prijaznih virov biomase. Proizvajalci proizvedejo ogromno količino lesnih ostankov pri proizvodnji različnih produktov kot so stavbni les, pohištvo, palete, papir in drugo. Pri predelavi in mehanski obdelavi lesa nastajajo številni lesni ostanke v obliki žagovine, krajnikov, ocelkov, žamanja in lesnega prahu ter lubje, ki jih lahko nadalje obdelamo, predelamo in uporabimo za različne namene. Največ lesnih ostankov se uporabi za izdelavo lesnih plošč ali kot energent. Na splošno velja, da manj kot 50 % drevesa konča v končnem izdelku, kar predstavlja močno neizkoriščen vir. Ena izmed prednosti uporabe lesnih ostankov je poleg zmanjšanja onesnaževanja (zaradi manjše rabe fosilnih goriv) tudi znižanje stroškov odlaganja zaradi preusmeritve lesnih ostankov stran od odlagališč. Z utekočinjanjem lesa in uporabo utekočinjenega lesa tako lahko pripomoremo k zmanjšanju količine lesnih ostankov na odlagališčih ter s tem povečamo izrabo lesne biomase. Hkrati iz obnovljivih virov sintetiziramo nove materiale, ki predstavljajo odlično alternativo materialom, ki jih sicer pridobivamo iz surove nafte.

Utekočinjanje lesa je kemična reakcija pri kateri pride do razgradnje glavnih lesnih komponent: celuloze, hemiceluloz in lignina (Minami in Saka, 2003; Jasiukaitytė in sod., 2009; Jasiukaitytė in sod., 2010). Med reakcijo utekočinjanja komponente lesa razpadejo na manjše molekule, ki so nestabilne in reaktivne, pri tem pa lahko pride do ponovne polimerizacije (rekondenzacije). Posledica številnih fizikalnih, strukturnih in kemičnih sprememb do katerih pride, je transformacija lesa v tekoče stanje. Čeprav je sestava utekočinjenega lesa kompleksna in odvisna od osnovnih sestavin lesa in reagentov, predstavlja utekočinjen les bogat vir surovin za sintezo najrazličnejših produktov. Utekočinjen les ima veliko prostih hidroksilnih skupin in zaradi tega ga lahko uporabimo za sintezo različnih polimernih materialov kot so poliestri, poliuretani in razna lepila. Kot reagent pri utekočinjanju lahko uporabimo glicerol, ki nastane kot stranski produkt v proizvodnji biodiesla. Ocenjujejo, da pri proizvodnji 10 kg biodiesla kot stranski produkt

nastane 1 kg surovega glicerola. Takšen glicerol ima zaradi vsebnosti nečistoč tudi zelo nizko ekonomsko vrednost oziroma ceno (Hu in sod., 2012; Thompson in He, 2006).

Utekočinjen les je mogoče uporabiti kot lepilo za lepljenje lesa in lesnih ploščnih kompozitov. Med slednjimi največji delež predstavljajo iverne plošče in sicer približno 60 % delež (EPF, 2011). Za izdelavo ivernih plošč se rabi med 10 in 15 % lepila (glede na maso iveri). Novejše raziskave na področju proizvodnje ivernih plošč kažejo težnjo k uporabi alternativnih materialov, predvsem na osnovi obnovljivih virov, tako za lepila kot za iveri. Pri izdelavi ivernih plošč se najpogosteje uporabljajo urea-formaldehidna lepila, tam, kjer se zahteva večja odpornost na vlago pa tudi modificirana lepila, na primer melamin-urea-formaldehidna lepila. Večina lepil, ki jih uporabljamo v proizvodnji ivernih plošč vsebuje kemijsko vezan formaldehid, ki je potreben za proces kondenzacije. Pri izdelavi in uporabi ivernih plošč tako velik problem predstavlja emisija prostega formaldehida, kot posledica presežka formaldehida, ki ga v ploščo vnesemo z lepilom. Formaldehid je toksičen, alergen, kancerogen in mutagen. Prisotnost formaldehida v ozračju povzroča draženje oči in sluznice ter solzenje. Inhaliranje formaldehida lahko povzroči glavobol, vnetje grla in težave z dihanjem ter celo sproži ali poslabša napad astme. Zaradi tega želimo v naši raziskavi uporabiti takšno lepilo, ki bi že v svoji osnovni sestavi vsebovalo manj formaldehida in nadalje določen delež tega lepila zamenjati z utekočinjenim lesom. Delna ali popolna substitucija sintetičnega lepila z lepilom naravnega izvora lahko privede do zmanjšanja emisije prostega formaldehida iz ivernih plošč, seveda pa je ob tem pomembno, da so lastnosti ivernih plošč, ki vsebujejo utekočinjen les enako dobre ali celo boljše od lastnosti komercialnih ivernih plošč.

Utekočinjanje lesa in lesnih ostankov ter uporaba utekočinjenega lesa za pripravo lepila za iverne plošče predstavljata nov korak k smotrni predelavi ostankov, k boljši izrabi obnovljivih virov, hkrati pa se zmanjša uporaba surovin, ki so sicer pridobljene iz surove nafte.

1.1 NAMEN RAZISKAVE IN DELOVNE HIPOTEZE

Z namenom uporabe različnih naravnih in obnovljivih virov, izboljšanja lastnosti ivernih plošč, zniževanja stroškov izdelave ivernih plošč, uporabe odpadnih materialov itd., so za izdelavo ivernih plošč različni avtorji (Papadopoulos in sod., 2002; Lin in sod., 2008; Nacar in sod., 2005 in drugi) uporabili različne materiale. Poleg običajno uporabljenega urea-formaldehidnega lepila, so pri izdelavi ivernih plošč uporabili tudi druga lepila: urea-formaldehidna lepila modificirana z melaminom, fenol-formaldehidna lepila, melamin-urea-fenol-formaldehidna lepila, izocianatna lepila ter lepila na osnovi sojinih proteinov, riževih otrobov, tanina, trigliceridov, anhidrida polikarbonske kisline ter celo cementa. Prav tako so mnogi avtorji (Lin in sod., 1995; Tohmura in sod., 2005; Kobayashi in sod., 2000 in drugi) utekočinjen les uporabili za pripravo polimernih materialov kot so fenol-formaldehidne smole tipa novolak, poliuretani, izocianatna lepila in epoksi smole za lepljenje vezanih plošč in izdelavo raznih kompozitov, fenolne smole tipa resol za izdelavo ivernih plošč in podobno.

Na lastnosti ivernih plošč vplivajo številni dejavniki: vrsta lesa, ki ga uporabimo, njegova struktura in lastnosti, oblika in velikost iveri, postopek priprave iveri, vrsta in količina lepila in utrjevalca, pogoji stiskanja, debelina plošče, vsebnost vlage, končna obdelava in drugi (Kollman in sod., 1975). Že v prejšnjih raziskavah smo ugotovili, da lahko utekočinjen les v lepilni mešanici, ki je uporabljena za izdelavo ivernih plošč, v določeni meri uspešno nadomesti sintetično lepilo (Kunaver in sod., 2010a). Namen disertacije je določiti in primerjati lastnosti lepilnih mešanic brez in z utekočinjenim lesom ter optimizirati izdelavo ivernih plošč z uporabo lepila, ki vsebuje utekočinjen les. Ugotoviti želimo, katera je optimalna formulacija za pripravo lepila iz utekočinjenega lesa ter določiti ustrezne pogoje stiskanja ivernih plošč, da bi dosegli zahteve Evropskih standardov. To nam bo dalo smernice za oblikovanje tehnologije izdelave ivernih plošč z uporabo lepila iz utekočinjenega lesa, kar predstavlja novost na področju uporabe utekočinjenega lesa in izdelave ivernih plošč, tako v Sloveniji kot tudi v Evropi. Rezultati nam bodo omogočili boljše poznavanje lastnosti utekočinjenega lesa in interakcij utekočinjenega lesa s formaldehidnimi lepili.

V prvi fazi želimo sintetizirati utekočinjen les, kjer bomo uporabili različne formulacije sinteze. Sestavo reagentov želimo spreminjati glede na vrsto reagenta in glede na razmerje med lesom in reagentom. Kot reagent želimo uporabiti glicerol in dietilen glikol ter različne kombinacije obeh, poleg tega pa tudi povečati delež lesa v končnem produktu, kar bomo dosegli s spreminjanjem razmerja med lesom in reagentom. V drugi fazi želimo pripraviti različne lepilne mešanice, tako brez utekočinjenega lesa kot tudi z utekočinjenim lesom ter primerjati njihove lastnosti. Ugotoviti želimo vpliv vrste lepilne smole, vrste in deleža utrjevalca ter vpliv deleža utekočinjenega lesa v lepilni mešanici na pH vrednost, čas želiranja, temperaturo in entalpijo utrjevanja, termično stabilnost zamreženega lepila ter sestavo utrjenega lepilnega sistema. V tretji fazi želimo z uporabo lepilnih mešanic iz utekočinjenega lesa izdelati iverne plošče ter jim določiti fizikalne in mehanske lastnosti. Ugotoviti želimo vpliv deleža utekočinjenega lesa, vrste lepilne smole ter vrste in deleža utrjevalca v lepilni mešanici na lastnosti ivernih plošč. Poleg tega želimo ugotoviti tudi vpliv gostote plošče, deleža lepila v plošči ter temperature in časa stiskanja plošč.

Upoštevajoč dejavnike, katerih vpliv bomo obravnavali, smo postavili naslednje hipoteze:

- Predvidevamo, da bosta sestava reagentov za utekočinjanje ter razmerje med lesom in reagentom vplivala na lastnosti utekočinjenega lesa, pri čemer bodo nastale predvsem razlike v viskoznosti in hidroksilnem številu. Ne pričakujemo bistvenih razlik v netopnem ostanku lesa saj predvidevamo, da se bo pri vseh formulacijah sinteze utekočinil približno enak delež lesa. Predvidevamo tudi, da formulacija sinteze utekočinjenega lesa ne bo imela bistvenega vpliva na pH vrednost končnega produkta.
- Predvidevamo, da bodo vrsta sintetične lepilne smole, vrsta in delež utrjevalca ter delež utekočinjenega lesa vplivali na lastnosti pripravljenih lepilnih mešanic kot so pH vrednost, čas želiranja, temperatura in entalpija utrjevanja, termična stabilnost ter prisotnost funkcionalnih skupin. Lepilne mešanice z utekočinjenim lesom se bodo v lastnostih razlikovale od lepilnih mešanic brez utekočinjenega lesa.

- Predvidevamo, da bodo različne sestave lepilnih mešanic in pogoji stiskanja plošč vplivali na lastnosti izdelanih ivernih plošč. Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz utekočinjenega lesa, bodo odvisne od deleža in formulacije sinteze utekočinjenega lesa, vrste sintetične lepilne smole, vrste in deleža utrjevalca v lepilni mešanici kot tudi od gostote plošče, deleža lepila v plošči ter temperature in časa stiskanja ivernih plošč.

2 PREGLED OBJAV

2.1 ANATOMSKA ZGRADBA LESA

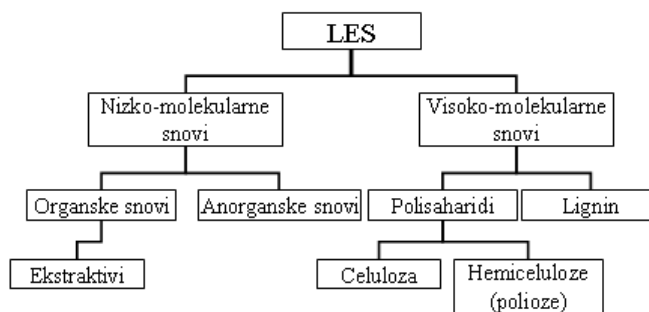
Botanično je les sekundarni ksilem, ki ga kambij v procesu sekundarne (debelitvene) rasti producira navznoter, t.j. v smeri stržena. Tehnično ga je mogoče definirati kot trdo vlakneno snov pod skorjo debel in vej dreves in grmov. Les torej nastaja v lesnih ali lesnatih rastlinah, drevesih in grmih. Je tkivo, sestavljeno iz celic, ki opravljajo skupek funkcij. Opravlja vlogo prevajanja vode, mehansko funkcijo, ter prevajanje in skladiščenje hrane. Večina celic v lesu je mrtvih, z izjemo parenhimskih celic v beljavi. Prevajanje vode in mehansko funkcijo tako opravljajo mrtve celice, prevajanje in skladiščenje hrane pa žive celice (Čufar, 2002).

Lesno tkivo iglavcev in listavcev se med seboj bistveno razlikuje. Lesno tkivo iglavcev je sestavljeno pretežno iz aksialnih traheid, ki predstavljajo do 95 % celotnega tkiva. Aksialni parenhim v lesu večine iglavcev manjka. V kolikor je prisoten, navadno ne presega 6 %. Na trakovno tkivo odpade največ 10 %. Pri nekaterih vrstah (npr. pri navadni smreki (*Picea abies* (L.) Karst.)) se pojavljajo smolni kanali (Čufar, 2002).

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

2.2 KEMIČNA ZGRADBA LESA

Kemično je les definiran kot tridimenzionalni biopolimerni material sestavljen iz medsebojno povezane mreže celuloze, hemiceluloz in lignina, z manjšimi količinami ekstraktivov in anorganskih snovi (slika 1).



Slika 1: Kemična zgradba lesa (prirejeno po Fengel in Wegener, 1984)

Figure 1: Chemical structure of wood (adapted after Fengel in Wegener, 1984)

Lesna celična stena¹ vsebuje v glavnem polimere na osnovi sladkorjev (ogljikovi hidrati, 65-75 %) povezanih z ligninom (18-35 %). Les je sestavljen iz približno 50 % ogljika, 6 % vodika, 44 % kisika in manjših količin anorganskih snovi. V splošnem obstajajo razlike v kemični sestavi iglavcev in listavcev, pri čemer imajo iglavci v primerjavi z listavci večji delež celuloze in lignina ter manjši delež pentozanov (Rowell, 2005). Kemična sestava lesa iglavcev in listavcev je prikazana v preglednici 1.

Preglednica 1: Kemična sestava lesa iglavcev in listavcev (Rowell, 2005)

Table 1: Chemical structure of softwoods and hardwoods (Rowell, 2005)

Komponenta	Količina (%)	
	Iglavci	Listavci
Celuloza	40 - 45	38 - 49
Lignin	25 - 35	18 - 25
Pentozani	7 - 14	19 - 26

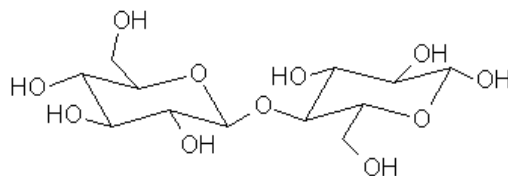
Kemična sestava lesa določa njegove lastnosti, kar je posledica kemijskih lastnosti molekul, ki se nahajajo v celični steni in medceličnih prostorih, porazdelitve kemijskih snovi v visoko organizirani celični steni ter različnih relativnih razmerij kemijskih snovi v posamezni celici in ksilemskih tkivih. Na primer, higroskopsnost lesa je posledica razpoložljivosti hidroksilnih skupin v celulozi, hemicelulozah in v pektinu, krčitveno anizotropijo pa pojasnjuje med drugim tudi stopnja lignifikacije posameznih delov celične stene. Lignin določa tlačno trdnost lesa, celuloza pa natezno in upogibno trdnost (Oven in sod., 2009).

2.2.1 Celuloza

Celuloza je strukturna osnova rastlinske celice in ena najbolj pomembnih naravnih substanc proizvedena s strani živih organizmov. Nahaja se v vseh rastlinah, od visoko razvitih dreves do primitivnih organizmov kot so morske trave, bičkarji in bakterije, najdemo pa jo lahko celo v živalskem svetu (plaščarji). V lesu je celuloza preko hemiceluloz tesno povezana z ligninom, separacija teh osnovnih gradnikov pa zahteva intenzivno kemično obdelavo. Celuloza je osnova številnim tehničnim produktom kot so papir, filmi, vlakna, aditivi in drugo (Fengel in Wegener, 1984).

Kemično je celuloza sestavljena iz anhidroglukoznih enot, ki so med seboj povezane in tvorijo molekulsko verigo. Celulozo lahko opišemo kot linearni polimer glukan z enotno strukturo verige, pri čemer so celulozne enote med seboj povezane z β -(1 $\rightarrow$ 4)-glikozidnimi vezmi. Dve sosednji enoti glukoze se med seboj povežeta z eliminacijo molekule vode med dvema hidroksilnima (-OH) skupinama na C1 in C4. β -položaj -OH skupine na C1 zahteva, da se sosednja enota glukoze obrne okoli C1-C4 osi piranoznega obroča, zato velja, da celulozno verigo sestavljajo ponavljajoče se enote celobioze dolžine 1,03 nm (slika 2) (Fengel in Wegener, 1984).

¹ v suhem stanju



Slika 2: Strukturna formula celobioze

Figure 2: Structural formula of cellobiose

Molekulska masa celuloze zelo variira, odvisno od izvora, in znaša od 50.000 do 2,5 milijona. Ker je celuloza linearni polimer s ponavljajočimi se enotami in vezmi, velikost molekulske verige običajno opredelimo s stopnjo polimerizacije celulozne verige, ki nam pove število glukoznih enot v celulozni molekuli. Stopnja polimerizacije celuloze v lesu navadno znaša od 9.000 do 10.000 in se s starostjo drevesa znižuje, kar pomeni, da je stopnja polimerizacije najvišja v celicah zraven kambija in se v smeri proti strženu znižuje (Fengel in Wegener, 1984; Rowell, 2005).

Funkcionalne skupine celulozne verige so -OH skupine, katere vplivajo na kemične in fizikalne lastnosti celuloze. -OH skupine se z drugimi funkcionalnimi skupinami povezujejo z vodikovimi (H-) vezmi. -OH skupine celuloznih molekul tvorijo dve vrsti H-vezi, odvisno od njihovega mesta na glukoznih enotah. Intramolekulske vezi nastanejo med -OH skupinami sosednjih glukoznih enot iste celulozne molekule, medtem ko intermolekulske vezi nastanejo med -OH skupinami sosednjih celuloznih molekul. Intramolekulske vezi dajejo trdoto posamezni verigi, intermolekulske vezi pa so odgovorne za nastanek supramolekulske strukture celuloze. H-vezi ne nastopajo le med -OH skupinami celuloze ampak tudi med -OH skupinami celuloze in vodo. Absorpcija vode je tako odvisna od števila prostih -OH skupin, to je tistih, ki med sabo še niso vezana in povzroča nabrekanje celulozne strukture (Fengel in Wegener, 1984).

V trdnem stanju so H-vezi celuloznih molekul razvrščene tako, da tvorijo urejen sistem s kristaliničnimi lastnostmi. Celuloza v lesu je visoko kristalinična in vsebuje vsaj 65 % kristaliničnih območij z visoko gostoto, ostala območja so amorfnost in imajo nizko gostoto. Ogrodje strukture lesne celične stene sestoji iz celuloznih fibril, ki predstavljajo združbo celuloznih molekul in vsebujejo urejena in manj urejena področja (Fengel in Wegener, 1984; Rowell, 2005).

Celuloza je netopna v večini topil in jo je težko izolirati iz lesa. Raztaplja se v močnih kislinah kot so 72 % žveplova(VI) kislina, 41 % klorovodikova kislina in 85 % fosforjeva(V) kislina (Rowell, 2005).

2.2.2 Hemiceluloze (polioze)

Hemiceluloze se od celuloze razlikujejo v sestavi sladkornih enot ter mnogo krajših in razvejanih molekulskih verigah. So heteropolimeri, ki jih sestavljajo od 2 do 3 različni monomeri, pri čemer je molekula običajno sestavljena iz linearne ogrodne verige na katero

so vezane monomerne enote ali kratke stranske verige. -OH skupine sladkornih enot hemiceluloz lahko nadomestijo acetilne skupine ($-\text{COCH}_3$), stopnja polimerizacije znaša od 100 do 200, v celični steni pa so amorfne. Stopnja polimerizacije in razvejanost molekule je odvisna od lesne vrste in tipa lesa. Sladkorne enote, ki sestavljajo hemiceluloze razdelimo v več skupin:

- pentoze: β -D-ksiloza, α -L-arabinopiranoza, α -L-arabinofuranoza,
- heksoze: β -D-glukoza, β -D-manoza, α -D-galaktoza,
- heksuronske kisline: β -D-glukuronska kislina, α -D-4-O-metilglukuronska kislina, α -D-galakturonska kislina,
- deoksi-heksoze: α -L-ramnoza, α -L-fukoza (Fengel in Wegener, 1984; Rowell, 2005; Oven in sod., 2009).

Glavna veriga hemiceluloz je lahko sestavljena iz ene enote (homopolimer), na primer pri ksilanih, ki so zgrajeni iz zaporedno vezanih ksiloznih enot ali pa iz dveh in več različnih enot (heteropolimer), na primer pri glukomananih, ki sestoji iz enot glukoze in manoze. Nekatere sladkorne enote so vedno ali pa občasno stranske skupine glavne verige, na primer 4-O-metilglukuronska kislina in galaktoza (Fengel in Wegener, 1984; Tišler in Pavlič, 2000).

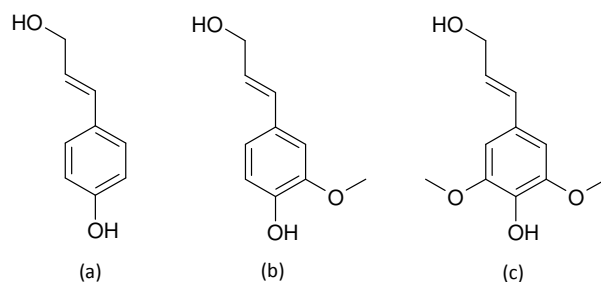
Iglavci in listavci se ne razlikujejo le v celokupni količini hemiceluloz ampak tudi v količini posameznih hemiceluloz ter sestavi le-teh. Hemiceluloze iglavcev imajo večji delež manoznih in galaktoznih enot, medtem ko imajo hemiceluloze listavcev več ksiloznih enot in acetilnih skupin (Fengel in Wegener, 1984).

Zaradi številnih -OH skupin se hemiceluloze preko vodikovih vezi povezujejo s celulozo in ligninom in prispevajo k strukturni sestavi lesa. Nekatere vrste hemiceluloz so prisotne v velikih količinah, ko je drevo pod obremenitvijo, na primer kompresijski les ima visoko vsebnost D-galaktoze. Kemijska reaktivnost hemiceluloz je posledica razpoložljivosti -OH skupin, glikozidnih vezi in tudi estrskih vezi acetilnih skupin ksilanov. Zaradi številnih razpoložljivih -OH skupin so najbolj higroskopska snov olesenele celične stene. Hemiceluloze so netopne v vodi, so pa topne v bazah in pod vplivom kislin hitro hidrolizirajo (Oven in sod., 2009; Rowell, 2005; Belgacem in Gandini, 2008).

2.2.3 Lignin

Poleg celuloze je lignin ena najbolj razširjenih in najpomembnejših polimernih organskih snovi v rastlinskem svetu. Je značilna kemična in morfološka komponenta tkiva višjih rastlin, ki se navadno nahaja v prevodnih tkivih in je specializiran za transport tekočin in mehansko trdnost. Količina lignina v rastlinah variira, v lesu ga je od 20 do 40 %, prav tako pa je različna tudi distribucija lignina znotraj celične stene lesa ter delež lignina v različnih delih drevesa. Tako je na primer značilen visok delež lignina v spodnjem, zgornjem in notranjem delu debla, v vejah iglavcev, lubju in kompresijskem lesu. Mikroskopsko gledano se lignin nahaja v sekundarni steni z najvišjo koncentracijo v srednji lameli, vendar ker sekundarna stena v primerjavi s srednjo lamelo zavzema večji volumen velja, da se 70 % vsega lignina nahaja v celični steni (Fengel in Wegener, 1984; Rowell, 2005).

Lignin je amorfen, zelo kompleksen in v glavnem aromatski polimer sestavljen iz fenilpropanskih enot. Je tridimenzijski polimer v katerem prevladujejo β -O-4 vezi. Glavne enote lignina so p-kumaril alkohol, koniferil alkohol in sinapil alkohol, ki se na različne načine povezujejo med seboj (slika 3). Povprečna molekulska masa je od nekaj tisoč do 80.000, kar v prvem primeru ustreza molekuli s samo 20 enotami, v drugem pa naj bi bilo 400 enot. Natančno vrednost molekulske mase lignina je težko ugotoviti zaradi težav povezanih s samo izolacijo lignina, poleg tega pa je tudi izredno heterogen. Lignin je v lesu vezan na hemiceluloze, najpogosteje preko arabinoze, galaktoze in 4-O-metilglukuronske kisline, pri čemer tvori benzil estrske, etrske in glikozidne vezi, medtem ko se s celulozo naj ne bi povezoval. Aromatski obroči sestavljajo togo ogrodje makromolekule, alifatski deli pa so fleksibilni in dopuščajo različne načine vezave s hemicelulozami in urejanja v razpoložljivih prostorih celične stene. Lignin je higrofoben in trd polimer, v katerem kovalentne vezi ustvarjajo tridimenzijsko mrežo, ki celični steni omogoča togost in tlačno trdnost (Fengel in Wegener, 1984; Rowell, 2005; Oven in sod., 2009; Tišler in Humar, 1999).



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

Figure 3: The main constituents of lignin: (a) p-coumaryl alcohol, (b) coniferyl alcohol in (c) sinapyl alcohol (Rowell, 2005)

Količina lignina v listavcih znaša 18-25 %, v iglavcih 25-35 %. Lignin v iglavcih je v glavnem produkt polimerizacije koniferil alkohola in se imenuje gvajacilni lignin, v listavcih pa je v glavnem kopolimer koniferil in siringil alkohola in se imenuje gvajacilno-siringilni lignin. Lignin iglavcev vsebuje 15-16 % metoksilnih skupin ($-\text{OCH}_3$), medtem ko je vsebnost teh skupin pri listavcih okoli 21 % (Rowell, 2005).

2.2.4 Ekstraktivi

Ekstraktivi obsegajo veliko število različnih spojin, ki jih lahko s polarnimi in nepolarnimi topili ekstrahiramo iz lesa. Koncentracija ekstraktivov je lahko večja v določenih delih drevesa, na primer v vejah, jedrovini, koreninah ali v poškodovanem tkivu. Večjo količino ekstraktivov je mogoče zaznati v tropskih in subtropskih lesovih. Vsebnost ekstraktivov in njihova sestava variirata med drevesnimi vrstami, hkrati pa tudi glede na geografski položaj in letni čas. Mikroskopsko gledano so ekstraktivi skoncentrirani v smolnih kanalih in trakovnih parenhimskih celicah, manjše količine ekstraktivov pa lahko najdemo tudi v

srednji lameli, medceličnih prostorih in celičnih stenah traheid in libriformskih vlaken (Fengel in Wegener, 1984). Kemijsko jih razdelimo v dve skupini:

- smole: terpeni, lignani, stilbeni, flavonoidi in druge aromatske spojine,
- ostale organske spojine: maščobe, voski, maščobne kisline in alkoholi, steroidi, višji ogljikovodiki (Fengel in Wegener, 1984).

V splošnem velja, da iglavci vsebujejo več ekstraktivov kot listavci. Nekateri ekstraktivi so odgovorni za barvo, vonj in obstojnost lesa (Rowell, 2005).

2.2.5 Anorganske snovi

Anorganske snovi v lesu predstavljajo pepel, ki ostane po sežigu lesa. Čeprav je delež anorganskih oziroma mineralnih snovi v lesu zelo majhen (0,1-1 %), so mnoge od njih pomembne za rast drevesa. Vsebnost mineralov je odvisna od okoljskih pogojev (lega, klima) in mesta v drevesu. Največ mineralov je v iglicah in listih. Glavni minerali so kalcij (Ca), kalij (K) in magnezij (Mg), pri čemer Ca predstavlja 50 % in več vseh mineralnih snovi v lesu. Poleg K in Mg so v manjših količinah prisotni še Mn, Na, P, Cl, Al, Fe in Zn. Mineralne snovi niso le vgrajene v celične stene ampak so lahko kot skupki odložene v lumnih parenhimskih celic in libriformskih vlaken. Skupke mineralnih snovi različnih oblik ponavadi sestavljajo kalcijev karbonat, kalcijev oksalat ali silikat (Fengel in Wegener, 1984).

2.3 UTEKOČINJANJE LESA IN UTEKOČINJEN LES

2.3.1 Postopek utekočinjanja lesa

Utekočinjanje lesa je kemična reakcija pri kateri pride do razgradnje glavnih lesnih komponent: celuloze, hemiceluloz in lignina (Minami in Saka, 2003; Jasiukaitytė in sod., 2009; Jasiukaitytė in sod., 2010). Med reakcijo utekočinjanja komponente lesa razpadejo na manjše molekule, posledica številnih fizikalnih, strukturnih in kemičnih sprememb do katerih pride, pa je transformacija lesa v tekoče stanje. Spremembe med utekočinjanjem so posledica različnih procesov, ki potekajo med reakcijo in sicer solvolize, depolimerizacije, dekarboksilacije in drugih. Spojine, ki pri tem nastanejo, se ponovno preuredijo med procesom kondenzacije, ciklizacije in polimerizacije (Demirbaş, 2008; Demirbaş, 2000). Širše gledano sta za utekočinjanje lignoceluloznih materialov značilni dve glavni reakciji: depolimerizacija in polikondenzacija (Niu in sod., 2011). Pri utekočinjanju pogosto del lesa ostane neutekočinjenega. Na delež netopnega ostanka lesa oziroma na izkoristek utekočinjanja lesa vpliva več dejavnikov in sicer vrsta reagenta, razmerje med lesom in reagentom, delež katalizatorja, čas in temperatura reakcije ter drugi. Z znižanjem razmerja med lesom in reagentom, povečanjem deleža katalizatorja, podaljšanjem časa reakcije in povišanjem temperature reakcije se delež netopnega ostanka lesa zmanjša oziroma se izkoristek utekočinjanja poveča (Pan in sod., 2007; Demirbaş, 2008; Kurimoto in sod., 1999).

Najpogosteje se za utekočinjanje lesa uporabljajo fenol in polihidrični alkoholi, pri čemer se zaradi toksičnosti fenola bolj uporabljajo polihidrični alkoholi. Utekočinjanje lesa s fenolom poteka tako v bazičnem kot v kislem mediju. Maldas in Shiraishi (1996) sta za utekočinjanje lesa breze uporabila fenol, kot katalizator pa natrijev hidroksid (NaOH). Ugotovila sta, da na izkoristek utekočinjanja lesa bistveno vplivata razmerje med lesom in fenolom ter količina katalizatorja. Qiuhui in sod. (2006) so kot katalizator pri utekočinjanju s fenolom uporabili šibke anorganske kisline in sicer 85 % fosforjevo(V) kislino (H_3PO_4), 36 % žveplovo(VI) kislino (H_2SO_4), 37 % klorovodikovo kislino (HCl) in 99,5 % oksalno kislino. Najmanjši delež netopnega ostanka lesa so dosegli pri uporabi 10 % količine (glede na količino fenola) H_3PO_4 in H_2SO_4 pri razmerju les:fenol 1:4 ter temperaturi 150 °C in času reakcije 2 uri. Mun in sod. (2006) so s fenolom utekočinjali drevesno skorjo, pri čemer so uporabili različne organske žveplove kisline. Lin in sod. (2004) so proučevali mehanizem utekočinjanja celuloze v prisotnosti fenola pri kislinem katalizatorju, pri čemer so kot modelno substanco uporabili celobiozo. Ugotovili so, da je delež nastalih spojin v končnem utekočinjenem produktu zelo odvisen od reakcijskih pogojev kot so razmerje med celobiozo in fenolom, delež kislinskega katalizatorja ter temperatura in čas reakcije. S kontroliranjem navedenih pogojev je tako možno prilagajati strukturo in lastnosti končnih produktov utekočinjanja.

Različni avtorji so za utekočinjanje lesa in druge biomase uporabili različne polihidrične alkohole. Najpogosteje je bila uporabljena kombinacija polietilen glikola 400 (PEG400) in glicerola. Kurimoto in sod. (1999) so ugotavljali vpliv drevesne vrste na utekočinjanje lesa. Kot reagent so uporabili PEG400 ter mešanico PEG400 in glicerola, kot katalizator je služila H_2SO_4 . Razmerje med lesom in reagentom je bilo 1:3, temperatura reakcije pa je znašala 150 °C. Ugotovili so, da se je pri uporabi PEG400 pri vseh drevesnih vrstah v prvih 15 minutah utekočinilo 40-55 % lesa, nato se je delež neutekočinjenega lesa postopno zmanjševal do časa reakcije 60-90 min pri iglavcih in 90-120 min pri listavcih. Po tem času je prišlo do povečevanja deleža netopnega ostanka, kar je bilo posledica rekondenzacije. Ker sta pri uporabi PEG400 izkoristek in čas reakcije odvisna od drevesne vrste so avtorji PEG400 dodali glicerol. S samo 10 % dodatka glicerola so dosegli boljši izkoristek utekočinjanja v primerjavi s samim PEG400, hkrati pa tudi preprečili rekondenzacijo. Poleg lesa je z mešanico PEG400 in glicerola možno uspešno utekočiniti tudi druge lignocelulozne materiale, kot sta sladkorni trs in bombažna stebila (Hassan in Shukry, 2008). Wang in Chen (2007) sta za utekočinjanje slame uporabila mešanico etilen glikola (EG) in glicerola ter H_2SO_4 kot katalizator. Ugotovila sta, da se je delež netopnega ostanka v prvih 20 minutah reakcije hitro zmanjšal na okoli 57 %, naprej pa se je zmanjševal počasneje. Podoben potek reakcije so ugotovili tudi drugi avtorji (Kurimoto in sod., 1999). Poleg PEG400, EG in glicerola so bili za utekočinjanje lesa uporabljeni tudi drugi glikoli in sicer propilen glikol (PG), dietilen glikol (DEG) in drugi (Kržan in sod., 2005; Kunaver in sod., 2010b).

Pri uporabi glicerola kot reagenta za utekočinjanje lesa obstajajo številne prednosti. Glicerol ima visoko temperaturo vrelišča ter s tem višjo temperaturo termične degradacije. Prednost sta tudi njegova polarnost in dehidracijski efekt, ki sta pomemben dejavnik pri utekočinjanju lesa z organskimi topili, saj ko polarno topilo (glicerol) pride v stik z lesom, ta povzroči nabrekanje lesa (Demirbaş, 2008). Velika prednost uporabe glicerola je možnost uporabe glicerola, ki nastane kot stranski produkt v proizvodnji biodiesla. Wang

in sod. (2009) so za utekočinjanje koruznih storžev uporabili glicerol iz proizvodnje biodiesla in rezultate primerjali z rezultati utekočinjanja z običajnim glicerolom. Ugotovili so, da je glicerol iz proizvodnje biodiesla poleg vode vseboval tudi številne nečistoče zato ga je bilo potrebno s filtracijo najprej očistiti. Rezultati ugotavljanja izkoristka utekočinjenja so pokazali, da je bila stopnja utekočinjenja pri glicerolu iz proizvodnje biodiesla nižja, in sicer je bil izkoristek okoli 50 %, medtem ko so z običajnim glicerolom dosegli tudi do okoli 90 % izkoristek. Prav tako je bil tudi čas reakcije krajši pri običajnem glicerolu. Katalizator (H_2SO_4) je tako odigral večjo vlogo pri glicerolu iz proizvodnje biodiesla.

Yamazaki in sod. (2006) so pri utekočinjanju lesa pri povišani temperaturi kot reagent uporabili več različnih monohidričnih alkoholov in sicer metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-oktanol in 1-dekanol in dosegli tudi do 90 % izkoristek utekočinjenja. Prav tako so Cheng in sod. (2010) les utekočinjali pri povišani temperaturi ter hkrati pri povišanem tlaku in sicer z mešanico alkohola (metanola ali etanola) in vode. Dosegli so tudi do 95 % izkoristek utekočinjanja. Yip in sod. (2009) so utekočinjali bombaž pri čemer so uporabili fenol, EG in etilen karbonat. Ugotavljali so kakšen vpliv ima uporabljen reagent na utekočinjanje in ugotovili, da bistvenih razlik v sestavi končnega produkta ni, so pa najboljši izkoristek dosegli pri uporabi fenola in pri večjem razmerju med reagentom in bombažem.

Kot reagent za utekočinjanje lesa lahko poleg fenola in polihidričnih alkoholov uporabimo tudi ionske tekočine in ciklične karbonate. Ionske tekočine so sestavljene iz ionov, imajo nizko temperaturo tališča in visoko termično obstojnost. Honglu in Tiejun (2006, 2010) sta v primerjavi z utekočinjanjem s fenolom z uporabo ionskih tekočin uspela utekočiniti les pri nižji temperaturi (120 °C, 100 °C) in v krajšem času (25 min, 40 min). Prednost ionskih tekočin je v tem, da jih po končani reakciji lahko ločimo od utekočinjenega produkta in ponovno uporabimo, brez da bi pri tem izgubile svojo učinkovitost. Yamada in Ono (1999) sta za utekočinjanje celuloze in lesa uporabila etilen karbonat in propilen karbonat in ugotovila, da se celuloza z etilen karbonatom skoraj popolnoma utekočini že po 10-20 minutah, s propilen karbonatom pa v 30-40 minutah, kar pomeni bistveno krajši čas utekočinjanja kot pri uporabi EG ali mešanice EG in PEG400. Ko sta utekočinjala les listavcev sta za dokončanje reakcije pri temperaturi 150 °C potrebovala le 15 minut, medtem ko sta pri utekočinjanju lesa iglavcev ugotovila, da je ostanek neutekočinjenega lesa po 10 minutah znašal 20-25 % in se s časom reakcije ni več zmanjševal. Problem nastanka netopnega ostanka derivatov lignina pri utekočinjanju z etilen karbonatom sta odpravila z mešanjem etilen karbonata z EG. Kasneje so Yamada in sod. (2007) za utekočinjanje celuloze uporabili etilen karbonat in različne glikole. Ugotovili so, da je bil etilen karbonat v primerjavi z glikoli bolj učinkovit, namreč za doseganje istega izkoristka reakcije sta bila pri etilen karbonatu potrebna krajši čas in nižja temperatura. Mun in sod. (2001) so za utekočinjanje celuloze uporabili etilen karbonat v kombinaciji s tremi organskimi žveplovimi kisljinami in sicer H_2SO_4 , p-toluensulfonsko kislino (pTSA) in metansulfonsko kislino (MSA). Ugotovili so, da je pri temperaturi 150 °C najbolj učinkovita H_2SO_4 , z višanjem temperature pa se poveča tudi učinkovitost pTSA in MSA.

Ena izmed možnosti pri utekočinjanju lesa je tudi uporaba mikrovalov. Kržan in Kunaver (2006) sta uporabila mikrovalove pri utekočinjanju različnih vrst lesa z različnimi glikoli in

H₃PO₄. Ugotovila sta, da se je izkoristek utekočinjanja z večjo močjo mikrovalov, daljšim časom izpostavljenosti mikrovalovom in večjo količino katalizatorja, povečal. Kljub temu sta pri majhnih deležih H₃PO₄ skoraj popolno utekočinjanje dosegla že po 20 minutah. Pri utekočinjanju lesa z različnimi polihidričnimi alkoholi in pTSA kot katalizatorjem pod vplivom mikrovalov sta Kržan in Žagar (2009) dosegla še krajše čase utekočinjanja in sicer manj kot 10 minut. Pan in sod. (2011) so pri utekočinjanju z mikrovalovi uporabili mešanico PEG400 in glicerola ter dva različna katalizatorja, H₃PO₄ in H₂SO₄. Pod takšnimi pogoji so že po 5 minutah dosegli popolno utekočinjanje.

Nov pristop pri utekočinjanju lesa predstavlja uporaba ultrazvoka. Ultrazvočni valovi zavirajo nastanek velikih molekulskih struktur, skrajšajo reakcijski čas in zmanjšajo porabo energije, hkrati pa ne vplivajo na število hidroksilnih skupin. Produkt utekočinjanja s pomočjo ultrazvoka je bolj homogen in ima v primerjavi s klasičnim utekočinjanjem nižjo viskoznost. Na utekočinjanje lesa z ultrazvokom vpliva amplituda oziroma moč ultrazvoka in sicer se že pri amplitudi 20 % čas utekočinjanja skrajša za tretjino. Pri 100 % amplitudi (nominalna moč 400 W) je skoraj popolno utekočinjenje doseženo že po 10 minutah (Kunaver in sod., 2011a). Princip delovanja ultrazvoka temelji na prehodu ultrazvočnih valov skozi raztopino, kar povzroči gibanje molekul, posledica česar je krčenje in raztezanje molekulske strukture. Razdalja med molekulami se spreminja, saj molekule oscilirajo okoli svoje središčne pozicije, pri čemer nastajajo vmesni prostori, ki so pravzaprav mikromehurčki. Ti s časom delovanja ultrazvoka rastejo in postajajo nestabilni. Ko dosežejo kritično točko pride do implozije oziroma kolapsa, ki ga spremljata visoka temperatura in tlak. Posledica takšnega kolapsa so številni mehanski efekti: razbitje molekul in nastanek manjših fragmentov, zmanjšanje velikosti delcev, čiščenje površine ter intenzivno mešanje in segrevanje (Mason, 2009; Cobley in Mason, 2010).

Negativen pojav pri utekočinjanju lesa je ponovna kondenzacija ali rekondenzacija že razgrajenih komponent lesa, ki potekajo predvsem ob uporabi kislinskih katalizatorjev. Izkazalo se je, da je reakcija rekondenzacije značilna za utekočinjanje mešanice celuloze in lignina, ki hkrati predstavljata glavni komponenti lesa, medtem ko pri utekočinjenju same celuloze ali samega lignina do rekondenzacije ne pride. Domnevno do rekondenzacije pride zaradi medsebojne reakcije med depolimerizirano celulozo in aromatskimi derivati lignina (Kobayashi in sod., 2004). Rekondenzacija je nekoliko bolj izražena pri iglavcih saj so gvajacil propanske enote, ki pri iglavcih prevladujejo, bolj reaktivne v primerjavi s siringilnimi, ki prevladujejo pri listavcih (Kurimoto in sod., 1999). Rekondenzacija se odraža v večanju deleža netopnega ostanka lesa, na podlagi katerega določamo učinkovitost utekočinjanja. Ne glede na to, kakšna je nadaljnja uporaba utekočinjenega lesa želimo doseči čim večji izkoristek utekočinjenja in s tem čim manjši netopen ostanek lesa. Rekondenzacija ni ugodna, če želimo utekočinjen les uporabiti za sintezo poliuretanov saj z njo izgubimo -OH skupine, ki sicer sodelujejo pri nastanku karbamatne oziroma uretanske vezi (Tohmura in sod., 2005; Kurimoto in sod., 1999; Wang in sod., 2009).

2.3.2 Mehanizem utekočinjanja lesa

Utekočinjanje lesa naj bi, glede na razgradnjo glavnih lesnih komponent, potekalo v več fazah. V prvi fazi pride do hitrega utekočinjanja komponent lignina, hemiceluloz in amorfnе celuloze, medtem ko se v drugi fazi reakcija upočasni, delež netopnega ostanka lesa se na račun kristalinične in težko dostopne celuloze le počasi zmanjšuje, v tretji fazi pa lahko, če reakcije prej ne prekinemo, pride do rekondenzacije. S časom reakcije se delež netopnega ostanka pri utekočinjanju mešanice celuloze in lignina ter lesa postopno zmanjšuje, kar je posledica degradacije celuloznih mikrofibril in raztapljanja dostopnega lignina, hkrati pa potekajo reakcije med razpadnimi produkti celuloze in raztopljenega lignina. Netopni ostanek lesa ima fibrilarno obliko z več kot 95 % vsebnostjo glukoze (Jasiukaitytė, 2009; Bouchard in sod., 1993). Wang in sod. (2009) so ugotovili, da se s časom reakcije utekočinjanja spreminja tudi -OH število in sicer se le-ta znižuje, kar so pripisali reakciji oksidacije oziroma dehidracije glikolov (glicerola) ter različnim reakcijam depolimeriziranih komponent biomase. Spreminjanje -OH števila med utekočinjanjem so spremljali tudi Kurimoto in sod. (1999) ter Hassan in Shukry (2008). Slednji so različne vrste biomase utekočinjali s PEG400 in kombinacijo PEG400 in glicerola ter ugotovili, da se je s časom reakcije v obeh primerih -OH število znižalo.

Študij utekočinjanja celuloze, lignina ter mešanice celuloze in lignina, z uporabo številnih analitskih tehnik (FTIR spektroskopija, rentgensko praškovna difrakcija – XRD, velikostno izključitvena kromatografija – SEC, plinska kromatografija z masno spektroskopijo – GC-MS, visokotlačna tekočinska kromatografija – HPLC, jedrska magnetna resonanca – NMR) je omogočil razširjeno razumevanje procesa utekočinjanja lesa in identifikacijo različnih, med reakcijo nastalih, produktov. Identificirani so bili naslednji produkti: 2-hidroksietil-D-glukopiranozid, 2-hidroksietil levulinat, levoglukozan, hidroksimetil furfural, furfural, 4-hidroksi benzojska kislina, vanilna kislina, siringilna kislina, vanilin, koniferil alkohol, siringaldehid, sinapil alkohol, gvajacilglicerol eter, 3,5-dimetoksi fenol in ferulna kislina (Jasiukaitytė, 2009).

Hemiceluloze so termično najmanj obstojne in se zelo hitro razgradijo, saj se njihova termična razgradnja začne že pri temperaturi okoli 100 °C. Zaradi nižje stopnje polimerizacije in amorfnе strukture namreč hemiceluloze v primerjavi s celulozo ob prisotnosti kislinskega katalizatorja in visoke temperature, reagirajo hitreje. Hidroliza hemiceluloz pripelje do nastanka furfurala ter stranskih produktov kot sta očetna in galakturonska kislina (Demirbaş, 2000; Niu in sod., 2011; Girisuta in sod., 2006).

2.3.2.1 Mehanizem razgradnje celuloze

Pri reakciji utekočinjanja celuloze z EG in kislinskim katalizatorjem sprva, zaradi prisotnosti manjše količine vode, pride do delne hidrolize celuloze, kateri sledi glikoliza oziroma cepitev glikozidne vezi. Ko je glikozidna vez razcepljena, se depolimerizacija oziroma degradacija celuloze pojavi na reducirajočem koncu verige (C1-OH). S časom reakcije celuloza najprej razpade na ustrezne glukozide, ki kasneje razpadejo in tvorijo 2-hidroksietil levulinat, ki lahko še naprej pripelje do nastanka levulinske kisline (Jasiukaitytė, 2009; Yamada in Ono, 2001; Kobayashi in sod., 2004). Pri utekočinjanju z

EG v kislem mediju je bila hidrolitska razgradnja celuloze dokazana z nastankom reakcijskih intermediatov in sicer glukoze, levoglukoza, hidroksimetil furfurala in furfurala. Levoglukoza nastane z intramolekularno kondenzacijo in je glavni intermediat hidrolitske degradacije glukoze v kislem mediju. Nadalje, razgradnja pri 150 °C z eliminacijo dveh (levoglukoza) ali treh (glukoza) molekul vode pripelje do nastanka hidroksimetil furfurala in nato z eliminacijo formaldehida nastane furfural (Jasiukaitytė, 2009). Ugotovili so, da kombinacija visoke temperature, glikola in kislinskega katalizatorja povzroči dokaj hitro depolimerizacijo manj urejenih delov celuloze. Hkrati pride tudi do delne razgradnje kristaliničnih delov celuloze, pri čemer se degradacija celuloznih kristalitov začne na dostopnih, reducirajočih delih površine kristalitov (Jasiukaitytė in sod., 2009). Med reakcijo lahko nastaneta še očetna in mravljična kislina. Podoben je tudi mehanizem razgradnje celuloze ob prisotnosti fenola (Zhang in sod., 2006; Sundqvist in sod., 2006).

Minami in Saka (2003) sta v svoji raziskavi ugotavljala kako se les bukve in cedre obnaša med razgradnjo v metanolu pri povišanem tlaku. S HPLC analizo sta potrdila nastanek metil- β -D-glikozida in metil- α -D glikozida ter levoglukoza. Yamada in sod. (2007) so pri utekočinjanju celuloze z etilen karbonatom v kombinaciji z različnimi glikoli ugotovili, da celuloza najprej razpade na glukozne enote, iz katerih se s časom reakcije tvori levulinska kislina. Prav tako so ugotovili, da solvoliza celuloze v lesu sledi podobnemu mehanizmu kot solvoliza čiste celuloze. Mehanizem razgradnje celuloze z etilen karbonatom je podoben mehanizmu razgradnje z glikoli, saj v kislih pogojih pride do transformacije etilen karbonata v EG (Yamada in Ono, 1999). V začetku reakcije se tako tvorijo glukozidi, iz katerih kot vmesni produkti nastanejo derivati hidroksimetil furfurala. Nadalje nastanejo estri levulinske kisline (levulinati), ki razpadejo in tvorijo levulinsko kislino. Budija in sod. (2009a) so s HPLC analizo utekočinjenega lesa dokazali tako nastanek levulinske kisline kot tudi mravljične kisline. Yamazaki in sod. (2006) so pri utekočinjanju lesa z monohidričnimi alkoholi pri povišani temperaturi in povišanem tlaku identificirali razpadle produkte celuloze in sicer α in β alkil-D-glukozide, levoglukoza, furfural in hidroksimetil furfural.

Razgradne reakcije celuloze, ki se kažejo z zniževanjem stopnje polimerizacije, se začnejo že pri temperaturah nižjih od 52 °C. Termična razgradnja se nato nadaljuje skozi dva tipa reakcij: postopna degradacija, razgradnja in nastanek oglja pri nižjih temperaturah, ter hitro izhajanje hlapnih spojin z nastankom levoglukoza pri pirolizi pri visokih temperaturah. Glukozidne vezi celuloze se razcepijo in nastane glukoza, iz katere se v naslednji fazi odcepi ena molekula vode in nastane glukozan. Začetne reakcije degradacije vključujejo depolimerizacijo, hidrolizo, oksidacijo, dehidracijo in dekarboksilacijo (Demirbaş, 2000).

2.3.2.2 Mehanizem razgradnje lignina

Lignin se pri visoki temperaturi v prisotnosti EG in kislinskega katalizatorja hitro in popolnoma raztopi. Kljub temu se s časom reakcije delež oborine z visoko molekulsko maso povečuje, kar je po vsej verjetnosti posledica kondenzacije lignina z EG, ki vodi do nastanka kondenziranega polimernega materiala (ang. lignin-based polymer). Ugotovili so namreč, da po začetni degradaciji lignina pride do vključitve verig EG v makromolekulo

lignina, pri čemer potekajo številne vzporedne reakcije med fenil propanskimi enotami lignina in EG (Jasiukaitytė, 2009). Posledica razgradnje lignina in hkrati reakcij kondenzacije je nastanek visoko- in nizko-molekularnih produktov. Identificirani nizkomolekularni produkti razgradnje lignina v začetku reakcije utekočinjanja so bili: 4-hidroksi benzojska kislina, vanilna kislina, siringilna kislina, vanilin, koniferil alkohol, siringaldehid, sinapil alkohol, glicerol gvajacil eter, 3,5-dimetoksi fenol in ferulna kislina. S časom reakcije utekočinjanja še naprej potekajo reakcije med ligninom in EG ter interakcije med nastalimi produkti in na koncu reakcije je bila identificirana le siringilna kislina (Jasiukaitytė, 2009). Končni produkt utekočinjanja lignina je vseboval spojine z visokimi molskimi masami kar nakazuje na to, da so potekle reakcije kondenzacije med ligninom in multifunkcionalnimi alkoholi. Alifatske verige so se vgradile v ligninsko mrežo, saj je imel končni polimer povečano vsebnost alifatskih hidroksilnih skupin v primerjavi z začetnim materialom in večjo topnost v multifunkcionalnih alkoholih (Jasiukaitytė in sod., 2010).

Yamazaki in sod. (2006) so pri utekočinjanju lesa z monohidričnimi alkoholi pri povišani temperaturi in povišanem tlaku identificirali monomerne produkte lignina in sicer koniferil alkohol, sinapil alkohol in njune γ -alkil etre. Minami in Saka (2003) sta pri razgradnji lesa bukve in cedre z metanolom pri povišanem tlaku pri obeh vrstah lesa identificirala gvajakol, koniferil alkohol in γ -metil eter, ki so posledica razgradnje gvajacilnega lignina, ter 2,6-dimetoksifenol, sinapilni alkohol in γ -metil eter v lesu bukve kot posledica razgradnje siringilnega lignina.

Mehanizem utekočinjanja lignina so proučevali tudi v prisotnosti fenola in kislinskega katalizatorja in sicer na modelni substanci gvajacil glicerol- β -gvajacil eter (GG). Glavni produkti reakcije so bili gvajacil glicerol- α -fenil- β -gvajacil etri, gvajakol, trifeniletani, difenilmetani, benzociklobutani in fenilkumarani. V začetku reakcije naj bi najprej nastal benzil kation, ki naj bi preko nukleofilne substitucije reagiral s fenolom in bi pri tem nastali gvajacil glicerol- α -fenil- β -gvajacil etri, ki vsebujejo β -O-4 vezi, ki so nestabilne in se zaradi reakcij s fenolom cepijo. Pri tem potečejo številne reakcije, katerih rezultat je nastanek gvajakola, trifeniletanov, difenilmetanov, benzociklobutanov in fenilkumarana (Lin in sod., 2001a, Lin in sod., 2001b; Kobayashi, 2004).

Pri termični degradaciji lignina nad 250 °C nastanejo prosti fenoksi radikali, ki imajo tendenco za nastanek trdnega ostanka, kateri nastane s kondenzacijo ali polimerizacijo (Demirbaş, 2008). Lignin se v primerjavi s celulozo in hemicelulozami razgrajuje počasneje in v širšem temperaturnem območju (200-500 °C), kar je posledica tega, da imajo različne funkcionalne skupine v njegovi strukturi različno termično stabilnost in se njihova cepitev pojavlja pri različnih temperaturah. Cepitev funkcionalnih skupin povzroči nastanek nizko molekularnih produktov, medtem ko reorganizacija glavne strukture lignina pri visokih temperaturah privede do nastanka oglja in hlapnih produktov. Cepitev aril-etrske vezi povzroči nastanek nestabilnih prostih radikalov, ki lahko nadalje reagirajo in tvorijo produkte s povečano stabilnostjo. Lignin iglavcev je bolj stabilen v primerjavi z ligninom listavcev in tvori manjši delež oglja. Razgradnja polimerne strukture lignina se začne pri relativno nizki temperaturi in sicer od 200 do 275 °C, medtem ko se glavni proces odvija pri 400 °C z nastankom aromatskih ogljikovodikov, fenolov, hidroksifenolov in derivatov gvajacila in siringila, pri čemer ima večina produktov fenolne -OH skupine.

Razgradnja propanoidne stranske verige lignina se pojavi pri 230-260 °C pri čemer nastanejo metil-, etil- in vinil- gvajakol ter vanilin. β - β in C-C vezi med ligninom in monomernimi enotami se pričnejo cepiti pri 275-350 °C, medtem ko rekombinacija nastalih radikalov pripelje do nastanka gvajacilnih in siringilnih spojin (Brebu in Vasile, 2010).

2.3.3 Utekočinjen les in njegova uporaba

Utekočinjen les ima veliko število prostih hidroksilnih (-OH) skupin, ki lahko služijo za sintezo različnih polimernih materialov kot so poliuretanski premazi, poliuretanski pene, poliestri in različna lepila, hkrati pa utekočinjen les lahko uporabimo tudi za izdelavo kalupov, vlaken in kot gorivo.

2.3.3.1 Lepila

V zadnjih letih so različni avtorji utekočinjen les v kombinaciji s komercialno dostopnimi lepili uporabili za različne namene uporabe. Tohmura in sod. (2005) so iz utekočinjenega lesa pripravili dvokomponentno poliuretansko lepilo, ki so ga uporabili za lepljenje vezanih plošč. Strižna trdnost plošč je zadovoljila zahteve JAS standarda, hkrati pa sta bili doseženi nizki emisiji formaldehida in acetaldehida. Wei in sod. (2004) so iz utekočinjenega lesa z uporabo različnih izocianatov pripravili različne poliuretanske smole in ugotovili, da so v primerjavi s komercialnimi, termično bolj obstojne. Iz utekočinjenega lesa so uspešno pripravili tudi različne epoksi smole (Kobayashi in sod., 2000). Les, zlepljen z epoksi smolo na osnovi utekočinjenega lesa, je imel dobro upogibno trdnost, modul elastičnosti in strižno trdnost (Kishi in sod., 2006).

Iz utekočinjenega lesa lahko sintetiziramo fenol-formaldehidno smolo. Alma in Basturk (2006) sta utekočinila les vinske trte in pripravila fenol-formaldehidno smolo tipa resol, ki sta jo uporabila za lepljenje trislojne vezane plošče. Fu in sod. (2006) so fenol-formaldehidno smolo pripravili iz utekočinjenega lesa bambusa, Lee in Liu (2003) pa sta fenol-formaldehidno smolo tipa resol pripravila iz utekočinjene skorje lesa iglavcev ter izdelala iverne plošče, ki so imele dobre mehanske lastnosti. Ugovšek in sod. (2010) so pripravili lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa v kombinaciji s fenol-formaldehidno smolo in ugotovili, da lahko do 25 % smole nadomestijo z utekočinjenim lesom, pri tem pa se strižna trdnost suhih vzorcev v primerjavi z uporabo smole brez utekočinjenega lesa, izboljša.

Za izdelavo ivernih plošč je bil utekočinjen les uporabljen v kombinaciji z urea-formaldehidno smolo, melamin-formaldehidno smolo in melamin-urea-formaldehidno smolo (Čuk in sod., 2011; Medved in sod., 2009a, 2009b, 2010; Kunaver in sod., 2010a; Antonović in sod., 2010). Utekočinjen les je bil uporabljen tudi za lepljenje lamel iz lesa bukve (Ugovšek in sod., 2011; Ugovšek in Šernek, 2012b). Jež (2011) je utekočinjen les v kombinaciji z melamin-urea-formaldehidnim lepilom uporabil za lepljenje opaznih plošč. Ugotovil je, da lahko do 20 % melamin-urea-formaldehidnega lepila nadomesti z utekočinjenim lesom in doseže kakovostne lepilne spoje za vlažne in zunanje pogoje

uporabe, medtem ko za suhe pogoje uporabe lahko z utekočinjenim lesom nadomesti kar 40 % melamin-urea-formaldehidnega lepila.

2.3.3.2 Premazi in filmi

Budija in sod. (2009b) so utekočinili les topola, pri čemer so kot topilo uporabili DEG in kot katalizator H_2SO_4 . Končni produkt so uporabili za pripravo dvokomponentnega poliuretanskega premaza, ki so mu določili nekatere lastnosti kot so odpornost proti hladnim tekočinam, odpornost proti suhi in vlažni toploti, sijaj, odpornost proti razenju in fleksibilnost. Ugotovili so, da se na podlagi določenih lastnosti, premaz iz utekočinjenega lesa bistveno ne razlikuje od komercialnega premaza, čeprav bi bilo potrebno izboljšati odpornost na vodo.

Tudi drugi avtorji (Kurimoto in sod., 2000; Kurimoto in sod., 2001) so iz utekočinjenega lesa pripravili poliuretanske filme in jim določili mehanske lastnosti kot so natezna trdnost, modul elastičnosti in raztezek. Ugotovili so, da so se pri večjem deležu utekočinjenega lesa v filmu mehanske lastnosti izboljšale, bile so primerljive ali celo boljše kot pri komercialnih poliuretanskih filmih. Poleg tega so ugotavljali tudi vpliv drevesne vrste na mehanske lastnosti poliuretanskih filmov iz utekočinjenega lesa. Ugotovili so, da so se mehanske lastnosti filmov odvisno od drevesne vrste sicer spreminjale, vendar bi se temu lahko izognili s tem, da bi lesni material pred utekočinjanjem zmešali.

2.3.3.3 Pene

Wang in Chen (2007) sta iz utekočinjene slame naredila poliuretanske pene in ugotavljala nekatere lastnosti pen v primerjavi z lastnostmi komercialnih pen. Ugotovila sta, da so imele pene, izdelane iz utekočinjene slame primerljive mehanske lastnosti s komercialnimi penami, dobro absorpcijo vode in dobro biološko razgradljivost. Les, utekočinjen s fenolom, so uspešno uporabili za pripravo resol smole, ki so jo naprej uporabili za izdelavo fenolnih pen, katerih tlačna trdnost in modul elastičnosti, sta bila primerljiva s komercialnimi fenolnimi penami (Lee in sod., 2002). Poleg poliuretanskih in fenolnih pen je iz utekočinjenega lesa možno izdelati tudi ogljikovo peno (Wang in sod., 2012).

2.3.3.4 Poliestri

Zaradi velikega števila -OH skupin lahko z utekočinjenim lesom nadomestimo del poliolov pri sintezi nasičenih poliestrov z uporabo adipinske kisline in anhidrida ftalne kisline (Rupnik, 2012). Izdelani poliestri vsebujejo 22-23 % lesa, imajo nižje število -OH skupin (1043 mg KOH/g v utekočinjenem lesu, 400-800 mg KOH/g v poliestru) in so primerni za izdelavo poliuretanskih pen (Kunaver in sod., 2010b). Poleg utekočinjenega lesa so za sintezo poliestrov Yu in sod. (2006) uporabili tudi utekočinjeno koruzno slamo. Ugotovili so, da so izdelani poliestri stabilni v hladni vodi in topilih, imajo dobre mehanske lastnosti in so biorazgradljivi. Iz takšnih poliestrov je možno izdelati filme in vlakna, uporabne v agrokulturi, vrtnarstvu, za embalažo in v tekstilni industriji.

2.3.3.5 Gorivo

Z utekočinjanjem lesa pri visokih temperaturah in povišanem tlaku pridobimo poleg plinastih tudi oljnate produkte, ki jih lahko uporabimo kot gorivo (Bouvier in sod., 1988; Yan in sod., 1999). S področja uporabe utekočinjenega lesa kot goriva je bila v zadnjih letih izdana tudi patentna prijava. Ta obravnava utekočinjanje lesa z DEG in glicerolom, pri katerem sta velikost delcev in viskoznost končnega produkta primerni za uporabo kot gorivo v motorjih z notranjim izgorevanjem (Kunaver in sod., 2011b). Prav tako so Seljak in sod. (2012) les, utekočinjen z uporabo glicerola in DEG, uspešno uporabili kot gorivo za plinske turbine.

2.3.3.6 Drugo

Iz utekočinjenega lesa so pripravili fenol-formaldehidno smolo tipa novolak in jo uporabili za izdelavo kalupov (Lin in sod., 1995; Lee in Chen, 2008). Tudi Zhang in sod. (2007) so iz utekočinjenega lesa pripravili fenol-formaldehidno smolo, ki pa so jo uporabili kot lepilo za vezane plošče, ki so jim določili trdnostne lastnosti. Rezultati so pokazali primerljive trdnostne lastnosti s ploščami, izdelanimi z uporabo komercialnih fenol-formaldehidnih smol. Poleg izdelave vezanih plošč so v svoji raziskavi fenol-formaldehidno smolo sintetizirano iz utekočinjenega lesa uporabili tudi za izdelavo kalupov, ki so imeli nekoliko slabše lastnosti kot kalupi iz komercialne fenol-formaldehidne smole.

Utekočinjen les so uporabili tudi za izdelavo ogljikovih vlaken. Ma in Zhao (2010) sta les jelke utekočinila s fenolom v prisotnosti H_3PO_4 . Po dodatku ustreznih reagentov sta utekočinjen les karbonizirala v dušikovi atmosferi pri segrevanju do temperature 1000 °C. Ugotovila sta, da se je pri segrevanju spremenila kemična struktura utekočinjenega lesa, hkrati z naraščajočo temperaturo pa sta se izboljšala natezna trdnost in modul elastičnosti vlaken, povečal se je delež grafitizacije, raztezek pri pretrgu pa se je zmanjšal.

2.4 IVERNE PLOŠČE

Razvoj ivernih plošč je posledica velike količine ostankov iz žagarskih in mizarskih obratov, v zadnjem času pa predstavlja pomemben delež tudi odslužen les. Osnovni material za izdelavo ivernih plošč je tako največkrat les v različnih oblikah: neobdelani gozdni produkti (ostanki pri sečnji, vejevje), industrijski ostanki (krajniki, ocelki, ostanki iz proizvodnje furnirja, žaganje), ostanki iz strojne obdelave lesa, ostanki iz pohištvene industrije, uporabljajo pa se lahko tudi drugi lignocelulozni materiali (Kollman in sod., 1975; Medved, 2010). Tekom let so bili v proizvodnji ivernih plošč uporabljene različne vrste lesa in drugih lignoceluloznih materialov: kokosovo iverje (Papadopoulos in sod., 2002), les betlove palme (Lin in sod., 2008), les evkaliptusa (Nacar in sod., 2005), les stročnice *Sesbania aculeata* (Islam in sod., 2006), les albicije (Imamura in sod., 1989), les ciprese (Okino in sod., 2004), acetiliran les (Brelid in sod., 2000; Wagner in sod., 2007), les mangrove vrste *Rhizophora* spp. (Marashdeh in sod., 2011), gošča iz proizvodnje papirja (Taramian in sod., 2007), odpadni listi čajevca (Yalinkilic in sod., 1998), stebila ricinusa (Grigoriou in Ntalos, 2001), pšenična slama (Mo in sod., 2003), lan

(Papadopoulos in Hague, 2003), stebila kenafa (Kalaycıoglu in Nemli, 2006), borove iglice (Nemli in sod., 2008), odpadna pokošena trava (Nemli in sod., 2009), sladkorni trs (Xu in sod., 2009b), trava vrste *Leymus triticoides* (Buckley) Pilg. (Li in sod., 2009), arašidove lupine (Guler in sod., 2008), bombažni plodni listi (Alma in sod., 2005), les vinske trte (Ntalos in Grigoriou, 2002), les kivija (Nemli in sod., 2003), odpadni toaletni papir in koruzne lupine (Lertsutthiwong in sod., 2008), mandljeve lupine (Gürü in sod., 2006) ter drugi. Kljub temu, da za izdelavo ivernih plošč lahko uporabimo številne materiale, naj bi uporabljen material zadostil naslednjim zahtevam: dostopnost v zadostnih količinah, nizka cena, primerna oblika ter nizki stroški ravnanja in skladiščenja (Moslemi, 1974a).

Iverne plošče so izdelane z mehanskim iverjenjem lesne surovine v manjše delce, iveri, ki jih s sintetičnimi lepili pri visoki temperaturi in visokem tlaku zlepimo in stisnemo v ploščo. S stiskanjem zagotovimo povečano gostoto in trdnost. Za izdelavo iveri lahko uporabimo vse lesne vrste, čeprav proizvajalci najpogosteje uporabljajo les iglavcev. Lepila, ki se najbolj uporabljajo so urea-, melamin- in fenol-formaldehidno lepila. Delež dodanega lepila je odvisen od vrste lepila in velikosti delcev. Za zunanji sloj je delež dodanega lepila med 6 in 15 %, za srednji sloj pa med 2 in 9 %. Lepljenje oziroma stiskanje poteka pri temperaturah med 180 in 220 °C in pri tlaku med 3 in 7 N/mm². Izdelane plošče imajo gostoto med 550 in 750 kg/m³ in debelino med 4 in 40 mm (Medved, 2010; Rowell, 2005; Kollman in sod., 1975).

Z namenom uporabe naravnih in obnovljivih virov, izboljšanja lastnosti ivernih plošč, zniževanja stroškov izdelave, uporabe odpadnih materialov itd., so v zadnjem desetletju različni avtorji za izdelavo ivernih plošč uporabili različna lepila. Poleg običajno uporabljenega urea-formaldehidnega lepila so uporabili tudi: urea-formaldehidna lepila, modificirana z melaminom (Hse in sod., 2008), fenol-formaldehidna in melamin-urea-fenol-formaldehidna lepila (Wagner in sod., 2007), izocianatna lepila (Papadopoulos in sod., 2002; Mo in sod., 2003) ter lepila na osnovi sojinih proteinov (Wang in Sun, 2002; Mo in sod., 2003; Ciannamea in sod., 2010), riževih otrobov (Pan in sod., 2006), trigliceridov in anhidrida polikarbonske kisline (Boquillon in sod., 2004) ter celo cementa (Erakhrumen in sod., 2008).

Lastnosti ivernih plošč lahko prilagodimo različnim namenom uporabe. Plošče so lahko različnih velikosti in debelin. Na lastnosti ivernih plošč vplivajo številni dejavniki in najpomembnejši so (Moslemi, 1974a; Kollman in sod., 1975; Maloney, 1977):

- drevesna vrsta, struktura lesa, gostota, trdota, stisljivost;
- oblika in velikost osnovnega materiala;
- delež skorje;
- nelesni lignocelulozni materiali;
- vrsta in velikost iveri;
- metoda sušenja iverja;
- sejanje in ločevanje iverja, porazdelitev velikosti iverja;
- vrsta in količina lepila;
- aditivi;
- način formiranja iverne pogače, struktura iverne plošče;
- navlažitev iverja pred stiskanjem, končna vsebnost in porazdelitev vlage plošče, kondicioniranje;

- pogoji utrjevanja lepila;
- debelina plošče;
- delež peska v plošči;
- kakovost površine;
- premazovanje z barvo, lakom;
- oblaganje z laminati, furnirjem, papirjem.

Pri lesnih ploščnih kompozitih, predvsem pa pri ivernih ploščah, se kot ena izmed njenih največjih pomanjkljivosti omenja vsebnost prostega formaldehida. Formaldehid je pomembna komponenta v polikondenzacijskih lepilih (UF, MF, MUF, FF), hkrati pa je formaldehid tudi naravna komponenta, ki se nahaja v lesu samem. Za iverne in vlaknene plošče so dovoljene posamezne vrednosti manjše od 8 mg/100g suhe plošče (Perforator metoda – SIST EN 120), medtem ko mora biti polletno povprečje pri ivernih ploščah manjše od 6,5, pri vlaknenih pa manjše od 7 mg/100g suhe plošče. Plošče, glede na vsebnost prostega formaldehida razvrščamo v emisijske razrede: E1 ($\leq 0,1$ ppm = 0,124 mg/m³ oziroma ≤ 8 mg/100 suhe plošče), E2 (med 0,1 in 1 ppm) in E3 (>1 ppm). Proizvajalci in nenazadnje tudi uporabniki plošč morajo stremeti k proizvodnji in uporabi plošč emisijskega razreda E1, saj že pri stopnjah emisije med 1 in 3 ppm formaldehid povzroča zmerna draženja oči in dihal, pri emisijah nad 10 ppm lahko povzroči nelagodno počutje, pri večjih vrednostih in daljših izpostavitvah pa lahko povzroči resne zdravstvene težave (Medved, 2010).

2.4.1 Nastanek iverne plošče

Glavni funkciji stiskanja pri visoki temperaturi in visokem tlaku sta dve: kondenzacija in zamreženje lepila ter zgostitev plošče do željene debeline. Visok tlak povzroči zgostitev iverne pogače in s tem dober kontakt med ivermi, medtem ko z dovajanjem toplote dosežemo ustrezno temperaturo, ki je potrebna za utrjevanje lepila (Moslemi, 1974b).

Posledice dovajanja toplote v ploščo in prenosa toplote znotraj nje so zmehčanje in plastifikacija iveri, odstranitev odvečne vlage ter segrevanje (razlivanje in penetracija) in utrjevanje lepila. Stiskanje plošče glede na temperaturo in čas sestoji iz petih faz:

- **T₁**: stiskalnico zapremo; temperatura v srednjem sloju plošče se ne spreminja; v zunanjem sloju zaradi kontakta s ploščami stiskalnice pride do segrevanja iveri; ta faza se zaključi, ko temperatura v srednjem sloju začne naraščati; $T_{SS} \sim 60$ °C, $T_{ZS} > 100$ °C,
- **T₂**: temperatura v srednjem sloju hitro in linearno narašča; temperatura v zunanjem sloju se izenači s temperaturo plošč stiskalnice; vodna para začne vidno izhajati,
- **T₃**: temperatura v srednjem sloju narašča počasi; temperatura v zunanjem sloju je konstantna; poteka utrjevanje lepila; opazimo izhod vodne pare iz srednjega sloja (ob robovih plošče); ustvari se temperaturni gradient po debelini (prehod toplote) in širini (izhod pare) plošče,
- **T₄**: kompletno utrjevanje lepila; temperatura v srednjem sloju ostaja konstantna, vodna para še naprej izhaja iz plošče; $T_{SS} \sim 100-130$ °C, $T_{ZS} \leq T_{\text{plošče stiskalnice}}$,
- **T₅**: temperatura v srednjem sloju počasi narašča proti temperaturi plošč stiskalnice; stiskalnico postopoma odpremo (Moslemi, 1974b; Medved, 2009).

*SS-srednji sloj; ZS-zunanji sloj

2.5 LEPILA

V proizvodnji lesnih plošč se uporablja široka paleta lepil. Med njimi so najbolj pomembna aminoplastična lepila, ki se še posebej uporabljajo v proizvodnji ivernih in MDF plošč. Aminoplastična lepila so polimerni kondenzacijski produkt reakcije aldehydov, največkrat formaldehida, s spojinami z aaminsko ali amidno skupino (urea, melamin). Formaldehid reagira z aaminsko oziroma amidno skupino, pri čemer nastanejo metilol derivati, ki z nadaljnim segrevanjem tvorijo utrjen, brezbarven lepilni spoj. S spreminjanjem pogojev priprave lepilne smole lahko produkt prilagodimo željeni uporabi (Pizzi in Mittal, 2003; Maloney, 1977). Najbolj uporabna aminoplastična lepila so urea-formaldehidna (UF) lepila. Čeprav je za njih značilna visoka reaktivnost, nizka cena, enostavnost rokovanja in uporabe, močni lepilni spoji, svetla barva (bela ali brezbarvna) in nevnetljivost, so po drugi strani dovzetna za hidrolizo, zato imajo utrjeni lepilni spoji nizko obstojnost na vlago (Dunky, 1998; Maloney, 1977; Rowell, 2005; Nemli, 2002). Kjer je zahtevana odpornost na vlago, se uporabljajo melamin-formaldehidna (MF) in melamin-urea-formaldehidna (MUF) lepila. MF lepila imajo odlično odpornost na vodo in vremenske razmere in jih tako lahko uporabljamo za zunanjo uporabo, hkrati pa tudi za impregnacijo papirnatih laminatov. Kljub temu so MF lepila draga, zato se pogosteje uporabljajo MUF lepila, ki so zaradi dodane uree cenejša (Pizzi in Mittal, 2003).

Ireverzibilna reakcija utrjevanja duroplastičnih lepil kot so UF, MF in MUF lepila vključuje transformacijo lepila iz tekočega v trdno stanje in je nadaljevanje kislinsko katalizirane kondenzacije med sintezo lepilne smole. Vezi v zamreženi strukturi polimernih verig so različnih dolžin, odvisno od vrste zamreženja in specifičnih pogojev utrjevanja. Ko je število zamreženih povezav dovolj veliko, nastane tridimenzionalna struktura. Visoka stopnja zamreženja zagotavlja veliko togost in dimenzijsko stabilnost, tako so popolnoma zamrežena lepila netopna in netaljiva. Izboljšata se trdnost in trajnost, hkrati pa se poveča tudi odpornost na topila in visoko temperaturo. Utrjevanje se začne z rastjo in večanjem razvejanosti verig. V nadaljevanju se pospeši naraščanje molekulske mase in sčasoma se številne verige povežejo med seboj v mrežo neskončne/nedoločne molekulske mase. Med utrjevanjem lepila je poleg vitifikacije zelo pomemben proces želiranja. Želiranje označuje točko, ko pride do nenadne in ireverzibilne transformacije tekoče lepilne smole v elastični gel ali gumo in ko je točka želiranja dosežena se viskoznost in modul polimera dramatično povečata. Želiranje je začetna točka nastanka zamrežene strukture in je najbolj značilna lastnost duroplastov. Nad točko želiranja duroplast izgubi možnost tečenja in ga ni več možno obdelovati, zato točka želiranja predstavlja zgornjo mejo odprtega časa oziroma čas po mešanju reaktantov, ko duroplast ostane v tekoči obliki in z njim lahko še delamo (Šernek in sod., 2008; Menczel in Prime, 2009; Hagstrand in sod., 1999). Čas želiranja nam pove kakšna je reaktivnost lepila. Na čas, pri katerem pride do želiranja, vplivajo pH vrednost, vrsta lepila, delež dodanega utrjevalca in drugo. Dolg čas želiranja lahko nakazuje počasen nastanek kohezivne trdnosti pri dejanski aplikaciji lepila (Pizzi in Mittal, 2003; Xing in sod., 2007).

Hitrost utrjevanja lepila lahko pospešimo na različne načine in sicer z dodatkom utrjevalca ali z direktnim dodatkom kisline oziroma raztopine kisline. Utrjevalci, ki se uporabljajo so ali kisline ali pa spojine, pri katerih se po dodatku lepilni smoli ali pod vplivom temperature, sprosti kislina. Najbolj široko uporabljeni utrjevalci za lepljenje lesnih

ploščnih kompozitov so amonijeve soli močnih kislin, saj so poceni, priročne za rokovanje in zagotavljajo dovolj dolg odprti čas lepilne mešanice. Poleg tega je prednost uporabe amonijevih soli v tem, da delujejo tudi kot zadrževalci formaldehida. Največkrat se uporabljata amonijev klorid (NH_4Cl) in amonijev sulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), lahko pa uporabimo tudi amonijev fosfat ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$), amonijev nitrat (NH_4NO_3), amonijev fluorid (NH_4F) in amonijev borat (NH_4BO_4). Ker se uporaba NH_4Cl , zaradi nastanka klorovodikove kisline, ki povzroča korozijo, opušča, se vedno bolj uveljavlja uporaba $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Siimer in sod., 2003; Moslemi, 1974a; Myers in Koutsy, 1990; Myers, 1986).

Utrjevalec reagira s prostim formaldehidom v lepilu in s končnimi skupinami monomernih in nizko polimernih oblik (metilolnimi skupinami), pri čemer se tvori pripadajoča kislina, ki zniža pH, heksametilentetramin (heksamin) in voda. Nizek pH povzroči, da se reakcija kondenzacije, ki je potekala med sintezo smole, nadaljuje, pri čemer pride najprej do želiranja in kasneje do utrjevanja lepila. Poleg znižane pH vrednosti, utrjevanje ponavadi pospešimo tudi s povišano temperaturo (Pizzi in Mittal, 2003; Moslemi, 1974a; Kollman in sod., 1975). Količina utrjevalca mora biti prilagojena željenim pogojem utrjevanja, to je temperaturi in času stiskanja ter drugim, kajti prevelika količina utrjevalca lahko povzroči preveliko količino ostanka kisline v spoju ter s tem krhkost in hidrolizo utrjenega lepilnega spoja (Pizzi in Mittal, 2003; Siimer in sod., 2008).

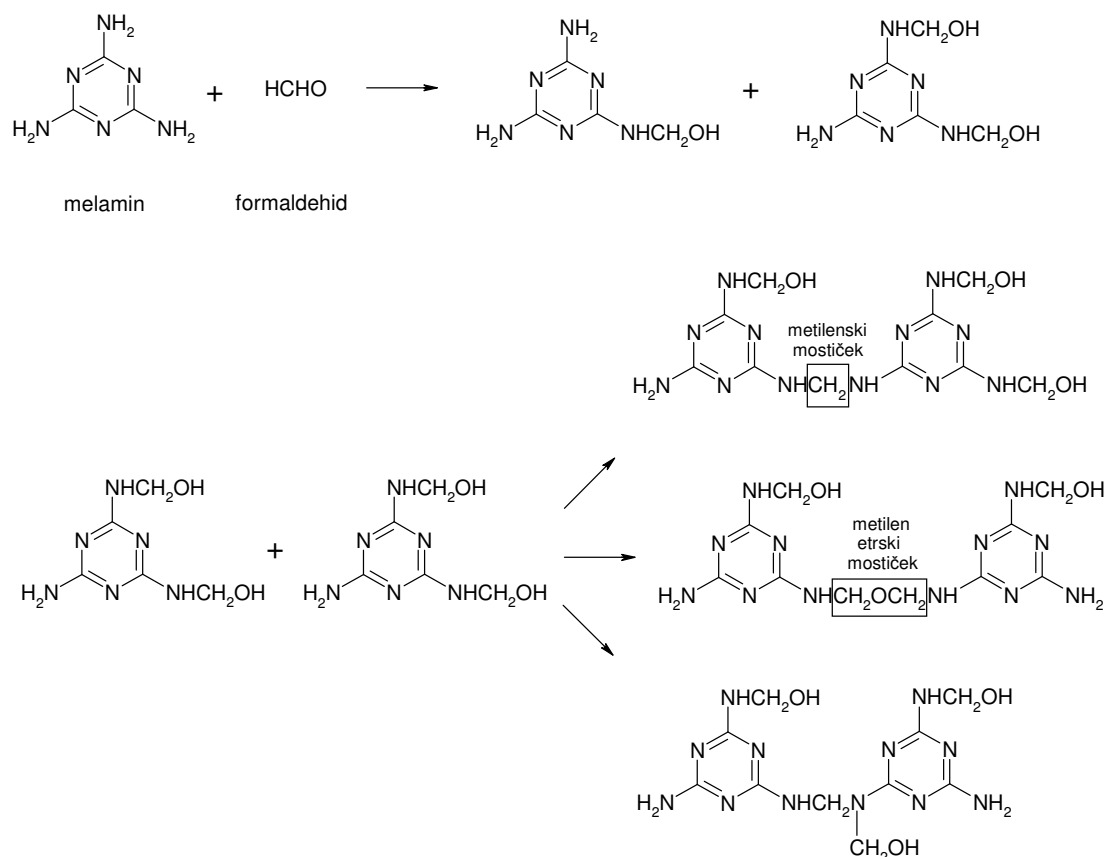
Lepilo je glavni vir formaldehida, ki v okolje izhaja med vročim stiskanjem plošč in tudi kasneje med samo uporabo. Obstajajo trije glavni viri formaldehida, ki izhaja iz plošč: nezreagiran formaldehid v lepilni smoli, formaldehid, ki se sprosti med reakcijo kondenzacije med metilolnimi skupinami in formaldehid, ki se sprosti pri hidrolitski degradaciji že utrjenega lepila (Tohmura in sod., 2000; Siimer in sod., 2010; No in Kim, 2007).

Za proučevanje reakcije utrjevanja, obnašanja med utrjevanjem, degradacije in prehodov molekul iz enega stanja v drugega, kot tudi mehanskih lastnosti lepil med utrjevanjem, se uporabljajo različne analitske tehnike: dinamična mehanska analiza (DMA) (No in Kim 2005; Christiansen in sod., 1993), diferenčna termična analiza (DTA) (Siimer in sod., 2005), diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) (Eom in sod., 2008; Gao in sod., 2008; Ugovšek in Šernek, 2012a), termogravimetrična analiza (TGA) (Kim in sod., 2006a; Xu in sod., 2009a), termomehanska analiza (TMA) (Lu in Pizzi, 1998; Zanetti in sod., 2003), torzijska analiza (TBA) (Ohyama in sod., 1995), metoda »Automated bonding evaluation system« (ABES) (Wescott in sod., 2007; Ferra in sod., 2011), metoda »Integrated pressing and testing system« (IPATES) (Ferra in sod., 2011) in dielektrična analiza (DEA) (Šernek in Kamke, 2007).

2.5.1 Melamin-formaldehidna (MF) lepila

MF lepila se uporabljajo za lepljenje lesnih ploščnih kompozitov za zunanjo uporabo, pa tudi za impregnacijo papirja za oblepljanje lesnih plošč ter za laminate. Pri enaki uporabi je rokovanje z MF lepili podobno kot pri UF lepilih, pri čemer pa MF lepilom veliko prednost daje odlična odpornost na vodo in vremenske razmere (Pizzi in Mittal, 2003). MF lepila so najbolj obstojna in najdražja izmed aminoplastičnih lepil, ki se v proizvodnji ivernih plošč

ponavadi ne uporabljajo samostojno, ampak so dodana UF lepilom. Utrjevanje MF lepil poteka s segrevanjem pod blažjimi pogoji, v prisotnosti že majhne količine kisline pa se reakcija še pospeši. Vezi, ki s polimerizacijo nastanejo so odporne na vodo, toploto kemikalije in poškodbe ter imajo nevtralen pH (Moslemi, 1974a; Kohl in sod., 1996).



Slika 4: Shema nastanka MF lepilnega sistema (Pizzi in Mittal, 2003)

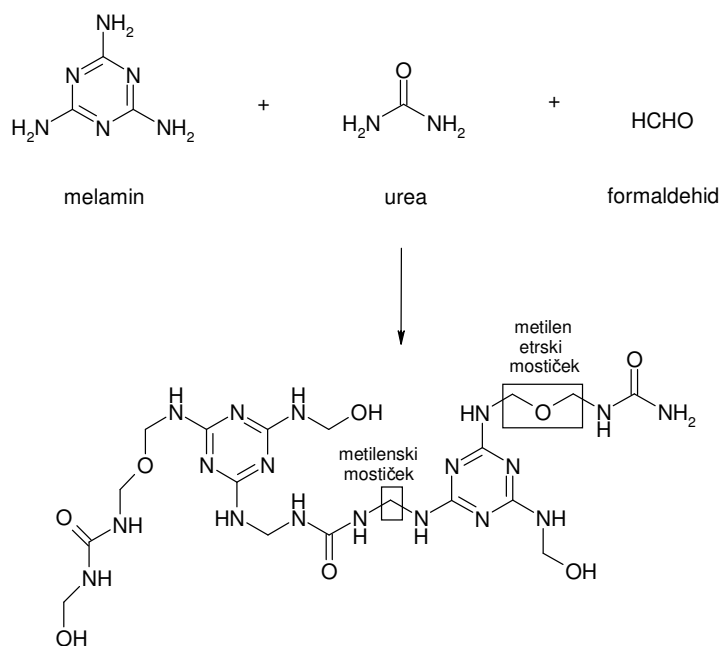
Figure 4: Scheme of the formation of MF adhesive system (Pizzi in Mittal, 2003)

MF lepilna smola nastane s kondenzacijsko reakcijo med melaminom in formaldehidom (slika 4), pri čemer formaldehid reagira z amino skupinami (-NH₂) v melaminu in nastanejo spojine z metilolnimi skupinami (-CH₂OH). Metilolne (hidroksimetilne) skupine nadalje reagirajo z amino skupino druge molekule in tvorijo metilenske mostičke (-CH₂-), ali pa reagirajo s še eno metilolno skupino druge molekule, pri čemer nastanejo metilen etrski mostički (-CH₂-O-CH₂-). Z odcepitevijo vode in formaldehida nastajajo melaminski intermediati, velikost molekul se povečuje, smola pa postaja vedno bolj zamrežena ter posledično netopna in netaljiva. Za MF lepila je značilno, da reakcija kondenzacije poteka tako v kislem kot tudi v nevtralnem ali celo nekoliko bazičnem okolju (Pizzi in Mittal, 2003). Ciklična struktura melamina prispeva k večji stabilnosti vezi, tri amino skupine pa utrjenemu lepilnemu spoju zagotavljajo tridimenzionalno, zamreženo molekulsko

strukturo. MF smola v tekoči obliki ni stabilna, medtem ko je utrjena MF lepilna smola zelo trda, steklasta in odporna (Marra, 1992; Hagstrand in sod., 1999).

2.5.2 Melamin-urea-formaldehidna (MUF) lepila

MUF lepilno smolo dobimo s kopolimerizacijo melamina, uree in formaldehida (slika 5) ali pa z mešanjem že prej pripravljene UF in MF smole, pri čemer je bolj pogost način priprave MUF lepila s kopolimerizacijo. V primerjavi z MF lepili se MUF lepila danes pogostejše uporabljajo, saj so čista MF lepila precej draga in so formulacije za sintezo MUF lepil danes že tako izboljšane, da včasih razlik med lastnostmi MUF in čistih MF lepil, skorajda ni (Pizzi in Mittal, 2003; Eom in sod., 2008). Melamin v lepilu izboljša odpornost na vlago in/ali zmanjša emisijo prostega formaldehida. Večinoma je struktura MUF lepil kompleksna, saj so, zaradi prisotnosti dveh različnih monomerov, ki sta sposobna reagirati s formaldehidom in posledično številnih reaktivnih mest v smoli, možne različne strukture. Večja vsebnost melamina naj bi vodila k večji kondenzaciji in s tem k lepilu z večjo molsko maso v primerjavi z lepilom z nižjim deležem melamina (Siimer in sod., 2008).



Slika 5: Shema nastanka MUF lepinega sistema (Siimer in sod., 2008)

Figure 5: Sheme of the formation of MUF adhesive system (Siimer in sod., 2008)

Utrjevanje MUF lepil poteka v kislem in v primerjavi z UF lepili ponavadi zahteva močnejši utrjevalec ter višjo temperaturo ali daljši čas utrjevanja (Pizzi in Mittal, 2003; Siimer in sod., 2008).

2.6 METODE UGOTAVLJANJA LASTNOSTI LEPILNIH MEŠANIC IN IVERNIH PLOŠČ

Metode termičnih analiz so skupina tehnik s katerimi merimo specifične fizikalne lastnosti materialov kot funkcijo temperature in vključujejo diferenčno dinamično kalorimetrijo, termogravimetrično analizo, termomehansko analizo in druge. Podatki termične analize omogočajo oceno kinetike med segrevanjem. Pri duroplastičnih lepilih se termične analize uporabljajo za ugotavljanje stopnje in hitrosti utrjevanja, za študij kemične kinetike reakcije utrjevanja ter utrjevanja kot takega (Park in sod., 1999). Poleg termičnih analiz se za določanje sprememb v funkcionalnih skupinah pogosto uporablja Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija.

2.6.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Ena izmed najbolj široko uporabljenih analitskih metod za proučevanje polimernih materialov je diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC). DSC meritve zagotavljajo kvantitativne in kvalitativne informacije o fizikalnih in kemijskih spremembah, katere vključujejo endotermne in eksotermne procese, ter o spremembah toplotne kapacitete. DSC meri temperaturo in toplotni tok, ki sta povezana s faznimi prehodi v materialih v odvisnosti od časa in/ali temperature. Pri tej tehniki vzorec in inertno referenco segrevamo in ohlajamo v kontrolirani atmosferi. Referenčni lonček je pri tem izpostavljen določenemu programu segrevanja oziroma ohlajanja, toplotni tok vzorčnega lončka pa je prilagojen tako, da je temperatura vzorčnega lončka enaka temperaturi referenčnega lončka. Če pri segrevanju pride do temperaturno pogojene spremembe v vzorcu (steklasti prehod, taljenje, kristalizacija), vzorec ali absorbira ali odda toploto. Za to, da se ohranja ista temperatura vzorca in reference, je potrebne več ali manj toplotne moči. Razlika v toplotni moči med vzorcem in referenco pri takšni toplotni spremembi je neposredno povezana s toplotnim tokom, ki je prikazan v DSC termogramu. Uspešna uporaba DSC tehnike pri lepilih, ki utrdijo kot posledica kondenzacijske polimerizacije zahteva uporabo povišanega tlaka, saj lahko izhajanje plinskih stranskih produktov med reakcijo utrjevanja zakrije eksotermni vrh reakcije polikondenzacije (Cerc Korošec in sod., 2009; Kohl in sod., 1996; Polymer characterization tests..., 2012).

Z DSC meritvami lahko spremljamo fizikalne (steklasti prehod, taljenje, izhlapevanje, fazni prehodi, kristalizacija/stopnja kristaliničnosti, piroliza), termodinamične lastnosti (toplotna kapaciteta) in kemične (adsorpcija/desorpcija, hidracija/dehidracija, razgradnja) lastnosti snovi (Menczel in Prime, 2009; Polymer characterization tests..., 2012).

2.6.2 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza (TGA) je ena od tehnik termičnih analiz, ki se uporablja za merjenje masnih sprememb vzorca kot funkcije temperature v kontrolirani atmosferi. Sprememba mase je lahko pozitivna (pridobivanje mase), na primer pri oksidaciji ali koroziji vzorca ali negativna (izguba mase), ko se del vzorca upari. Uporablja se za določanje termične stabilnosti kompozitnih materialov, katero lahko spremljamo bodisi v

dinamičnih (linearno naraščanje temperature) bodisi v izotermnih (konstantna temperatura) pogojih (Kim in sod., 2006a; Polymer characterization tests..., 2012).

S TGA meritvami lahko spremljamo fizikalne (izhlapevanje, piroliza) in kemične (adsorpcija/desorpcija, izguba mase, izguba topila, hidracija/dehidracija, razgradnja) lastnosti snovi (Polymer characterization tests..., 2012).

2.6.3 Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija (FTIR)

Infrardeča svetloba (IR) ustreza valovanju z valovnimi dolžinami med 0,78 in 1000 μm oziroma med 14.000 in 10 cm^{-1} . Energija fotonov IR svetlobe je primerna za vzbujanje nihanj vezi v molekulah. Molekula absorbira elektromagnetno valovanje v IR območju le takrat, ko spremeni dipolni moment molekule pri vibraciji, pri čemer velja, da so IR vibracije močnejše kadar so spremembe pri nihanju povezane z veliko spremembo dipolnega momenta.

IR spektre snemamo na območju 4000-200 cm^{-1} in sicer za to uporabljamo KBr, RbI, NaCl tabletki ali pa vzorec razpršimo v parafinskem olju in naneseemo med CsI, KCl ali NaCl ploščici.

Atomi v molekuli lahko nihajo na več načinov, število možnih nihanj pa narašča z velikostjo molekule. Relativne lege atomov v molekuli niso fiksne, ampak se spreminjajo (nihajo) okrog ravnovesne lege. Vibracije lahko razdelimo na dve osnovni kategoriji:

- vzdolžna valenčna nihanja (stretching) pri katerih se razdalja med atomoma v molekuli spreminja. Ločimo simetrično in asimetrično valenčno nihanje;
- upogibna nihanja (bending) pri katerih se spreminja kot med dvema vezema in glede na smer gibanja ločimo: kolebanje (rocking), striženje (scissoring), zibanje (wagging) in zvijanje (twisting).

Pri večatomnih molekulah osnovno nihanje povzroči, da zanihajo tudi drugi atomi v molekuli, več osnovnih nihanj pa se lahko združi v eno samo nihanje. Absorpcijski trakovi posameznih tipov vezi oziroma funkcionalnih skupin so v točno določenih območjih spektra. Iz prisotnosti značilnih absorpcijskih trakov v spektru lahko sklepamo na prisotnost funkcionalne skupine oziroma na vrsto vezi. V tabelah najdemo območja, ki so značilna za nihanja posameznih funkcionalnih skupin oziroma tipov vezi (Infrardeča spektroskopija, 2012).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Les

Za utekočinjanje lesa smo uporabili les smreke (*Picea abies* (L.) Karst.), za izdelavo ivernih plošč pa mešanico iveri različnih drevesnih vrst in sicer 75 % lesa smreke (*Picea abies* (L.) Karst.) in 25 % lesa bukve (*Fagus sylvatica* L.).

Smreka je avtohtona drevesna vrsta v severni Evropi in gorovjih srednje Evrope, vendar se je zaradi gospodarjenja z gozdovi razširila po vsem kontinentu. Smrekovina ima neobarvano jedrovino zato se jedrovina in beljava barvno ne ločita. Les je večinoma rumenkastobel, v starosti tudi rumenkastorjav. Svež les diši po smoli. Pogost je pojav smolnih žepkov. Les je mehak, gostota je nizka do srednja, od 300 do 640 kg/m³. Zaradi nizke vsebnosti ekstraktivov je les kemično skoraj inerten. Uporaba smrekovega lesa je raznovrstna in množična. Poseben pomen ima kot gradben in konstrukcijski les za visoke in nizke gradnje, ter za notranjo opremo. Primeren je tako za proizvodnjo lesnih tvoriv kot tudi za proizvodnjo celuloze in papirja. Pogosto se uporablja za pohištvo, resonančni les se uporablja za izdelavo inštrumentov (Čufar, 2001). Kemična sestava lesa smreke je prikazana v preglednici 2.

Preglednica 2: Kemična sestava lesa smreke (*Picea abies* (L.) Karst.) (Wagenführ, 1996)

Table 2: Chemical structure of spruce wood (*Picea abies* (L.) Karst.) (Wagenführ, 1996)

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

Bukev je naš najbolj razširjen listavec in naša najpomembnejša drevesna vrsta. Razširjena je po dolinah in sredogorjih zahodne, srednje in južne Evrope do Kavkaza. Les bukve je rdečkaostobel brez obarvane jedrovine in nedekorativnega izgleda. Ima visoko gostoto, od 490 do 880 kg/m³. Les je zelo žilav, malo elastičen in zelo trden, mogoče ga je kriviti. Uporaba lesa je zelo raznovrstna, pri čemer se uporablja masiven, krivljen ali vezan les. Bukovina je odlična za izdelavo železniških pragov, kot gradben in konstrukcijski les se uporablja predvsem pri srednje obremenjenih notranjih konstrukcijah. Uporablja se za proizvodnjo furnirjev za oblaganje lesnih tvoriv, skupaj z drugimi lesnimi vrstami tudi za pridobivanje celuloze (Čufar, 2001). Kemična sestava lesa bukve je prikazana v preglednici 3.

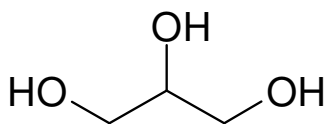
Preglednica 3: Kemična sestava lesa bukve (*Fagus sylvatica* L.) (Wagenführ, 1996)

Table 3: Chemical structure of beech wood (*Fagus sylvatica* L.) (Wagenführ, 1996)

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

3.1.2 Utekočinjanje lesa

3.1.2.1 Glicerol



Slika 6: Struktura glicerola

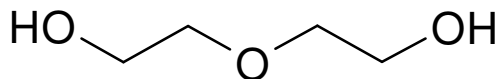
Figure 6: Structure of glycerol

Je gosta, brezbarvna in nehlapna tekočina, brez vonja in sladkega okusa. Z vodo se meša v poljubnem razmerju. Pridobivajo ga iz rastlinskih in živalskih maščob ali z razgradnjo glukoze. Strukturna formula glicerola je prikazana na sliki 6. Uporabljajo ga v papirni, kozmetični in farmacevtski industriji, v proizvodnji tiskarskih barv, v hladilnih tekočinah in kot zavorno tekočino ter v proizvodnji nitroglicerina, lakov in epoksi smol (Schröter in sod., 1993; Leksikon kemije, 2001; Kemija, 1976).

Lastnosti uporabljenega glicerola:

- proizvajalec: Merck
- CAS: 56-81-5
- kemijska formula: $C_3H_8O_3$
- molska masa: 92,1 g/mol
- gostota: 1,260 g/cm³ (20 °C)
- $T_{vrelišča}$: 290 °C (1013 hPa)
- $T_{taljšča}$: 18 °C

3.1.2.2 Dietilen glikol



Slika 7: Struktura dietilen glikola

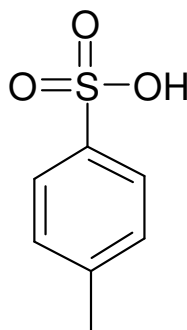
Figure 7: Structure of diethylene glycol

Je brezbarvna, higroskopna tekočina brez vonja. Meša se z vodo in polarnimi organskimi topili, kot so razni alkoholi in etri. Strukturna formula dietilen glikola je prikazana na sliki 7. Uporablja se kot sredstvo za preprečevanje zmrzovanja, kot topilo za nitrocelulozo, smole, barve, olja in druge organske snovi ter kot sredstvo za vzdrževanje vlage v tobaku, črnilu za tiskanje in lepilih (Diethylene glycol, 2012).

Lastnosti uporabljenega dietilen glikola:

- proizvajalec: Merck
- CAS: 111-46-6
- kemijska formula: $C_4H_{10}O_3$
- molska masa: 106,12 g/mol
- gostota: 1,118 g/cm³ (20 °C)
- $T_{\text{vrelišča}}$: 245 °C (1013 hPa)
- $T_{\text{taljšča}}$: -6,5 °C

3.1.2.3 p-toluensulfonska kislina



Slika 8: Struktura p-toluensulfonske kisline

Figure 8: Structure of p-toluenesulfonic acid

Je močna organska kislina, ki se pojavlja v obliki monohidrata. Kristali p-toluensulfonske kisline so brezbarvni ali bele barve ter topni v vodi, različnih alkoholih in ostalih polarnih organskih topilih. Ima dražeč učinek na kožo. Strukturna formula p-toluensulfonske kisline je prikazana na sliki 8. Uporablja se predvsem v organskih sintezah kot kislinski katalizator (p-Toluenesulfonic acid, 2012). Uporabili smo min. 98 % p-toluensulfonsko kislino.

Lastnosti uporabljene p-toluensulfonske kisline:

- proizvajalec: Fluka
- CAS: 6192-52-5
- kemijska formula: $C_7H_8O_3 \cdot H_2O$
- molska masa: 190,22 g/mol
- $T_{\text{taljšča}}$: 100-104 °C

3.1.3 Lepilo

3.1.3.1 Lepilne smole

Iz podjetja Melamin d.d., Kočevje, smo dobili dve vrsti lepilnih smol s komercialnim imenom MELDUR MS/1 (melamin-formaldehidna smola) in MELDUR H97 (melamin-urea-formaldehidna smola), ki smo ju uporabili v tej raziskavi.

3.1.3.1.1 Melamin-formaldehidna (MF) lepilna smola

MELDUR MS/1 je vodna raztopina modificirane melaminsko-formaldehidne smole (MF), ki se sicer uporablja za impregnacijo dekorativnih papirjev za oplemenitenje ivernih plošč po kratkotaktnem postopku.

3.1.3.1.2 Melamin-urea-formaldehidna (MUF) lepilna smola

MELDUR H97 je melamin-urea-formaldehidna lepilna smola (MUF), ki se uporablja za termično lepljenje jelovega in bukovega lesa za vodoodporne izdelke E1 emisijskega razreda, prav tako pa se lahko uporablja za izdelavo ivernih plošč. Lepilna smola je primerna v proizvodnem procesu, kjer imajo pred termičnim tudi hladno stiskanje.

Fizikalno kemične lastnosti obeh lepilnih smol so prikazane v preglednici 4.

Preglednica 4: Lastnosti MELDUR MS/1 in MELDUR H97 lepilne smole (Melamin d.d.)

Table 4: The properties of MELDUR MS/1 and MELDUR H97 adhesive resins (Melamin d.d.)

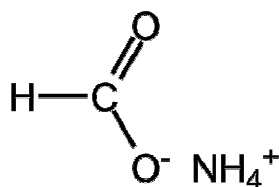
Lastnosti	MELDUR MS/1	MELDUR H97
Delež suhe snovi	58±1 %	63±2 %
Viskoznost*	18-22 s	80-200 s
Vsebnost prostega formaldehida	pod 0,2 %	max. 0,5 %
pH vrednost	9-10	9,2-9,5
Stabilnost pri 20 °C	20 dni	2 meseca

*viskoznost je bila določena po standardu DIN EN ISO 2431, ϕ 4 mm, 20 °C

3.1.3.2 Utrjevalci

3.1.3.2.1 Amonijev formiat (AF)

Amonijev formiat (AF) je amonijska sol mravljične kisline s kemijsko formulo HCOONH_4 (slika 9). Ima obliko kristalov, je brezbarven in higroskopen. Temperatura tališča je 116 °C. Je topen v vodi, tekočem amonijaku, alkoholu in dietil etru (Ammonium formate, 2012).

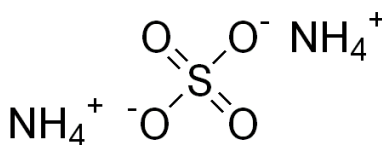


Slika 9: Struktura amonijevega formata

Figure 9: Structure of ammonium formate

AF se uporablja kot utrjevalec za termično lepljenje z MUF smolami (Melamin d.d.). AF v obliki 10 % vodne raztopine in s pH vrednostjo 3,4 smo dobili iz podjetja Melamin d.d..

3.1.3.2.2 Amonijev sulfat (AS)



Slika 10: Struktura amonijevega sulfata

Figure 10: Structure of ammonium sulfate

Amonijev sulfat (AS) je anorganska sol s kemijsko formulo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (slika 10) in široko paleto komercialne uporabe. Najpogosteje se uporablja kot umetno gnojilo, poleg tega pa tudi v biokemiji, kot aditiv v prehrabeni industriji, kot protipožarno sredstvo ter v lesni industriji kot preservativ ali utrjevalec v proizvodnji lesnih plošč. Vsebuje 21 % dušika v obliki amonijevih kationov in 24 % žvepla v obliki sulfatnih anionov. Sinteza AS poteka z reakcijo med amonijakom (NH_3) in žveplovno kislino (H_2SO_4). Pojavlja se tudi naravno in sicer kot redek mineral v vulkanskem pepelu. Uporabljamo ga v obliki drobnih higroskopskih granul ali kristalov. Temperatura tališča je 230-280 °C. Je topen v vodi in netopen v acetonu, alkoholu in etru (Ammonium sulfate, 2012). Pripravili smo 20 % vodno raztopino AS, katere izmerjena pH vrednost je bila 5,2.

Lastnosti uporabljenega amonijevega sulfata:

- proizvajalec: Sigma-Aldrich
- CAS: 7783-20-2
- molska masa: 132,14 g/mol
- $T_{\text{tališča}}$: >280 °C

3.1.4 Ostale kemikalije

Seznam ostalih kemikalij, ki smo jih uporabili pri določanju netopnega ostanka lesa, določanju OH števil in določanju vsebnosti prostega formaldehida, je prikazan v preglednici 5:

Preglednica 5: Seznam ostalih kemikalij

Table 5: A list of other chemicals

Kemikalija	Opis
Aceton	Merck; ACS, ISO, Reag. Ph Eur; CAS: 67-64-1; C_3H_6O ; $M = 58,08$ g/mol; $T_{vrelis\check{c}a} = 56,2$ °C (1013 hPa); $T_{talis\check{c}a} = -95,4$ °C; gostota: $0,790$ g/cm ³ (20 °C)
Etanol	Merck; ACS, ISO, Reag. Ph Eur; CAS: 64-17-5; C_2H_6O ; $M = 46,07$ g/mol; $T_{vrelis\check{c}a} = 78,3$ °C (1013 hPa); $T_{talis\check{c}a} = -114,5$ °C; gostota: $0,790$ - $0,793$ g/cm ³ (20 °C)
1,4-dioksan	Merck; ACS, ISO; CAS: 123-91-1; $C_4H_8O_2$; $M = 88,11$ g/mol; $T_{vrelis\check{c}a} = 101,5$ °C (1013 hPa); $T_{talis\check{c}a} = 12$ °C; gostota: $1,030$ g/cm ³ (20 °C)
Piridin	Merck; ACS, ISO, Reag. Ph Eur; CAS: 110-86-1; C_5H_5N ; $M = 79,1$ g/mol; $T_{vrelis\check{c}a} = 115$ °C (1013 hPa); $T_{talis\check{c}a} = -42$ °C; gostota: $0,982$ g/cm ³ (20 °C)
Ftalanhidrid	Merck; for synthesis; CAS: 85-44-9; $C_8H_4O_3$; $M = 148,11$ g/mol; $T_{vrelis\check{c}a} = 285$ °C (1013 hPa); $T_{talis\check{c}a} = 131$ °C; gostota: $1,527$ g/cm ³ (20 °C)
Imidazol	Merck; for synthesis; CAS: 288-32-4; $C_3H_4N_2$; $M = 68,08$ g/mol; $T_{vrelis\check{c}a} = 256$ °C (1013 hPa); $T_{talis\check{c}a} = 89$ - 90 °C; gostota: $1,030$ g/cm ³ (20 °C)
Fenolftalein	Merck; ACS, Reag. Ph Eur; CAS: 77-09-8; $C_{20}H_{14}O_4$; $M = 318,32$ g/mol; $T_{talis\check{c}a} = 263,7$ °C; gostota: $1,296$ g/cm ³ (20 °C)
Natrijev hidroksid	Merck; ISO; CAS: 1310-73-2; NaOH; $M = 40,00$ g/mol; $T_{vrelis\check{c}a} = 1390$ °C (1013 hPa); $T_{talis\check{c}a} = 323$ °C; gostota: $2,130$ g/cm ³ (20 °C)
Toluen	Merck; ACS, ISO, Reag. Ph Eur; CAS: 108-88-3; $C_6H_5CH_3$; $M = 92,14$ g/mol; $T_{vrelis\check{c}a} = 110,6$ °C (1013 hPa); $T_{talis\check{c}a} = -95,0$ °C; gostota: $0,870$ g/cm ³ (20 °C)
Amonijev acetat	Sigma-Aldrich; CAS: 631-61-8; $C_2H_7NO_2$; $M = 77,08$ g/mol; $T_{talis\check{c}a} = 110$ - 112 °C (dec.)(lit.)
Acetilaceton	Sigma-Aldrich; <i>ReagentPlus</i> ®; CAS: 123-54-6; $C_5H_8O_2$; $M = 100,12$ g/mol; $T_{vrelis\check{c}a} = 140,4$ °C (lit.); $T_{talis\check{c}a} = -23$ °C (lit.)

3.1.5 Iverne plošče

3.1.5.1 Iverje

Iverje za zunanji in srednji sloj iverne plošče smo dobili iz podjetja LESNA TIP Otiški vrh d.d., Šentjanž pri Dravogradu. Iverje je bilo ploščato ter sestavljeno iz 75 % lesa smreke (*Picea abies* (L.) Karst.) in 25 % lesa bukve (*Fagus sylvatica* L.).

3.2 METODE

3.2.1 Postopek utekočinjanja lesa

Utekočinjali smo žagovino smreke (*Picea abies* (L.) Karst.), pri čemer smo kot reagent za utekočinjanje uporabili mešanico glikolov in sicer glicerola in dietilen glikola (DEG). Kot katalizator smo uporabili 3 % (glede na maso glikolov) p-toluensulfonske kisline (pTSA). Razmerje med količino lesa in količino glikolov je bilo 1:3.

Mešanico glikolov in kisline smo zatehtali v steklen reaktor z zunanjim segrevanjem, opremljen z mehanskim mešalom, termometrom in hladilnikom (slika 11). Reakcijsko zmes smo segrevali do temperature 160 °C in dodali les. Po dodatku lesa smo temperaturo zvišali na 180 °C in reakcijo vzdrževali 120 minut. Končni produkt, utekočinjen les (UL) (slika 12), smo pred nadaljnjo uporabo ohladili.



Slika 11: Utekočinjanje lesa (Foto: Matjaž Kunaver)

Figure 11: Wood liquefaction (Photo: Matjaž Kunaver)



Slika 12: Utekočinjen les (Foto: Matjaž Kunaver)

Figure 12: Liquefied wood (Photo: Matjaž Kunaver)

Pripravili smo različne formulacije UL (preglednica 6), odvisno od razmerja glicerola in DEG ter ugotavljali vpliv na lastnosti UL in posledično na lastnosti izdelanih ivernih plošč. Poleg različnih razmerij glikolov, s katerimi smo les utekočinjali, smo spremenili tudi

razmerje med lesom in glikoli in sicer iz 1:3 na 1:2. S tem smo povečali delež lesa v končnem produktu in prav tako ugotavljali vpliv na lastnosti UL in lastnosti izdelanih ivernih plošč. Za posamezne formulacije sinteze UL smo določili naslednje lastnosti: delež netopnega ostanka lesa, OH število, viskoznost in pH vrednost. Za izdelavo ivernih plošč smo v nadaljevanju uporabili najbolj primerno formulacijo sinteze utekočinjenega lesa.

Preglednica 6: Prikaz različnih formulacij sinteze UL

Table 6: Survey of different LW synthesis formulations

Formulacija	Lastnosti
100/0	Reagent: 100 % glicerola; razmerje les:reagent = 1:3
90/10	Reagent: 90 % glicerola, 10 % DEG; razmerje les:reagent = 1:3
80/20	Reagent: 80 % glicerola, 20 % DEG; razmerje les:reagent = 1:3
70/30	Reagent: 70 % glicerola, 30 % DEG; razmerje les:reagent = 1:3
60/40	Reagent: 60 % glicerola, 40 % DEG; razmerje les:reagent = 1:3
50/50	Reagent: 50 % glicerola, 50 % DEG; razmerje les:reagent = 1:3
0/100	Reagent: 100 % DEG; razmerje les:reagent = 1:3
1:2	Razmerje les:glikoli = 1:2; reagent: 80 % glicerola, 20 % DEG

3.2.2 Ugotavljanje lastnosti utekočinjenega lesa

3.2.2.1 Ugotavljanje deleža netopnega ostanka lesa

Delež netopnega ostanka lesa smo ugotavljali s centrifugiranjem. 5 g vzorca smo zatehtali v centrifugirko in izpirali z acetonom, etanolom in destilirano vodo dokler izpirek ni bil brezbarven. Netopen ostanek lesa smo posušili in na podlagi začetne mase lesa izračunali delež netopnega ostanka po naslednji formuli (1):

$$\%_{\text{ost}} = \frac{m_{\text{ost}}}{m_z} \times 100 \quad \dots (1)$$

$\%_{\text{ost}}$ – delež netopnega ostanka lesa (%)

m_{ost} – masa netopnega ostanka lesa (g)

m_z – začetna masa lesa (g)

Za vsako vrednost smo opravili 3 ponovitve.

3.2.2.2 Ugotavljanje hidroksilnega (OH) števila

OH število smo določali po prilagojeni metodi določanja OH števil v tlačnih posodah z imidazolom in ftalanhidridom (ASTM D4274-05). Najprej smo pripravili reagent, ki je bil sestavljen iz 720 mL 1,4-dioksana, 80 mL piridina, 120 g ftalanhidrida in 18 g imidazola. Vse sestavine smo mešali toliko časa, da sta se ftalanhidrid in imidazol raztopila ter pustili

stati čez noč v temnem prostoru. OH število smo nato določili tako, da smo v dve čisti in suhi tlačni posodi zatehtali približno 0,5 g vzorca UL, zraven pa smo pripravili še eno posodo za slepi vzorec oziroma posodo brez vzorca. V vsako izmed teh treh posod smo z bireto dodali 25 mL reagenta in 20 mL piridina, posode dobro zaprli in mešali dokler se UL ni popolnoma raztopil v reagentu. Nato smo posode vstavili v mrežice in jih dali v oljno kopel, v kateri smo vzdrževali temperaturo 100 ± 2 °C. Nivo olja v kopeli je bil tak, da je ravno prekrival tekočino v posodah. Čas segrevanja je bil 40 minut. Po tem času smo posode vzeli iz kopeli in jih ohladili. Nato smo previdno odstranili mrežice in posode odprli. V vsako posodo smo dodali 50 mL mešanice dioksan:voda (4:1) in 12,5 mL destilirane vode ter premešali. Dodali smo nekaj kapljic indikatorja fenolftaleina v piridinu in titrirali z 0,5 M NaOH do preskoka barve v rožnato, ki se je obdržala od 20 do 30 s. Hkrati smo s pH metrom spremljali pH vrednost in zabeležili vrednost pri preskoku barve. Vzorca smo nato titrirali do te pH vrednosti. Po končani titraciji smo odčitali volumen porabljenega NaOH in izračunali OH število po naslednji formuli (2):

$$OH = \frac{(B - A) \times 56,1 \times M}{m} \quad \dots (2)$$

OH - hidroksilno število (mg KOH/g)

B - volumen porabljenega NaOH (mL) za slepi vzorec

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

M – molarost NaOH (mol/L)

m - masa vzorca UL (g)

3.2.2.3 Ugotavljanje viskoznosti

Viskoznost smo izmerili z rotacijskim viskozimetrom VISCO STAR plus, proizvajalca Fungilab s.a.. Vzorec UL smo vlili v 400 mL stekleno čašo, ki smo jo vstavili pod viskozimeter tako, da je nivo vzorca segal do oznake na vretenu. Viskozimeter smo nato vključili in meritev odčitali, ko se je vrednost viskoznosti ustalila. Za vse vzorce UL smo viskoznost izmerili pri sobni temperaturi, uporabili smo vreteno R6. Za vsako meritev smo opravili 3 ponovitve.

3.2.2.4 Ugotavljanje pH vrednosti

pH vrednost vzorcev UL smo izmerili pri sobni temperaturi s pH metrom S20 Seven Easy proizvajalca Mettler Toledo. Vzorec UL smo vlili v 400 mL stekleno čašo in vanjo vstavili pH elektrodo. Počakali smo, da se je vrednost ustalila in takrat odčitali pH vrednost vzorca. Za vsako meritev smo opravili 3 ponovitve. Pred vsako ponovitvijo smo pH elektrodo temeljito očistili in kalibrirali.

3.2.3 Ugotavljanje lastnosti lepilnih mešanic

3.2.3.1 Ugotavljanje pH vrednosti

pH vrednost lepilnih mešanic smo določili kot je opisano v poglavju 3.2.2.4.

3.2.3.2 Ugotavljanje časa želiranja

Vzorec MF oziroma MUF lepilne smole in mešanice obeh lepilnih smol z UL ter ustrezne količine utrjevalca (AF oziroma AS) smo dali v epruveto in segrevali v silikonski kopeli pri temperaturi 100 °C. Delež utrjevalca pri ugotavljanju vpliva deleža utekočinjenega lesa in temperature je bil 0,3 %. Ob konstantnem mešanju s stekleno palčko smo čas želiranja oziroma reaktivnost lepilne mešanice določili kot čas od začetka segrevanja do nastanka gela. Za vsako meritev smo opravili 3 ponovitve.

Ugotavljali smo vpliv naslednjih parametrov na čas želiranja lepilne mešanice: delež UL, vrsta lepilne smole, vrsta utrjevalca, delež utrjevalca in temperatura segrevanja. Ko smo ugotavljali vpliv deleža UL je bil delež UL v lepilni mešanici 10 %, 20 %, 30 %, 40 % in 50 %. Ko smo ugotavljali vpliv deleža utrjevalca v lepilni mešanici so bili deleži utrjevalca 0,1 %, 0,2 %, 0,3 %, 0,4 %, 0,5 %, 0,6 %, 0,8 %, 1,0 % in 1,2 % (glede na maso tekoče lepilne mešanice). Ko smo ugotavljali vpliv temperature na čas želiranja so bile temperature segrevanja: 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C, 160 °C, 170 °C in 180 °C.

3.2.3.3 Proučevanje lastnosti lepilnih mešanic z DSC

Z DSC meritvami smo za različne lepilne mešanice ugotavljali temperaturo utrjevanja (T_{utr}) in entalpijo (ΔH). T_{utr} nam pove temperaturo, ki je potrebna, da pride do utrditve lepilne smole, medtem ko nam ΔH pove količino energije, ki se pri tem sprosti oziroma posledično stopnjo zamreženja (Wu in Lee, 2011).

Vzorci smo proučevali z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom – HP DSC 1 (Mettler Toledo) pod visokim tlakom (Slika 13). Pogoji analize, ki smo jih pri tem uporabili so bili naslednji:

- masa vzorca: 5,0-5,5 mg
- temperatura: 25-200 °C za lepilne mešanice brez UL
25-400 °C za lepilne mešanice z dodanim UL
- tlak: 5 MPa
- hitrost segrevanja: 10 °C/min
- atmosfera: N₂



Slika 13: DSC kalorimeter (Foto: Nataša Čuk)

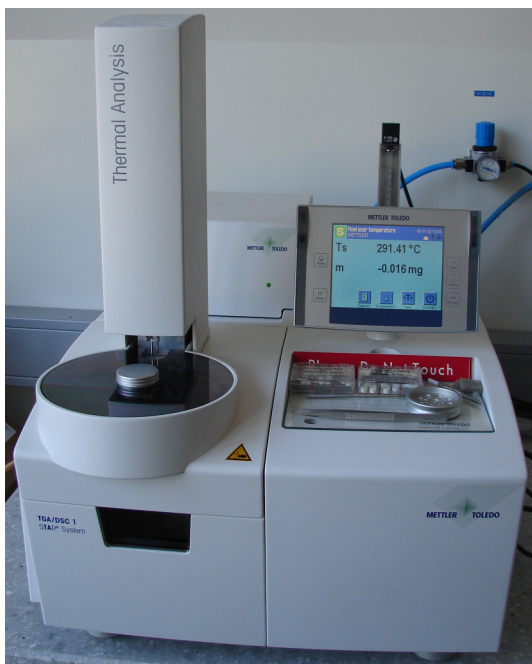
Figure 13: DSC calorimeter (Photo: Nataša Čuk)

3.2.3.4 Proučevanje lastnosti lepilnih mešanic s TGA

S TGA analizo smo določili termično stabilnost utrjenih lepilnih mešanic. Ugotavljali smo temperaturo pri kateri je prišlo do termične razgradnje in izgubo mase v odvisnosti od temperature.

Vzorci smo proučevali s TGA/DSC 1 (Mettler Toledo) (Slika 14). Pogoji analize, ki smo jih pri tem uporabili so bili naslednji:

- masa vzorca: pribl. 10 mg
- temperatura: 25-800 °C
- hitrost segrevanja: 10 °C/min
- atmosfera: N₂
- prepihanje: 50 mL/min



Slika 14: TGA/DSC 1 analizator (Foto: Nataša Čuk)

Figure 14: TGA/DSC 1 analyser (Photo: Nataša Čuk)

3.2.3.5 Proučevanje lastnosti lepilnih mešanic s FTIR spektroskopijo

S FTIR spektroskopijo smo ugotavljali razlike v prisotnosti funkcionalnih skupin v različnih vzorcih utrjenih lepilnih mešanic.

Vzorke smo proučevali s spektrometrom Spectrum One (Perkin Elmer) (slika 15) v območju od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . Meritve so potekale v ATR (Attenuated Total Reflectance) tehniki na kristalu iz diamanta.



Slika 15: FTIR spektrometer (Foto: Nataša Čuk)

Figure 15: FTIR spectrometer (Photo: Nataša Čuk)

3.2.4 Izdelava ivernih plošč

3.2.4.1 Ugotavljanje pH vrednosti iverja

pH vrednost iverja smo določili ločeno za iverje za zunanji sloj in za iverje za srednji sloj. Iverje smo najprej posušili pri temperaturi 105 °C do absolutno suhega stanja. 25 g posušenega iverja smo zatehtali v 800 mL čašo, dodali 300 mL destilirane vode in ekstrahirali 24 ur. Po končani ekstrakciji smo vse skupaj prefiltrirali in iverje dodatno 4-krat izprali s 175 mL destilirane vode. Filtrat in izpirke smo zlili skupaj in razredčili z destilirano vodo do volumna 1000 mL (Subramanian in sod., 1983). S pH metrom smo izmerili pH vrednost. Za vsako meritev smo naredili 3 ponovitve.

3.2.4.2 Izdelava iverne plošče

Izdelali smo trislojne iverne plošče. Delež lepila v zunanjem sloju je bil 10,5 % in v srednjem sloju 6,5 % (glede na maso suhega iverja). Delež lepila je bil takšen kot se uporablja v industriji za določene pogoje stiskanja in uporabo ivernih plošč. Izbrani delež lepila je služil kot osnova za zatehte iverja in delov lepilne mešanice. Utrjevalec smo dodali le v lepilno mešanico za srednji sloj, delež utrjevalca pa je znašal 3 % (glede na delež suhe snovi lepilne smole). Osnovni podatki za izdelavo ivernih plošč so prikazani v preglednicah 7 in 8.

Preglednica 7: Osnovni podatki izdelave ivernih plošč

Table 7: Basic information about particleboard production

Dolžina:	500 mm
Širina:	500 mm
Debelina:	16 mm
Gostota _{H=0%} :	0,600 g/cm ³
Masa:	2400 g

Preglednica 8: Podatki o plošči glede na zunanji (ZS) in srednji (SS) sloj

Table 8: Information about particleboards according to surface (SL) and core (CL) layer

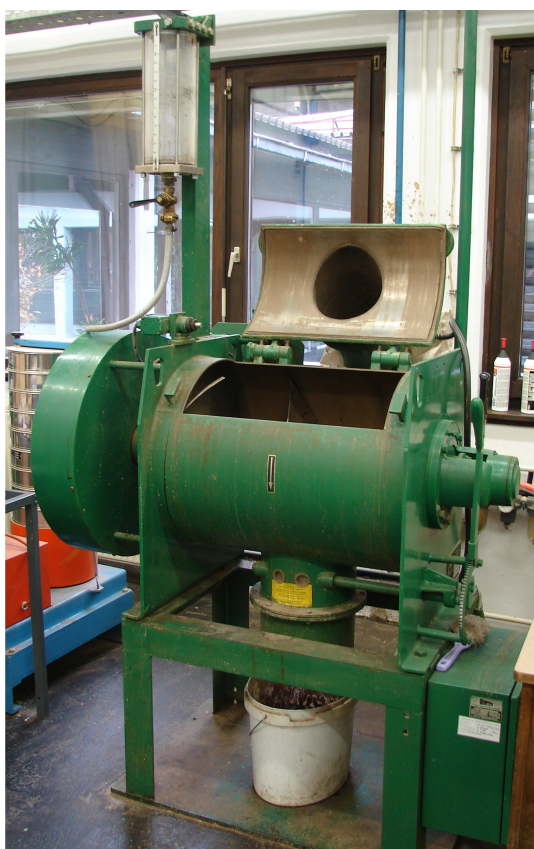
	ZS	SS
Delež iverja v plošči	40 %	60 %
Masa iverja	960 g	1440 g
Delež lepila	10,5 %	6,5 %
Utrjevalec	ne	da
pH iverja	5,5	5,8
Vlažnost oblepljenega iverja	11 %	8 %

Iverje lesa smreke (*Picea abies* (L.) Karst.) (75 %) in bukve (*Fagus sylvatica* L.) (25 %) smo najprej posušili na vlažnost približno 4 % in ga nato oblepili v stroju za oblepljanje (slika 16). Iverje smo oblepili ločeno za zunanji in srednji sloj. Ko je bilo iverje oblepljeno, smo ga ročno natresli in s pomočjo lesenega kalupa izdelali iverno pogačo, ki smo jo prenesli v stiskalnico (slika 17). Standardno stiskanje plošč je potekalo pri tlaku 3 N/mm^2 , temperaturi $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in času 3 minute, pri čemer je bilo odpiranje stiskalnice postopno kot je prikazano v preglednici 9. Po končanem stiskanju smo izdelane iverne plošče kondicionirali 4-5 dni v standardni klimi ($T = 20 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi = 65 \pm 5 \text{ } \%$).

Preglednica 9: Tlak stiskanja

Table 9: Pressing pressure

Čas	Delovni tlak
2,5 min	90 bar
15 s	60 bar
10 s	30 bar
5 s	15 bar



Slika 16: Stroj za oblepljanje (Foto: Nataša Čuk)

Figure 16: Gluing machine (Photo: Nataša Čuk)

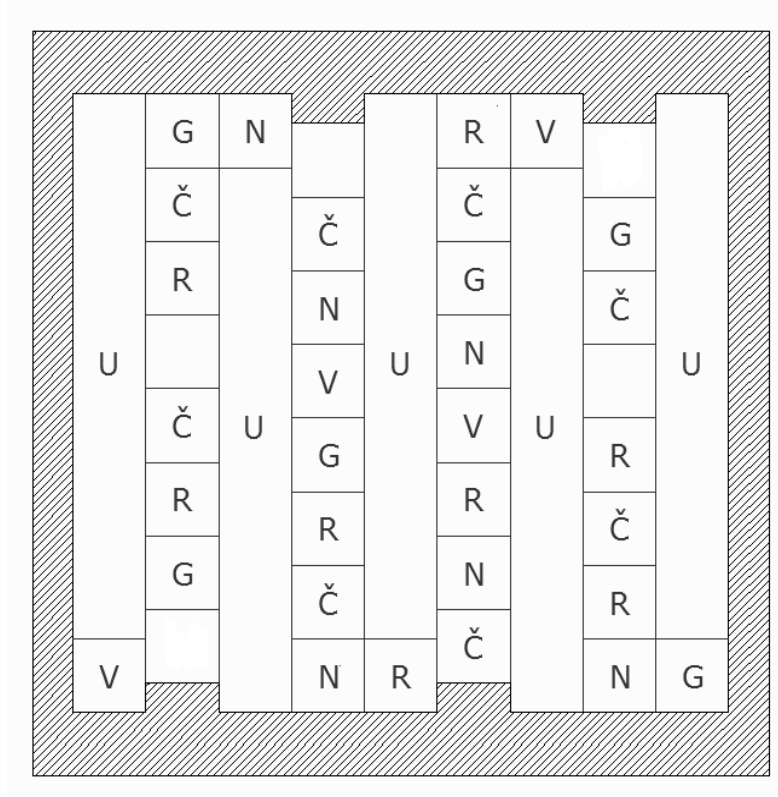


Slika 17: Stiskalnica ivernih plošč (Foto: Nataša Čuk)

Figure 17: Particleboard press (Photo: Nataša Čuk)

3.2.5 Ugotavljanje lastnosti ivernih plošč

Po kondicioniranju smo iverne plošče razrezali kot prikazuje spodnja slika (slika 18):



Slika 18: Načrt razreza ivernih plošč

Figure 18: Particleboard cutting scheme

Legenda:

Č – vzorci za ugotavljanje čvrstosti površine iverne plošče (8)

G – vzorci za ugotavljanje gostote iverne plošče (6)

N – vzorci za ugotavljanje debelinskega nabreka iverne plošče (6)

R – vzorci za ugotavljanje razslojne trdnosti iverne plošče (8)

U – vzorci za ugotavljanje upogibne trdnosti in modula elastičnosti iverne plošče (5)

V – vzorci za ugotavljanje vsebnosti vlage iverne plošče (4)

3.2.5.1 Ugotavljanje gostote (EN 323)

Za ugotavljanje gostote iverne plošče smo uporabili vzorce dimenzij 50 mm x 50 mm. S kljunastom merilom smo na 0,01 mm natančno izmerili širino in dolžino vzorca, z mikrometrom pa smo izmerili debelino vzorca na 0,01 mm natančno. Vzorce smo stehali na 0,01 g natančno in izračunali gostoto (ρ) po sledeči enačbi (3):

$$\rho = \frac{m}{b_1 \times b_2 \times t} \times 10^6 \quad \dots (3)$$

m – masa vzorca (g)

b_1 – širina vzorca (mm)

b_2 – dolžina vzorca (mm)

t – debelina vzorca (mm)

Končna vrednost je bila povprečje šestih meritev in je bila podana v g/cm^3 .

3.2.5.2 Ugotavljanje vsebnosti vlage (EN 322)

Za ugotavljanje vsebnosti vlage iverne plošče smo uporabili vzorce dimenzij 50 mm x 50 mm. Stehtali smo jih na 0,01 g natančno in jih dali sušiti. Sušili smo jih pri temperaturi 103 ± 2 °C do konstantne mase, nato smo jih prenesli v eksikator. Ko so se ohladili smo jih ponovno stehali na 0,01 g natančno ter izračunali vsebnost vlage (H) po naslednji enačbi (4):

$$H = \frac{m_H - m_0}{m_0} \times 100 \quad \dots (4)$$

m_H – začetna masa vzorca (g)

m_0 – masa vzorca po sušenju (g)

Končna vrednost je bila povprečje štirih meritev in je bila podana v %.

3.2.5.3 Ugotavljanje upogibne trdnosti in elastičnega modula (EN 310)

Upogibno trdnost in modul elastičnosti smo ugotavljali s trgalnim strojem Zwick Roell Z100. Posameznemu vzorcu velikosti 370 mm x 50 mm x 16 mm, smo na 0,01 mm natančno izmerili širino in debelino ter ga vstavili v trgalni stroj. Obremenitev je potekala v sredini vzorca, ki je bil podprt v dveh točkah (slika 19). Oporiščna razdalja med obema točkama je bila 320 mm. Upogibno trdnost (f_m) in modul elastičnosti (E_m) smo izračunali po sledečih enačbah (5, 6):

- upogibna trdnost

$$f_m = \frac{3 \times F_{\max} \times l_1}{2 \times b \times t^2} \times 100 \quad \dots (5)$$

$F_{\max}$ – sila loma (N)

l_1 – razdalja med obema podporama (mm)

b – širina vzorca (mm)

t – debelina vzorca (mm)

- modul elastičnosti

$$E_m = \frac{l_1^3 \times (F_2 - F_1)}{4 \times b \times t^3 \times (a_2 - a_1)} \quad \dots (6)$$

l_1 – razdalja med obema podporama (mm)

b – širina vzorca (mm)

t – debelina vzorca (mm)

F_2 – 40 % maksimalne sile (N)

F_1 – 10 % maksimalne sile (N)

a_2 – uklon pri 10 % maksimalne sile (mm)

a_1 – uklon pri 40 % maksimalne sile (mm)

Končni vrednosti, tako za upogibno trdnost kot tudi za modul elastičnosti, sta bili povprečje petih meritev in sta bili podani v N/mm^2 .



Slika 19: Ugotavljanje upogibne trdnosti in modula elastičnosti (Foto: Nataša Čuk)

Figure 19: Determination of bending strength and modulus of elasticity (Photo: Nataša Čuk)

3.2.5.4 Ugotavljanje razslojne trdnosti (EN 319)

Razslojno trdnost, ki nam pove kakšna je kakovost zlepljenosti srednjega sloja iverne plošče, smo ugotavljali s trgalnim strojem Zwick Roell Z100 (slika 20).



Slika 20: Ugotavljanje razslojne trdnosti (Foto: Nataša Čuk)

Figure 20: Determination of internal bond strength (Photo: Nataša Čuk)

Uporabili smo vzorce dimenzij 50 mm x 50 mm. Posameznemu vzorcu smo najprej na 0,01 mm natančno izmerili dolžino in širino ter ga vstavili v trgalni stroj. Razslojno trdnosti (f_t) smo izračunali po naslednji enačbi (7):

$$f_t = \frac{F_{\max}}{a \times b} \quad \dots (7)$$

$F_{\max}$ – sila loma (N)
 a – dolžina vzorca (mm)
 b – širina vzorca (mm)

Končna vrednost je bila povprečje osmih meritev in je bila podana v N/mm^2 .

3.2.5.5 Ugotavljanje čvrstosti površine (EN 311)

Čvrstost površine, ki nam pove kakšna je kakovost zlepljenosti zunanje sloja iverne plošče, smo ugotavljali s trgalnim strojem Zwick Roell Z100 (slika 21).

Uporabili smo vzorce dimenzij 50 mm x 50 mm. Vzorec smo vstavili v trgalni stroj in čvrstost površine (SS) izračunali po naslednji enačbi (8):

$$SS = \frac{F_{\max}}{A} \quad \dots (8)$$

$F_{\max}$ – sila loma (N)
 A – površina loma (1000 mm^2)

Končna vrednost je bila povprečje osmih meritev in je bila podana v N/mm^2 .



Slika 21: Ugotavljanje čvrstosti površine (Foto: Nataša Čuk)

Figure 21: Determination of surface soundness (Photo: Nataša Čuk)

3.2.5.6 Ugotavljanje debelinskega nabreka (EN 317)

Debelinski nabrek nam pove kakšna je dimenzijska stabilnost iverne plošče, predvsem po debelini plošče, pri izpostavitvi delovanju vlage. Iz vrednosti debelinskega nabreka lahko posledično sklepamo na kakovost lepilnih vezi. Za ugotavljanje debelinskega nabreka iverne plošče smo uporabili vzorce dimenzij 50 mm x 50 mm. Vzorcem smo na 0,01 mm natančno izmerili debelino in jih za 24 ur potopili v vodo s temperaturo 20 ± 1 °C (slika 22).



Slika 22: Kad za potapljanje (Foto: Nataša Čuk)

Figure 22: Water bath for thickness swelling determination (Photo: Nataša Čuk)

Po 24. urah smo vzorce vzeli iz vode, ponovno izmerili debelino in izračunali debelinski nabrek (G_t) po sledeči formuli (9):

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100 \quad \dots (9)$$

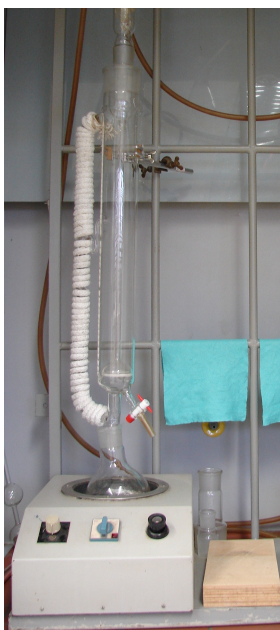
t_1 – debelina vzorca pred potopitvijo v vodo (mm)

t_2 – debelina vzorca po potopitvi v vodo (mm)

Končna vrednost je bila povprečje šestih meritev in je bila podana v %.

3.2.5.7 Ugotavljanje vsebnosti prostega formaldehida (EN 120)

Vsebnost prostega formaldehida smo ugotavljali s perforator metodo, ki temelji na tako imenovani tekočinsko-tekočinski ekstrakciji prostega formaldehida v toluenu. V 1000 mL okroglo bučko smo dali preizkušance dimenzij 25 mm x 25 mm z maso do približno 110 g, ki smo jim predhodno določili vsebnost vlage. Preizkušance smo prelili s 600 mL toluena, sestavili aparaturo in začeli segrevati. Med segrevanjem toluen iz preizkušancev ekstrahira formaldehid, ta potuje do povratnega hladilnika, kjer se kondenzira in kaplja v srednji del ekstraktorja (slika 23).



Slika 23: Določanje vsebnosti prostega formaldehida (Foto: Nataša Čuk)

Figure 23: Determination of free formaldehyde content (Photo: Nataša Čuk)

Formaldehid prehaja iz toluena v vodo skozi sintrano ploščico, katere funkcija je, da raztopino formaldehida v toluenu čimbolj razprši in s tem omogoči prehod formaldehida v destilirano vodo. Ponavljajočo se ekstrakcijo smo vzdrževali 2 uri. Po končani ekstrakciji smo vodo iz ekstraktorja prelili v bučko in ohladili na sobno temperaturo. Nato smo prilili destilirano vodo do volumna 2000 mL (vodna raztopina formaldehida). Prosti formaldehid smo kvantitativno ugotavljali spektrofotometrično in sicer na Jenway 6400 UV/VIS spektrofotometru pri valovni dolžini 412 nm. 10 mL vodne raztopine formaldehida smo dodali 10 mL amonijevega acetata in 10 mL acetilacetona, ter za 15 min postavili v sušilnik s temperaturo 40 °C. Pri tem je potekla reakcija vodne raztopine formaldehida z amonijevimi ioni v prisotnosti acetilacetona, pri čemer je nastal diacetildihidrolutidin, ki ima absorpcijski maksimum pri valovni dolžini 412 nm. Po končani reakciji smo vzorce ohladili (vsaj 1 uro) in s spektrofotometrom določili absorpcijo ekstrahirane raztopine (Gornik Bučar in Medved, 2000). Perforator vrednost vsebnosti prostega formaldehida (P_v) smo izračunali po naslednji enačbi (10):

$$P_v = \frac{(A_s - A_B) \times f \times (100 + H) \times V}{m_H} \quad \dots (10)$$

A_s – absorpcija ekstrahirane raztopine (mg/mL)

A_B – absorpcija slepega preizkusa (brez vzorcev) (mg/mL)

f – naklon standardne krivulje (mg/mL)

H – vlažnost vzorca (%)

V – volumen tekočine (2000 mL)

m_H – masa vzorca (g)

Ker na vrednost vsebnosti prostega formaldehida (F) močno vpliva vlažnost vzorca, je potrebno perforator vrednost, ki jo dobimo (P_v), preračunati na vrednost, če ima plošča 6,5 % vsebnost vlage. Izračunamo faktor $F_{6,5}$ po enačbi (11), s katerim pomnožimo dobljeno perforator vrednost vsebnosti prostega formaldehida (12):

$$F_{6,5} = (-0,133 \times H) + 1,86 \quad \dots (11)$$

H – vlažnost vzorca (%)

$$F = P_v \times F_{6,5} \quad \dots (12)$$

Končna vrednost je bila povprečje dveh meritev in je bila podana v mg/100g suhe plošče.

3.2.5.8 Proučevanje lastnosti ivernih plošč s TGA

S TGA analizo smo določili termično stabilnost vzorcev ivernih plošč. Ugotavljali smo temperaturo pri kateri pride do termične razgradnje in izgubo mase v odvisnosti od temperature.

Vzorci ivernih plošč smo proučevali pod pogoji opisanimi v poglavju 3.2.3.4.

3.2.5.9 Proučevanje lastnosti ivernih plošč s FTIR spektroskopijo

S FTIR spektroskopijo smo ugotavljali razlike v prisotnosti funkcionalnih skupin v različnih vzorcih ivernih plošč.

Lastnosti vzorcev ivernih plošč smo ugotavljali pod pogoji opisanimi v poglavju 3.2.3.5.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 UTEKOČINJEN LES

UL smo sintetizirali po različnih formulacijah, odvisno od sestave reagenta za utekočinjanje (glicerol/DEG), ki smo ga uporabili, ter razmerja med lesom in reagentom, ki smo ga spremenili iz 1:3 na 1:2 ter s tem povečali delež lesa v končnem produktu. Lastnosti UL, sintetiziranega po različnih formulacijah, so prikazane v preglednici 10. Pri formulacijah 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 0/100 je bilo razmerje med lesom in reagentom 1:3, pri razmerju med lesom in reagentom 1:2 pa je bil reagent sestavljen iz 80 % glicerola in 20 % DEG.

Preglednica 10: Lastnosti utekočinjenega lesa različnih formulacij sinteze

Table 10: The properties of liquefied wood of different synthesis formulations

Formulacija UL	Delež netopnega ostanka lesa (%)	OH število (mgKOH/g)	Viskoznost (Pa.s)	pH vrednost
100/0	17,0	1114	88,7	0,55
90/10	22,7	1096	63,2	0,42
80/20	24,4	1077	29,7	0,53
70/30	22,5	974	10,6	0,82
60/40	20,0	957	7,5	0,64
50/50	20,6	921	5,6	0,75
0/100	33,9	742	2,7	0,52
1:2	24,6	848	60,2	0,68

Rezultati so pokazali, da je vrsta oziroma sestava reagenta za utekočinjanje vplivala na delež netopnega ostanka lesa v končnem produktu oziroma na izkoristek utekočinjanja. Najnižji delež netopnega ostanka lesa smo dosegli, ko smo kot reagent uporabili samo glicerol (100/0), najvišji delež netopnega ostanka lesa pa smo dosegli, ko smo kot reagent uporabili samo DEG (0/100). Pri različnih kombinacijah glicerola in DEG kot reagenta smo dosegli delež netopnega ostanka lesa med 20,0 % in 24,4 %. Do podobnih ugotovitev sta prišla tudi Hassan in Shukry (2008), ki sta različne vrste biomase utekočinjala s PEG400 ter kombinacijo PEG400 in glicerola. Pri določanju netopnega ostanka sta ugotovila, da se je le-ta zmanjšal, ko je bil PEG400 dodan glicerol. Kot razlog za manjši delež netopnega ostanka pri dodatku glicerola sta navedla predpostavko, da glicerol zavira reakcijo rekondenzacije oziroma ponovne polimerizacije že razgrajenih komponent biomase, do katere lahko prihaja med utekočinjanjem. Delež netopnega ostanka lesa pri razmerju 1:2, kjer je bila kot reagent uporabljena kombinacija glicerola in DEG v razmerju 80:20, je znašal 24,6 % in je bil v primerjavi z razmerjem 1:3 (formulacija 80/20), kjer je delež netopnega ostanka znašal 24,4 %, praktično enak. Razmerje med lesom in reagentom tako ni imelo vpliva na delež netopnega ostanka lesa oziroma na izkoristek utekočinjanja.

Sestava uporabljenega reagenta za utekočinjanje je imela vpliv na hidroksilno (OH) število končnega produkta in sicer se je z zmanjševanjem deleža glicerola v reagentu OH število UL znižalo. Kljub temu, da se sicer OH število med utekočinjanjem znižuje zaradi reakcije med reagentom in komponentami lesa, sklepamo, da v končnem produktu še vedno ostane določen delež nezreagiranega reagenta oziroma glikolov. Podobno so na podlagi FTIR spektrov utekočinjenih koruznih storžev sklepali tudi Wang in sod. (2009). Da ostane določen delež glikolov nezreagiran lahko sklepamo iz primerjave formulacij UL z različnim razmerjem les:glikoli, v našem primeru med 1:2 in 1:3, kjer je bil delež netopnega ostanka lesa skoraj enak, kar pomeni, da se je utekočinila približno enaka količina lesa, medtem ko je bilo OH število v primeru razmerja 1:3 bistveno višje kot pri razmerju 1:2. Če je v reakcijski zmesi delež glikolov večji, to posledično pomeni, da bo tudi OH število končnega produkta višje. In glede na to, da je teoretično izračunano OH število samega glicerola 1827 mgKOH/g in je bistveno višje od teoretično izračunanega OH števila DEG, ki znaša 1057 mgKOH/g, to posledično pomeni, da se z zmanjšanjem deleža glicerola v reagentu zniža tudi OH število produkta. Do podobnih ugotovitev so prišli tudi Kurimoto in sod. (1999), ki so les utekočinjali tako, da so kot reagent uporabili PEG400 in kombinacijo PEG400 in glicerola, kjer je bil delež glicerola 10 %. Višje OH število so ugotovili pri UL, kjer je bil reagentu dodan glicerol. Tudi Wang in sod. (2009) so ugotovili, da se je z večjo količino glicerola v reakcijski zmesi OH število končnega produkta zvišalo. Če primerjamo UL, kjer je bilo razmerje les:glikoli 1:2 in kjer je bilo razmerje 1:3 (formulacija 80/20) vidimo, da je pri razmerju 1:2 oziroma pri večji količini lesa v reakcijski zmesi OH število nižje, namreč pri razmerju 1:2 je bilo OH število 848 mgKOH/g, pri razmerju 1:3 pa 1077 mgKOH/g. Formulacija z razmerjem 1:2 vsebuje pri isti količini lesa manj glikolov in je posledično zato OH število nižje. Tudi Hu in sod. (2012) so pri povečanju deleža sojine slame v reakcijski zmesi oziroma povišanju razmerja med sojino slamo in glicerolom ugotovili, da se je OH število znižalo.

Sestava reagenta je imela največji vpliv na viskoznost končnega produkta. Viskoznost je bila največja pri UL, kjer smo kot reagent uporabili samo glicerol in najmanjša pri UL, kjer smo kot reagent uporabili samo DEG. Predvidevamo, da je to posledica tega, da ima glicerol že sam po sebi v primerjavi z DEG večjo viskoznost. Zmanjšanje viskoznosti je bilo največje pri zmanjšanju deleža glicerola v reagentu iz 100 % na 70 % glicerola, medtem ko je nadaljnje zmanjšanje deleža glicerola in uporaba samo DEG manj vplivala na zmanjšanje viskoznosti. Razmerje med lesom in reagentom je imelo velik vpliv na viskoznost, namreč pri razmerju med lesom in glikoli 1:2 je viskoznost znašala 60,2 Pa·s in je bila v primerjavi z razmerjem 1:3 (29,7 Pa·s) približno enkrat večja. Pri višjem razmerju med lesom in glikoli je delež lesa v produktu večji oziroma je pri isti količini lesa pri višjem razmerju v produktu manj glikolov, kar posledično pomeni večjo viskoznost. Vpliv razmerja med materialom, ki ga želimo utekočiniti in reagentom na viskoznost končnega produkta so ugotavljali Wang in sod. (2009). Ugotovili so, da je bila viskoznost pri višjem razmerju med glicerolom in storži večja. Tudi Hu in sod. (2012) so pri večjem deležu sojine slame oziroma višjem razmerju med sojino slamo in glicerolom v reakcijski zmesi dobili produkt večje viskoznosti.

Čeprav je sestava reagenta vplivala na delež netopnega ostanka lesa, na OH število in na viskoznost končnega produkta, bistvenega vpliva na pH vrednost ni imela. pH vrednosti UL vseh formulacij sinteze so bile namreč nižje od 1, pri čemer je bila najnižja izmerjena

pH vrednost 0,42 in najvišja 0,82. Nizko pH vrednost UL sta ugotovila tudi Ugovšek in Šernek (2011).

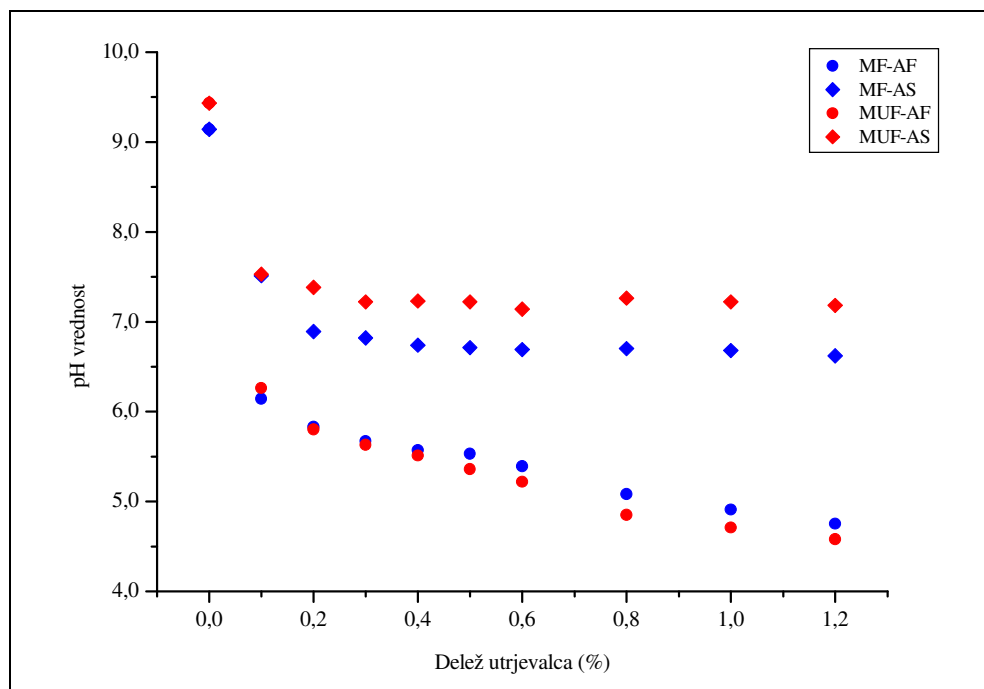
Kot najbolj optimalno, smo izbrali formulacijo 80/20 (glicerol/DEG) s 24,4 % deležem netopnega ostanka lesa, OH številom 1077 mgKOH/g, viskoznostjo 29,7 Pa·s in pH vrednostjo 0,53. Pri izbiri optimalne formulacije smo upoštevali predvsem delež glicerola v reagentu za utekočinjanje in viskoznost UL. Želeli smo, da je delež glicerola zaradi možnosti uporabe glicerola, ki nastane kot stranski produkt pri proizvodnji biodiesla, čim večji, ter da je viskoznost UL primerno nizka, saj mora v kombinaciji s komercialnim lepilom zagotavljati enostavno uporabo in nanos ter enakomerno razporeditev lepila po iverih (Maloney, 1977). Izbrano formulacijo UL smo nadalje uporabili pri določanju različnih lastnosti lepilnih mešanic ter za izdelavo ivernih plošč, kjer je UL nadomestil del komercialnega lepila. Za izdelavo ivernih plošč smo preiskusili tudi UL ostalih formulacij sinteze.

4.2 LASTNOSTI LEPILNIH MEŠANIC

4.2.1 pH vrednost različnih lepilnih mešanic

4.2.1.1 Odvisnost pH vrednosti lepilnih mešanic od vrste in deleža utrjevalca

Rezultati določanja pH vrednosti različnih lepilnih mešanic v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca pri MF in MUF lepilni smoli so prikazani na sliki 24.



Slika 24: Odvisnost pH vrednosti od vrste in deleža utrjevalca pri MF in MUF lepilni smoli

Figure 24: pH value depending on the type and the amount of the hardener for MF and MUF adhesive resins

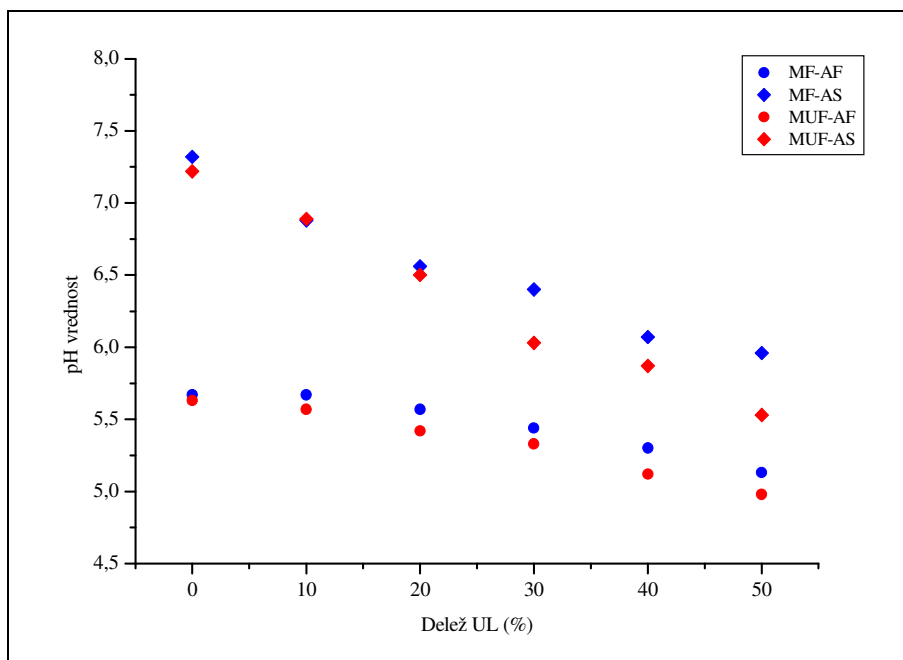
Kot je razvidno iz slike so bile pH vrednosti lepilne mešanice nižje, ko smo kot utrjevalec uporabili AF in sicer v povprečju za 1,4 pri MF lepilni smoli in 1,9 pri MUF lepilni smoli. Izmerjena začetna pH vrednost MF lepilne smole brez utrjevalca je bila 9,14, pH vrednost MUF lepilne smole brez utrjevalca pa 9,43. Največje znižanje pH vrednosti, pri obeh lepilnih smolah in pri obeh utrjevalcih, je bilo ugotovljeno, ko smo dodali 0,1 % utrjevalca, medtem ko so nadaljnji dodatki utrjevalca imeli manjši vpliv na znižanje pH vrednosti. Podoben trend so ugotovili Xing in sod. (2007) pri ugotavljanju vpliva dodane količine amonijevega klorida (NH_4Cl) UF lepilni smoli. Pri večanju deleža dodanega utrjevalca se je pH vrednost UF lepilne smole v začetku (pri nižjih deležih do 0,2 %) močno znižala, pri večjih deležih pa količina utrjevalca ni več bistveno vplivala na znižanje pH vrednosti. To so razložili z dejstvom, da ko utrjevalec dodamo lepilni smoli, ta reagira s prostim formaldehidom v smoli, pri čemer se tvori pripadajoča kislina (v našem primeru pri AF nastane mravljična kislina, pri AS pa žveplova(VI) kislina), kar povzroči znižanje pH vrednosti. Pri nadaljnjem dodajanju utrjevalca, nad določeno točko, ni več na razpolago prostega formaldehida, ki bi reagiral z utrjevalcem, zato ne pride do tvorbe kisline ter s tem do znižanja pH vrednosti. Vpliv utrjevalca je tako večji pri nižjih deležih in postane omejen z nadaljnjim dodajanjem. Opazili smo, da je bila pH vrednost po dodatku utrjevalca AS pri obeh lepilnih smolah ne glede na količino utrjevalca približno konstantna, medtem ko se je pH vrednost obeh lepilnih smol z dodajanjem AF počasi znižala.

Če primerjamo obe lepilni smoli ugotovimo, da so razlike v pH vrednosti med obema lepilnima smolama pri dodatku AF utrjevalca zelo majhne, medtem ko so pH vrednosti pri uporabi AS kot utrjevalca nižje pri MF lepilni smoli v povprečju za 0,5. Razlika v pH vrednosti med MF in MUF lepilno smolo pri AS utrjevalcu je približno enaka razliki v pH vrednosti samih lepilnih smol, brez utrjevalca.

4.2.1.2 Odvisnost pH vrednosti lepilnih mešanic od deleža UL

Rezultati ugotavljanja pH vrednosti MF in MUF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici so prikazani na sliki 25. Delež utrjevalca je bil 0,3 %.

Z večanjem deleža UL v lepilni mešanici se je pH vrednost tako MF kot MUF lepilnih mešanic znižala, pri čemer je bila korelacija skoraj linearna. Glede na to, da ima UL zelo nizko pH vrednost (pod 1) je bil takšen rezultat pričakovan. Ko smo kot utrjevalec uporabili AF so bile pH vrednosti bistveno nižje v primerjavi z uporabo AS utrjevalca in sicer v povprečju za okoli 1 pri obeh lepilnih smolah. Razlika v pH vrednosti med lepilno mešanico z dodanim utrjevalcem AF in lepilno mešanico z dodanim utrjevalcem AS pri isti vrsti lepilne smole se je z večanjem deleža UL v lepilni mešanici manjšala. Sklepamo, da UL, zaradi večje količine v primerjavi s količino utrjevalca, pri večjih deležih v lepilni mešanici, prevzame večjo vlogo in ima tako večji vpliv na pH vrednost kot utrjevalec.



Slika 25: Odvisnost pH vrednosti od deleža UL v MF-UL in MUF-UL lepilnih mešanicah

Figure 25: pH value depending on the LW loading in MF-LW and MUF-LW adhesive mixtures

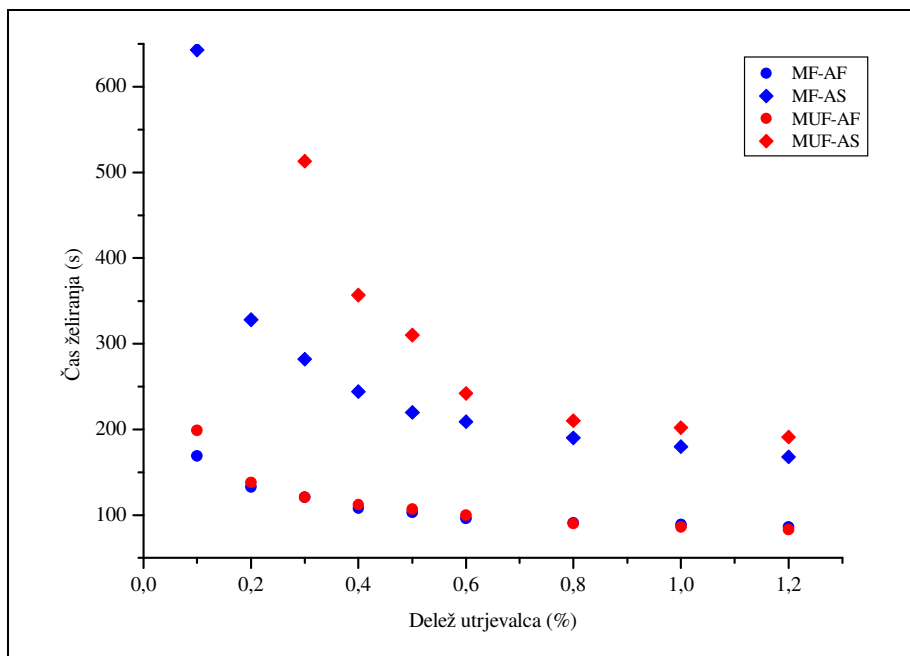
4.2.2 Čas želiranja različnih lepilnih mešanic

4.2.2.1 Odvisnost časa želiranja lepilnih mešanic od vrste in deleža utrjevalca

Rezultati ugotavljanja časa želiranja različnih lepilnih mešanic v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca pri MF in MUF lepilni smoli so prikazani na sliki 26.

Rezultati so pokazali, da je čas želiranja zelo odvisen od vrste uporabljenega utrjevalca. Sicer se je z večanjem deleža obeh utrjevalcev v lepilni mešanici čas želiranja skrajšal, vendar je bil čas želiranja krajši pri dodanem AF v povprečju za 167 s pri MF lepilni smoli in 189 s pri MUF lepilni smoli. Pri dodatku 0,1 % in 0,2 % AS MUF lepilni smoli do utrditve lepilne mešanice ni prišlo vsaj 15 min, zato ti dve točki na grafu nista prikazani. Večje razlike v času želiranja so bile opazne pri nižjih deležih utrjevalca in sicer do 0,3 % pri MF-AF in MUF-AF lepilnih mešanicah, do 0,5 % pri MF-AS lepilni mešanici ter do 0,8 % pri MUF-AS lepilni mešanici, medtem ko vpliv nadaljnjih dodatkov utrjevalca ni bistveno vplival na čas želiranja. Do podobnih ugotovitev so prišli tudi Eom in sod. (2008) za urea-melamin-formaldehidno (UMF) lepilno smolo ter Popović in sod. (2011) in Xing in sod. (2007) za UF lepilno smolo. Slednji so ugotovili, da se je s povečanjem deleža utrjevalca pH vrednost UF lepilne mešanice znižala. Posledično se je skrajšal čas želiranja UF lepilne mešanice, vendar le do določenega deleža dodanega utrjevalca, medtem ko nadaljnji dodatek utrjevalca ni več imel bistvenega vpliva na čas želiranja. Ta pojav so razložili z dejstvom, da ko utrjevalec dodamo lepilni smoli, ta reagira s prostim formaldehidom v smoli, pri čemer se tvori pripadajoča kislina, kar povzroči znižanje pH

vrednosti in posledično skrajšanje časa želiranja. Pri nadaljnjem dodajanju utrjevalca, nad določeno točko, ni več na razpolago prostega formaldehida, ki bi reagiral z utrjevalcem zato ne pride več do nastanka kisline in znižanja pH ter s tem do skrajšanja časa želiranja. Vpliv utrjevalca na čas želiranja je tako večji pri nižjih deležih in postane omejen z nadaljnjim dodajanjem.

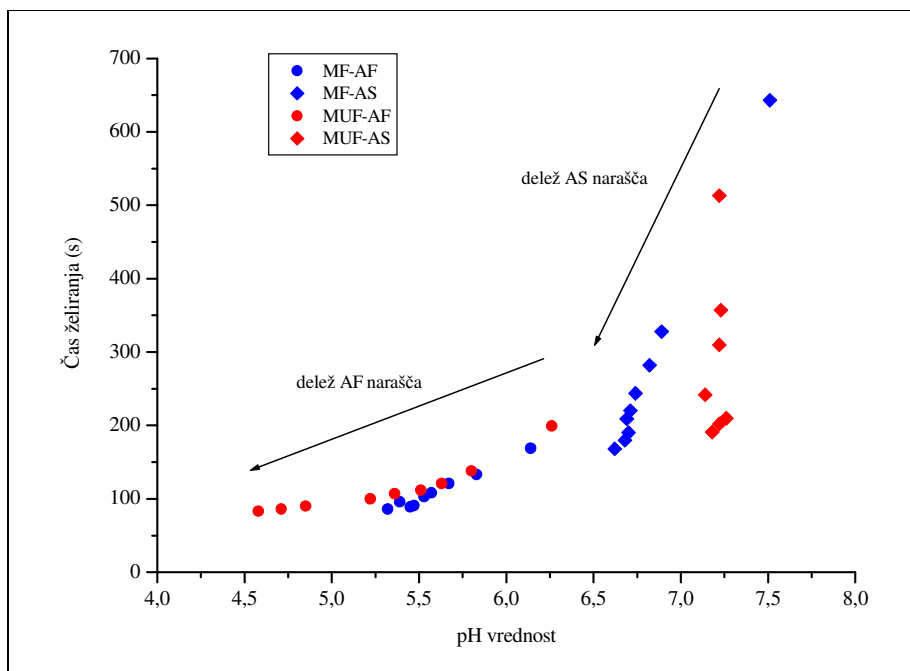


Slika 26: Odvisnost časa želiranja od vrste in deleža utrjevalca pri MF in MUF lepilni smoli

Figure 26: Gel time depending on the type and the amount of the hardener for MF and MUF adhesive resin

Ko smo kot utrjevalec uporabili AF, razlik v času želiranja med MF in MUF lepilno smolo skoraj ni bilo, medtem ko je bil čas želiranja v primeru uporabe AS utrjevalca povprečno za 76 s krajši pri MF lepilni smoli. Razlike med lepilnima smolama so se po dodatku 0,6 % AS sicer močno zmanjšale, vendar smo kljub temu krajši čas želiranja dosegli pri MF lepilni smoli. Takšne ugotovitve lahko povežemo z raziskavo Pizzi in Panamgame (1995), ki sta pri spremljanju utrjevanja MUF lepilne smole ugotovila, da se pri znižanju pH vrednosti, zaradi povečane reaktivnosti melamina, favorizira nastanek melamin-melamin zamreženih struktur in s tem zmanjšuje število nastalih urea-urea in melamin-urea zamreženih struktur. Optimalna pH vrednost za utrjevanje MF smole naj bi bila 6-9, pri znižanju pH vrednosti pa naj bi se njena reaktivnost povečala, medtem ko naj bi bilo pri UF smoli drugače, in sicer naj bi bila optimalna pH vrednost za utrjevanje 4-5, pri višji pH vrednosti pa naj bi bilo utrjevanje počasnejše (No in Kim, 2007). To lahko pomeni, da je pri višji pH vrednosti, ki smo jo dosegli pri uporabi utrjevalca AS, čas želiranja krajši pri čisti MF lepilni smoli, torej brez dodane uree, pri nižji pH vrednosti, ki smo jo dosegli pri uporabi AF utrjevalca pa se v primeru MUF lepilne smole favorizira nastanek melamin-melamin struktur in tako postanejo razlike v času želiranja med MF in MUF lepilno smolo manjše.

Slika 27 prikazuje odvisnost časa želiranja od pH vrednosti lepilne mešanice za obe lepilni smoli (MF in MUF) v kombinaciji z obema utrjevalcema (AF in AS).



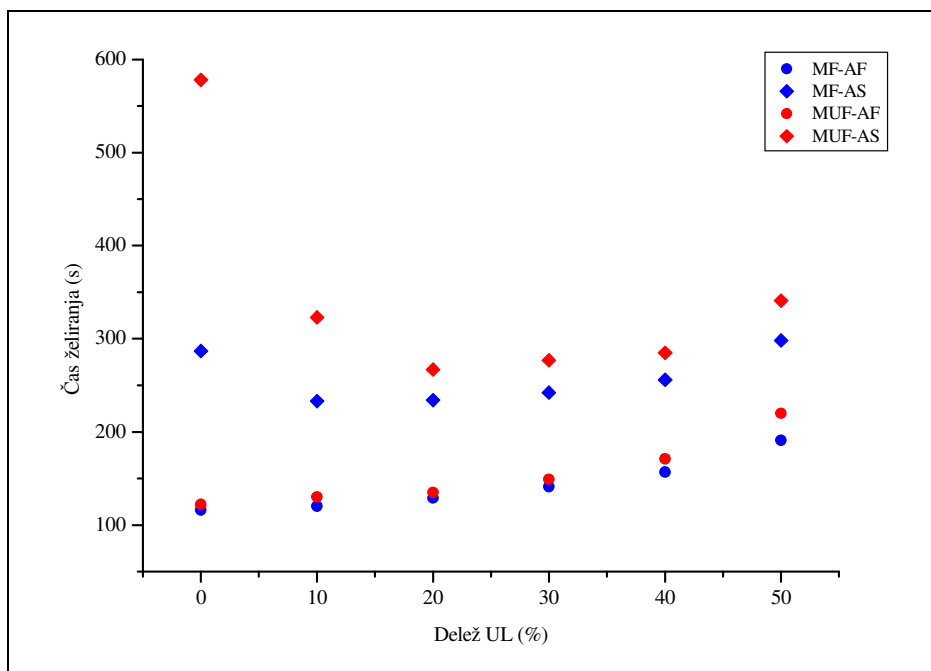
Slika 27: Odvisnost časa želiranja od pH vrednosti pri MF in MUF lepilni smoli

Figure 27: Gel time depending on the pH value for MF and MUF adhesive resins

Iz slike je razvidno, da se čas želiranja z znižanjem pH vrednosti močno skrajša, kar je skladno z rezultati, ki so jih dobili Xing in sod. (2004) in Xing in sod. (2007). Pri tem ima pomembno vlogo vrsta utrjevalca, namreč pri uporabi AF smo dosegli bistveno nižjo pH vrednost kot pri AS in posledično krajše čase želiranja. Zveza med pH vrednostjo in časom želiranja je linearna, naklon premice pa je pri AS zelo strm. To pomeni, da z večanjem deleža AS v lepilni mešanici pH vrednost le počasi pada, pri čemer pa se čas želiranja hitro krajša. Pri utrjevalcu AF je ravno obratno, namreč pH vrednost se z večanjem deleža AF v lepilni mešanici hitro znižuje, medtem ko je sprememba časa želiranja bistveno manjša kot pri AS.

4.2.2.2 Odvisnost časa želiranja lepilnih mešanic od deleža UL

Rezultati ugotavljanja časa želiranja MF in MUF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici so prikazani na sliki 28. Delež utrjevalca je bil 0,3 %.



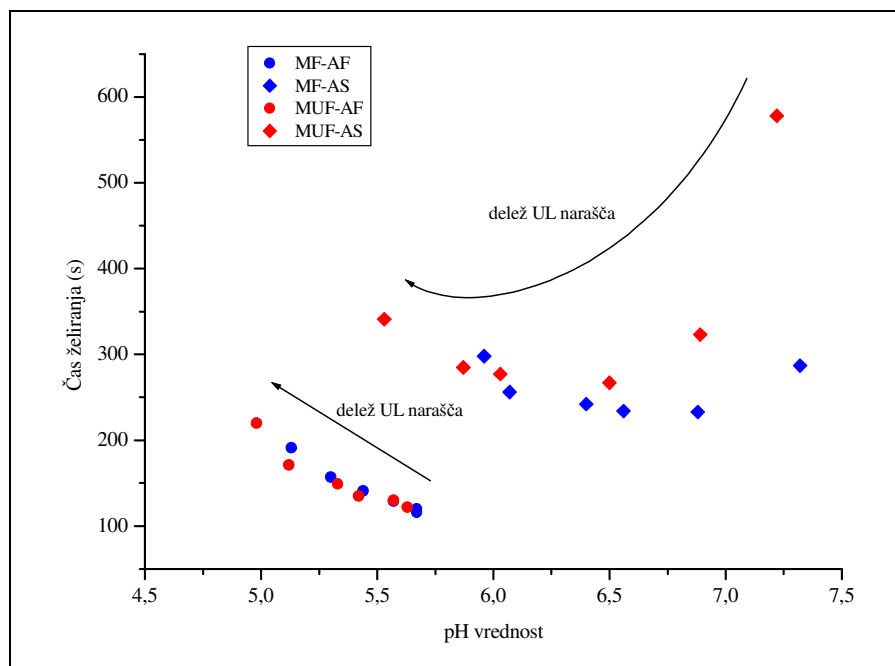
Slika 28: Odvisnost časa želiranja od deleža UL v MF-UL in MUF-UL lepilnih mešanicah

Figure 28: Gel time depending on the LW loading in MF-LW and MUF-LW adhesive mixtures

Ugotovili smo, da se je čas želiranja lepilnih mešanic pri uporabi AF utrjevalca z večanjem deleža UL v lepilni mešanici daljšal. Nekoliko drugače je bilo pri lepilnih mešanicah, kjer smo kot utrjevalec uporabili AS, namreč čas želiranja se je najprej do 20 % deleža UL v lepilni mešanici v primerjavi z lepilno mešanico brez dodanega UL, skrajšal, pri večjih deležih pa začel daljšati. Kljub temu je bil čas želiranja MUF lepilne mešanice s 50 % deležem UL, krajši kot pri MUF lepilni smoli brez UL.

Čas želiranja je bil krajši, ko smo kot utrjevalec uporabili AF in sicer v povprečju za 116 s pri MF lepilni mešanici in 191 s pri MUF lepilni mešanici. Če primerjamo čas želiranja obeh lepilnih smol v kombinaciji z UL, vidimo, da v primeru uporabe utrjevalca AF, razlik v času želiranja med MF in MUF lepilno smolo, skoraj ni bilo, medtem ko je bil čas želiranja v primeru uporabe AS krajši pri MF lepilni smoli, pri čemer pa se je čas želiranja v primerjavi z lepilno smolo brez UL, najbolj skrajšal, ko smo z UL nadomestili 10 % lepilne smole.

Slika 29 prikazuje odvisnost časa želiranja od pH vrednosti za obe lepilni smoli (MF in MUF) v kombinaciji z obema utrjevalcema (AF in AS) pri različnih deležih UL v lepilni mešanici.



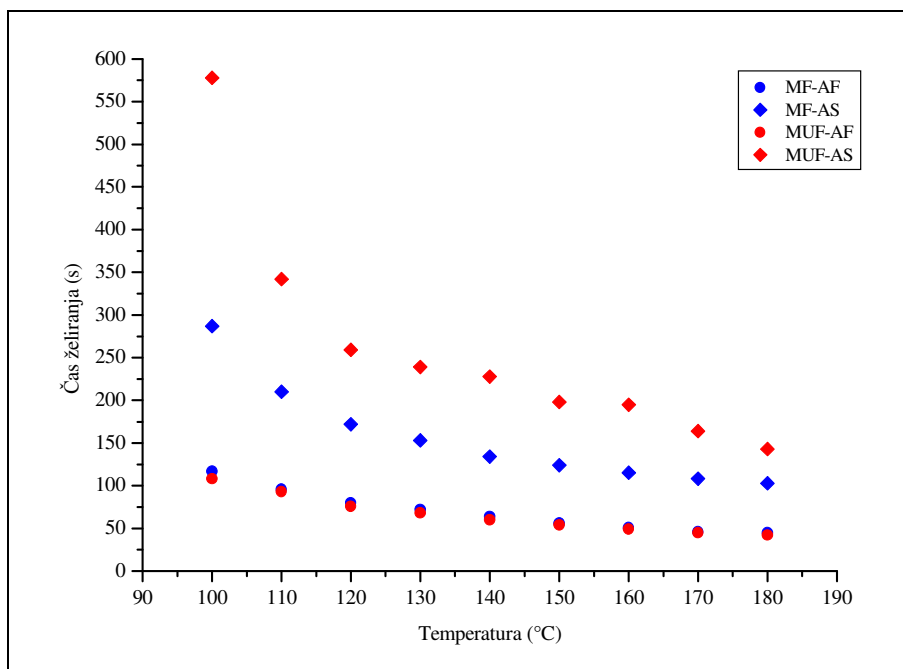
Slika 29: Odvisnost časa želiranja od pH vrednosti pri MF-UL in MUF-UL lepilnih mešanica z različnimi deleži UL

Figure 29: Gel time depending on the pH value for MF-LW and MUF-LW adhesive mixtures with different LW loading

Iz slike je razvidno, da se je pH vrednost z večanjem deleža UL znižala, vendar se je čas želiranja kljub temu podaljšal. Predvidevamo, da UL s svojo nizko pH vrednostjo (pod 1) sicer prispeva k nižji pH vrednosti lepilne mešanice, vendar ne vpliva na hitrost reakcije utrjevanja lepila. Pri utrjevalcu AF smo, v primerjavi z utrjevalcem AS, dosegli nižjo pH vrednost in krajši čas želiranja, pri tem pa bistvenih razlik med MF in MUF lepilni smolo ni bilo. Zveza med pH vrednostjo in časom želiranja pri AF je linearna, medtem ko je pri AS parabolična. Pri uporabi utrjevalca AS se je z večanjem deleža UL v lepilni mešanici, čas želiranja sprva, do 20 % dodanega UL v MUF lepilni mešanici in 10 % dodanega UL v MF lepilni mešanici, skrajšal, pri večjem deležu pa se je začel daljšati. Kljub temu se je pH vrednost z vsakim povečanjem deleža UL znižala. Posledica večanja deleža UL v lepilni mešanici, predvsem pri uporabi AF utrjevalca, je zmanjšanje reaktivnosti oziroma podaljšanje časa želiranja lepilne mešanice. Predvidevamo, da UL deluje kot zadrževalec formaldehida, ki sicer zaradi svoje nizke pH vrednosti zniža pH vrednost lepilne mešanice, vendar hkrati tudi reagira s formaldehidom v lepilni smoli (Medved in sod., 2009a). Posledično je na voljo manj formaldehida, ki bi sicer zreagiral z utrjevalcem, kar upočasni proces utrjevanja. Podoben vpliv na čas želiranja lepilne smole kot UL so ugotovili tudi Park in sod. (2008), kateri so UF lepilni smoli dodali dva različna zadrževalca/lovilca formaldehida in ugotovili, da se je s povečevanjem njunega deleža v lepilni smoli čas želiranja podaljšal; pri nižjih deležih počasneje, pri višjih deležih pa je bil vpliv večji.

4.2.2.3 Odvisnost časa želiranja lepilnih mešanic od temperature

Rezultati ugotavljanja časa želiranja lepilnih mešanic v odvisnosti od temperature za MF in MUF lepilno smolo so prikazani na sliki 30. Delež utrjevalca je bil 0,3 %.



Slika 30: Odvisnost časa želiranja od temperature pri MF in MUF lepilni smoli

Figure 30: Gel time depending on the temperature for MF and MUF adhesive resin

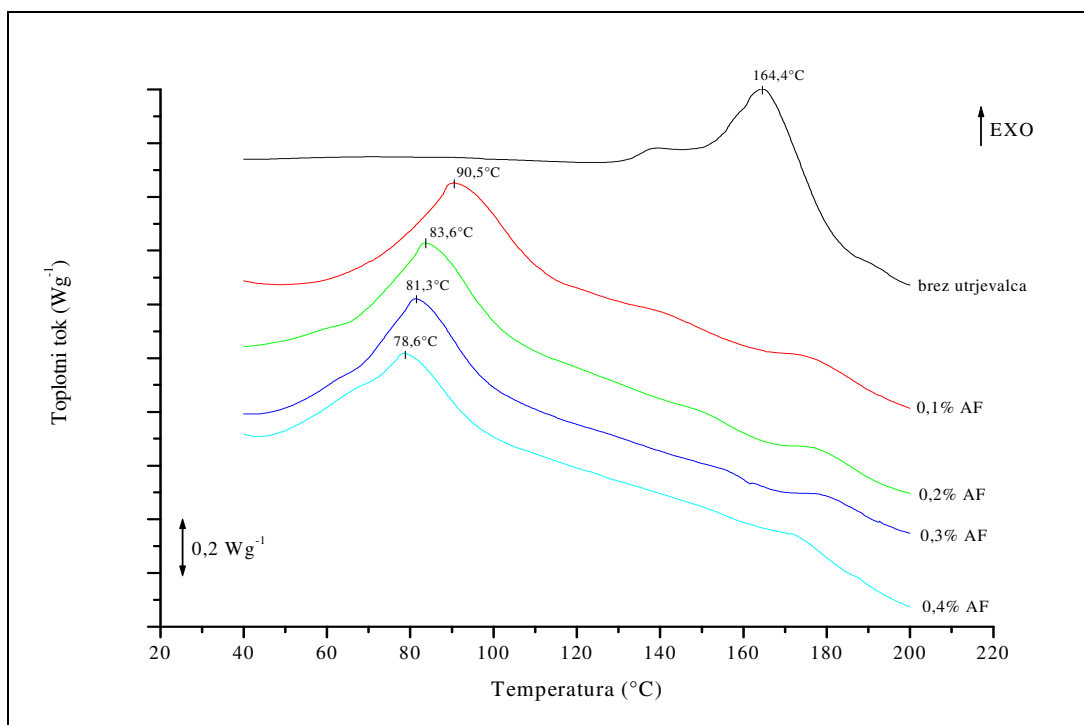
Ugotovili smo, da se je z višanjem temperature čas želiranja skrajšal, kar pomeni, da je reakcija kondezacije pri višjih temperaturah potekala hitreje. Reaktivnost se je z višjo temperaturo torej povečala. Večje razlike v času želiranja smo opazili pri nižjih temperaturah do 120 °C, pri temperaturi 130 °C in več pa je bil vpliv le-te na čas želiranja manjši. Skladno s predhodnimi ugotovitvami, je bil čas želiranja krajši pri uporabi AF utrjevalca v povprečju za 87 s pri MF lepilni smoli in 195 s pri MUF lepilni smoli. Razlik v času želiranja med MF in MUF lepilno smolo pri uporabi utrjevalca AF skoraj ni bilo, medtem ko je bil čas želiranja pri dodatku AS utrjevalca bistveno krajši pri MF lepilni smoli, povprečno za 104 s.

Vpliv temperature na čas želiranja so ugotavljali tudi Kollman in sod. (1975), ki so ugotovili, da se je čas želiranja UF smole s povišanjem temperature drastično skrajšal.

4.2.3 DSC meritve različnih lepilnih mešanic

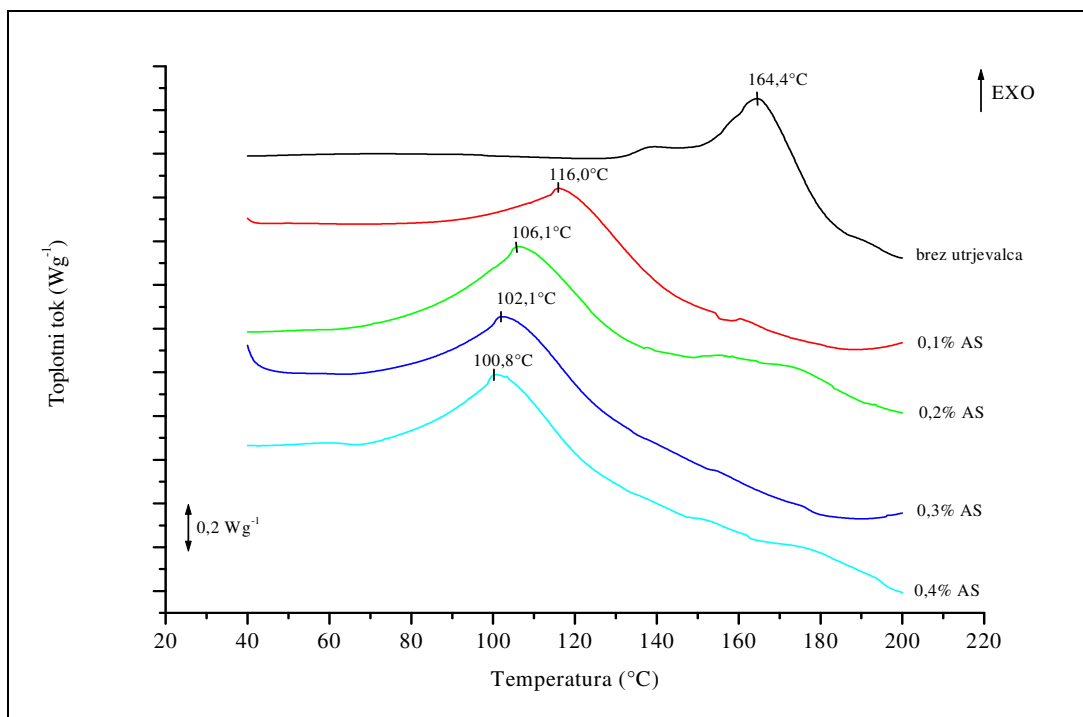
4.2.3.1 Temperatura in entalpija utrjevanja lepilnih mešanic v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca

Rezultati DSC meritev utrjevanja MF in MUF lepilne smole v kombinaciji z AF in AS utrjevalcema so prikazani na sliki 31 za utrjevanje MF-AF lepilnega sistema, na sliki 32 za utrjevanje MF-AS lepilnega sistema, na sliki 33 za utrjevanje MUF-AF lepilnega sistema in na sliki 34 za utrjevanje MUF-AS lepilnega sistema.



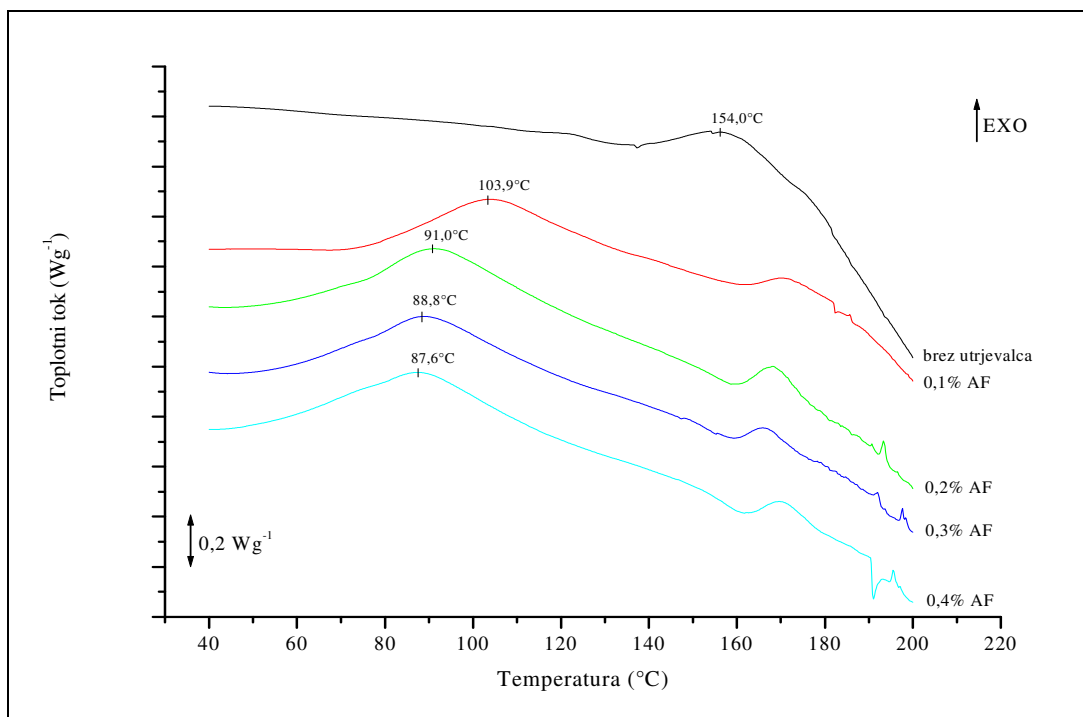
Slika 31: DSC termogrami utrjevanja MF lepilnih mešanic pri različnih deležih AF

Figure 31: DSC thermograms for MF adhesive mixtures cured at different amount of AF



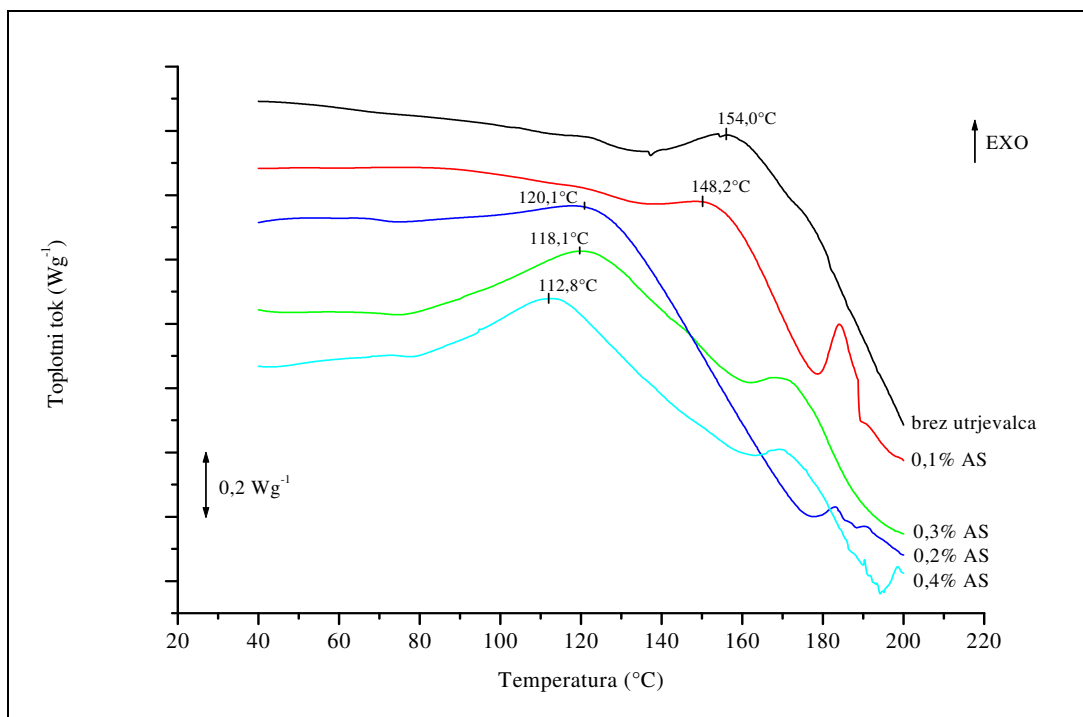
Slika 32: DSC termogrami utrjevanja MF lepilnih mešanic pri različnih deležih AS

Figure 32: DSC thermograms for MF adhesive mixtures cured at different amount of AS



Slika 33: DSC termogrami utrjevanja MUF lepilnih mešanic pri različnih deležih AF

Figure 33: DSC thermograms for MUF adhesive mixtures cured at different amount of AF



Slika 34: DSC termogrami utrjevanja MUF lepilnih mešanic pri različnih deležih AS

Figure 34: DSC thermograms for MUF adhesive mixtures cured at different amount of AS

Temperature in entalpije utrjevanja MF in MUF lepilne smole v odvisnosti od vrste in deleža uporabljenega utrjevalca, so prikazane v preglednici 11.

Preglednica 11: Temperature (T_{utr}) in entalpije (ΔH) utrjevanja MF in MUF lepilnih mešanic pri različnih deležih AF in AS

Table 11: Peak temperatures (T_p) and enthalpies (ΔH) for MF and MUF adhesive mixtures cured at different amount of AF and AS

Delež utrjevalca (%)	T_{utr} (°C) / ΔH (J/g)			
	MF		MUF	
	AF	AS	AF	AS
0	164,4 / 51,0	164,4 / 51,0	154,0 / 27,5	154,0 / 27,5
0,1	90,5 / 74,7	116,0 / 60,7	103,9 / 46,3	148,2 / 34,1
0,2	83,6 / 75,1	106,1 / 75,9	91,0 / 47,8	120,1 / 54,9
0,3	79,0 / 76,1	102,1 / 76,6	88,8 / 46,8	118,1 / 55,6
0,4	78,6 / 73,1	100,8 / 73,4	87,6 / 46,6	112,8 / 55,1

Rezultati v slikah 31-34 in preglednici 11 kažejo, da se je T_{utr} pri MF in MUF lepilni smoli s povečanjem deleža dodanega utrjevalca, znižala. Največje znižanje T_{utr} smo opazili pri 0,1 % dodanega utrjevalca, medtem ko se je pri nadaljnjih dodatkih utrjevalca T_{utr} le počasi znižala. Eom in sod. (2008) so prav tako opazili, da se je do določenega deleža dodanega utrjevalca T_{utr} UMF lepilne smole znižala, medtem ko se je pri nadaljnjem povečanju

deleža utrjevalca T_{utr} počasi nižala. Do podobnih ugotovitev so prišli tudi Gao in sod. (2008), Ugovšek in Šernek (2012a) ter Popović in sod. (2011) za UF lepilno smolo. Slednji sklepajo, da do tega lahko pride zaradi tega, ker je do določenega deleža dodanega utrjevalca večina reaktivnih skupin v smoli že aktivirana in tako pri nadaljnjem dodajanju utrjevalca dodatna količina le-tega nima več bistvenega vpliva na znižanje T_{utr} . Poleg tega je znano, da v reakciji med utrjevalcem in prostim formaldehidom v lepilni smoli nastane kislina, ki katalizira reakcijo utrjevanja. Do zmanjšane hitrosti utrjevanja lepilne smole nad določenim deležem dodanega utrjevalca, lahko pride zaradi tega, ker ni več dovolj prostega formaldehida, ki bi reagiral z utrjevalcem in pri čemer bi nastala kislina, ki bi pospešila reakcijo zamreženja lepilnega sistema (Gao in sod., 2009).

T_{utr} MF lepilne smole brez utrjevalca je bila okoli 10 °C višja v primerjavi s T_{utr} MUF lepilne smole brez utrjevalca. Pri dodatku utrjevalca, tako AF kot AS, pa so bile T_{utr} pri MF lepilni smoli nižje kot pri MUF lepilni smoli. Ta pojav lahko povežemo z ugotovitvami, da se pri znižanju pH vrednosti, ki je posledica dodatka utrjevalca, reaktivnost melamina v primerjavi z ureo, poveča, kar pomeni hitrejše utrjevanje MF lepilne smole v primerjavi z MUF lepilno smolo. Pizzi in Panamgama (1995) sta tako pri utrjevanju MUF smole ugotovila, da se pri znižanju pH vrednosti, zaradi povečane reaktivnosti melamina, favorizira nastanek melamin-melamin zamreženih struktur in s tem zmanjšuje število nastalih urea-urea in melamin-urea zamreženih struktur. Ugotovitve potrjuje tudi raziskava No in Kim (2007), ki sta ugotovila, da je optimalna pH vrednost za utrjevanje MF smole 6-9, medtem ko je pri nižji pH vrednosti njena reaktivnost prevelika. Pri UF smoli je drugače, saj je optimalna pH vrednost za utrjevanje 4-5, medtem ko je pri višji pH vrednosti utrjevanje počasnejše.

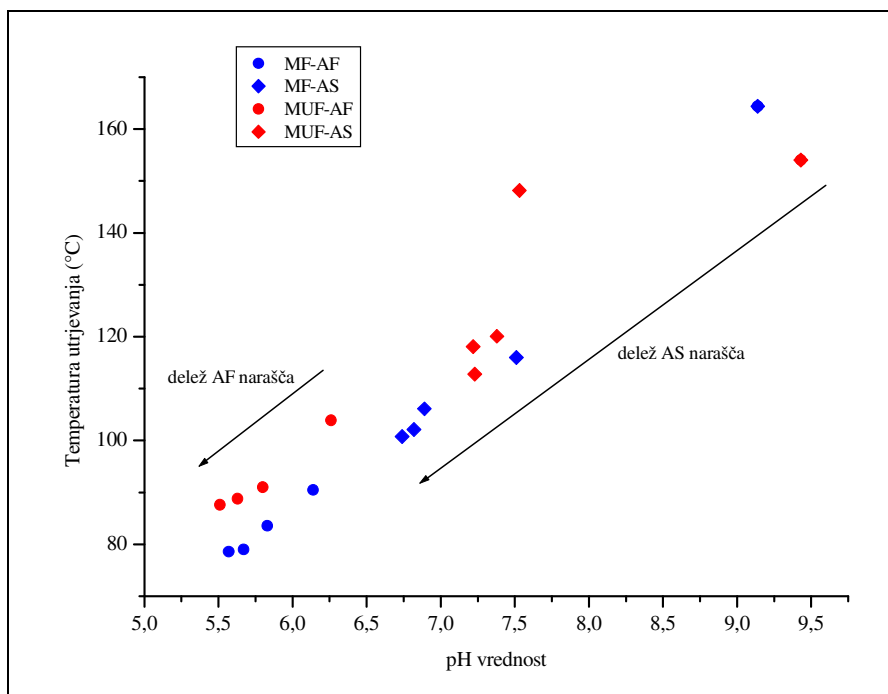
Ko smo kot utrjevalec uporabili AF je bila T_{utr} pri MF lepilni smoli v povprečju za 9,9 °C nižja od T_{utr} pri MUF lepilni smoli, ko smo uporabili kot utrjevalec AS pa je bila razlika v T_{utr} skoraj dvakrat večja in sicer je bila T_{utr} v povprečju za 18,6 °C nižja pri MF v primerjavi z MUF smolo. T_{utr} so bile tako pri MF kot tudi MUF lepilni smoli pri uporabi AF utrjevalca nižje kot pri AS utrjevalcu. V povprečju so bile T_{utr} pri AF, v primerjavi z AS, nižje za 23,3 °C pri MF lepilni smoli in za 32,0 °C pri MUF lepilni smoli. Rezultati tako kažejo, da je vrsta utrjevalca bistvenega pomena za hitrost utrjevanja in da je AF bolj učinkovit utrjevalec kot AS. Znano je, da do nastanka metilenskih mostičkov pride v kislem okolju in da je hitrost njihovega nastanka približno proporcionalna koncentraciji H_3O^+ ionov. Ker ima AF nižjo pH vrednost kot AS, je hitrost reakcije kondenzacije večja pri AF. Takšne domneve sovpadajo z našim predhodnim ugotavljanjem vpliva vrste in deleža utrjevalca na pH vrednost in čas želiranja, kar je prikazano v poglavjih 4.2.1.1 in 4.2.2.1. Kim in sod. (2006b) so pri spremljanju utrjevanja UF, MUF in MF lepilnih smol ugotovili, da se je z večanjem deleža melamina v smoli T_{utr} znižala.

Pri ugotavljanju vpliva vrste in deleža utrjevalca na ΔH smo ugotovili, da se je pri 0,1 % dodatku utrjevalca ΔH povišala, tako pri MF kot pri MUF lepilni smoli, medtem ko nadaljnji dodatki utrjevalca niso imeli bistvenega vpliva. Tudi Hagstrand in sod. (1999) so v svoji raziskavi ugotovili, da delež utrjevalca pri utrjevanju MF lepilne smole ni vplival na ΔH . Če primerjamo obe komercialni lepilni smoli ugotovimo, da so vrednosti ΔH višje pri MF lepilni smoli in iz tega sklepamo, da smo pri MF lepilni smoli dosegli večjo stopnjo zamreženja kot pri MUF lepilni smoli. Takšne domneve nakazujejo tudi eksotermni vrhovi

na DSC termogramih, ki so v primeru MF lepilne smole višji in bolj ozki (Gao in sod., 2009). Poleg tega ima melamin v primerjavi z ureo večjo funkcionalnost in bolj stabilno strukturo, kar posledično lahko pomeni večjo stopnjo zamreženja (No in Kim, 2007). Opazili smo, da pri MF lepilni smoli razlike v ΔH med utrjevalcema skoraj ni, medtem ko je ΔH pri MUF lepilni smoli nekoliko večji pri AS.

Iz rezultatov sklepamo, da je za utrjevanje MF lepilne smole v primerjavi z MUF lepilno smolo potrebna nižja temperatura. Prav tako na T_{utr} lahko vplivamo z dodajanjem utrjevalca in sicer se T_{utr} z večanjem deleža utrjevalca zniža. Čeprav z večanjem deleža utrjevalca v lepilni smoli vplivamo na T_{utr} , pa ne vplivamo na ΔH oziroma na stopnjo zamreženja. Ugotovili smo namreč, da se pri dodatku 0,1 % in več utrjevalca AF ter 0,2 % in več utrjevalca AS, ΔH skoraj ne spreminja, kar pomeni, da se nad tem deležem utrjevalca stopnja zamreženja lepilne smole z dodajanjem utrjevalca bistveno ne spreminja. Podobno sta Myers in Koutsky (1990) ugotovila za UF smolo z dodanimi različnimi deleži utrjevalca (0,2 %, 0,6 % in 1,0 %) AS. T_{utr} se je z večjim deležem AS znižala, ΔH pa se je povečala. Največje razlike so bile opazne do 0,6 % dodanega AS, pri nadaljnjih deležih so bile razlike manjše. Xing in sod. (2005) so prav tako ugotavljali vpliv količine utrjevalca (NH_4Cl) na ΔH pri utrjevanju UF smole. ΔH se je z večanjem deleža utrjevalca do 1,5 % hitro večala, pri nadaljnjem dodajanju utrjevalca pa se je spreminjala le počasi. Takšne ugotovitve so povezane z našimi predhodnimi ugotovitvami o vplivu deleža utrjevalca na pH vrednost in čas želiranja, ki so podane v poglavju 4.2.1.1 in 4.2.2.1. Razlog za večjo hitrost utrjevanja oziroma nižjo T_{utr} ter večjo ΔH pri MF smoli v primerjavi z MUF smolo, se lahko skriva tudi v deležu suhe snovi in viskoznosti. Vázquez in sod. (2002) namreč predvidevajo, da je večja vsebnost suhe snovi razlog za to, da se T_{utr} poviša. Pri večji vsebnosti suhe snovi naj bi bila mobilnost molekul smole zmanjšana, kar naj bi otežilo reakcijo kondenzacije in tako naj bi se utrjevanje smole pomaknilo k višji temperaturi. Sklepajo tudi, da se z zmanjševanjem viskoznosti smole ΔH poveča, večja ΔH pa pomeni večje zamreženje in boljše mehanske lastnosti. V našem primeru ima MF lepilna smola v primerjavi z MUF lepilno smolo nižji delež suhe snovi ter nižjo viskoznost in posledično lahko delno zaradi tega nižjo T_{utr} in večjo ΔH .

Na sliki 35 je prikazana odvisnost T_{utr} lepilne smole od pH vrednosti. Razvidno je, da se z dodajanjem obeh utrjevalcev pH vrednost lepilne mešanice zniža, pri čemer pa je pH vrednost bistveno nižja pri uporabi AF utrjevalca. Hkrati z znižanjem pH vrednosti se skoraj linearno zniža T_{utr} , ki je nižja pri uporabi utrjevalca AF.



Slika 35: Odvisnost temperature utrjevanja od pH vrednosti pri MF in MUF lepilni smoli

Figure 35: Peak temperature depending on the pH value of MF and MUF adhesive resins

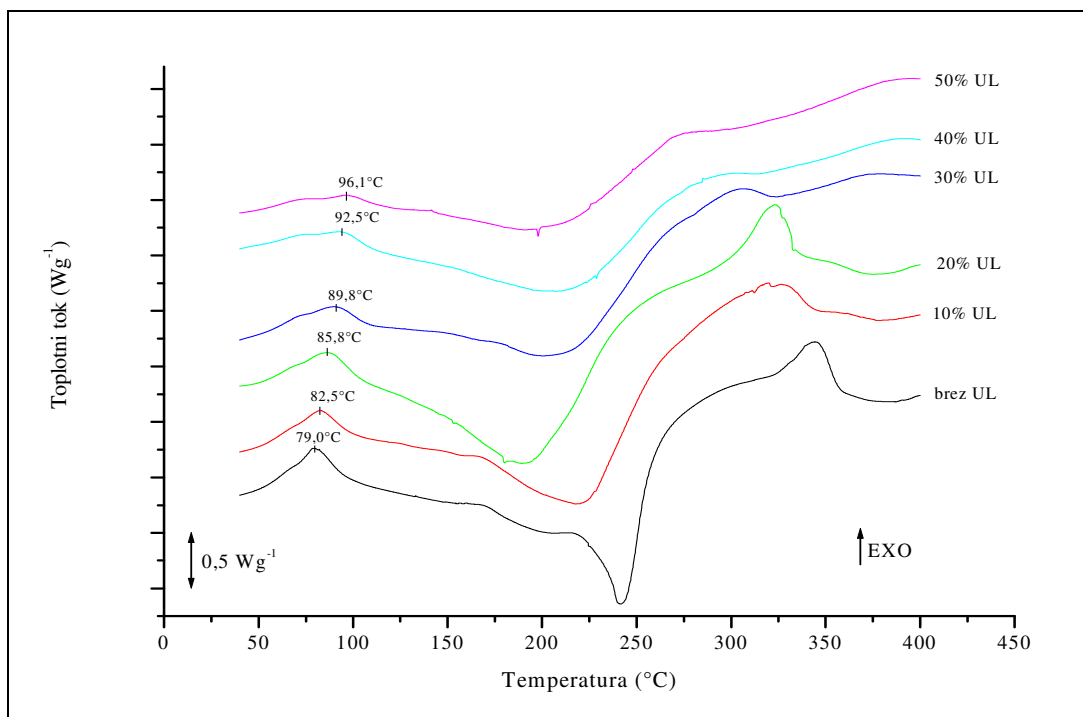
4.2.3.2 Temperatura in entalpija utrjevanja lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL

Rezultati DSC meritev utrjevanja MF in MUF lepilne smole v kombinaciji z utrjevalcem AF (0,3 %) in različnimi deleži UL so prikazni na sliki 36 za utrjevanje MF-UL lepilnega sistema in na sliki 37 za utrjevanje MUF-UL lepilnega sistema. Temperature in entalpije utrjevanja MF in MUF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL, so prikazane v preglednici 12.

Preglednica 12: Temperature ($T_{utr.}$) in entalpije (ΔH) utrjevanja MF-UL in MUF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL

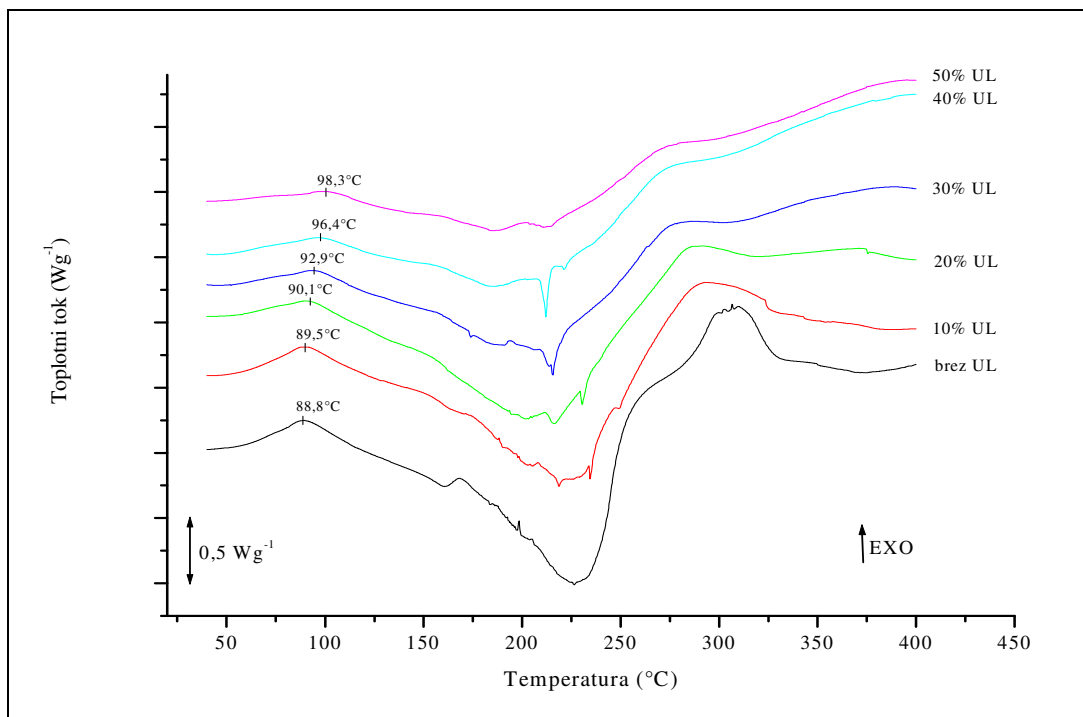
Table 12: Peak temperatures (T_p) and enthalpies (ΔH) for MF-LW and MUF-LW adhesive mixtures with different LW loading

Delež UL (%)	$T_{utr.} (^{\circ}\text{C}) / \Delta H (\text{J/g})$	
	MF	MUF
0	79,0 / 76,1	88,8 / 46,8
10	82,5 / 43,4	89,5 / 44,3
20	85,8 / 34,6	90,1 / 33,8
30	89,8 / 25,7	92,9 / 30,0
40	92,5 / 20,8	96,4 / 25,3
50	96,1 / 15,4	98,3 / 17,6



Slika 36: DSC termogrami utrjevanja MF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL

Figure 36: DSC thermograms of curing of MF-LW adhesive mixtures with different LW loading



Slika 37: DSC termogrami utrjevanja MUF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL

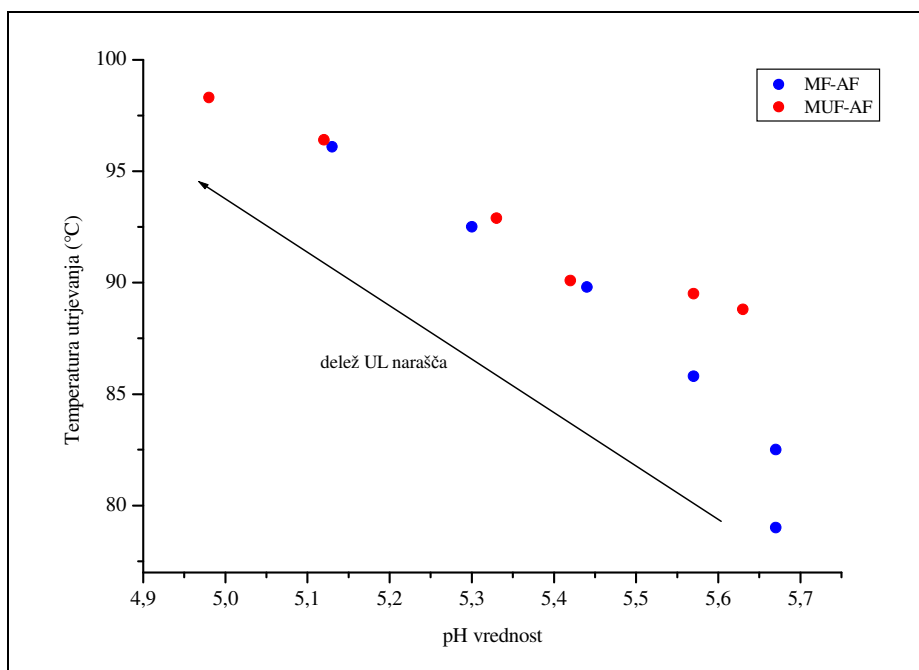
Figure 37: DSC thermograms of curing of MUF adhesive mixtures with different LW loading

Rezultati so pokazali, da je UL upočasnil reakcijo utrjevanja tako v kombinaciji z MF kot tudi MUF lepilno smolo, namreč T_{utr} se je s povečanjem deleža UL v lepilni mešanici povišala. T_{utr} so bile pri MF-UL lepilnih mešanicah nižje kot tiste ugotovljene pri MUF-UL lepilnih mešanicah. Povišanje T_{utr} je bilo pri kombinaciji z MF lepilno smolo skoraj linearno. Pri vsakem 10 % povečanju deleža UL v lepilni mešanici se je T_{utr} v povprečju povišala za 3,4 °C. Pri MUF lepilni smoli je bila do 20 % deleža UL razlika v T_{utr} majhna, pri vsakem naslednjem 10 % povečanju deleža UL pa se je v povprečju povišala za 2,7 °C. Opazili smo, da so bili vrhovi krivulj pri nižjih deležih UL v lepilni mešanici, tako pri MF kot MUF lepilni smoli, višji in ožji, kar lahko nakazuje na to, da je bila stopnja zamreženja pri nižjih deležih UL v lepilni mešanici, večja (Gao in sod., 2008). Prav tako so rezultati pokazali, da se je ΔH s povečanjem deleža UL zmanjšala tako pri MF kot tudi pri MUF lepilni smoli. Predvidevamo, da je zvišanje T_{utr} in zmanjšanje ΔH pri večanju deleža UL posledica reakcije UL s formaldehidom, ki sicer reagira z utrjevalcem in sproži utrjevanje. Ker je tako na voljo manj formaldehida, ki bi reagiral z utrjevalcem, se reakcija utrjevanja upočasni, kar pomeni višjo T_{utr} , hkrati pa se zmanjša tudi stopnja zamreženja oziroma se zmanjša ΔH (Xing in sod., 2005). UL tako deluje kot zadrževalec formaldehida. Podobno so Park in sod. (2008) ugotovili, da se je z dodatkom lovilca formaldehida T_{utr} povišala in ΔH znižala. Xing in sod. (2005) so ugotavljali vpliv UF lepilni smoli dodanega lesnega prahu na utrjevanje. Ugotovili so, da se je z dodatkom lesa T_{utr} UF smole zvišala, ΔH se je zmanjšal, kar pomeni, da je dodan les zmanjšal reaktivnost in stopnjo zamreženja lepilne smole. Wu in Lee (2011), ki sta z DSC analizo proučevala utrjevanje epoksi smole na osnovi UL, sta prav tako ugotovila, da se je z večanjem deleža UL, višina eksotermnega vrha znižala. Iz tega sklepata, da UL sicer zmanjša stopnjo zamreženja lepilne smole, vendar je ta pojav možno korigirati z višjim deležem utrjevalca. Ugotovila sta tudi, da se je z večanjem deleža UL T_{utr} zvišala in ΔH zmanjšala, kar nakazuje na to, da UL ne le zmanjša reaktivnost lepilne smole, vendar zmanjša tudi stopnjo zamreženja. Pri večjih deležih UL v lepilni mešanici torej do utrjevanja lepilne smole pride pri višjih temperaturah, hkrati pa je tudi stopnja zamreženja manjša kot pri sami lepilni smoli, brez UL. Takšne ugotovitve lahko povežemo z našimi ugotovitvami določanja časa želiranja, kjer smo ugotovili, da se čas želiranja z večanjem deleža UL v lepilni mešanici podaljša (poglavje 4.2.2.2).

Da se z večanjem deleža UL v lepilni mešanici zmanjša eksotermni efekt so opazili tudi Poljanšek in sod. (2013). Ugotovili so, da med MUF smolo in UL ne pride do zamreženja pri katerem bi se tvorila prepletena struktura, temveč da MUF smola in UL izkazuje dva ločena procesa zamreženja. Prvi poteka na temperaturnem območju med 30 °C in 160 °C in pripada nastanku zamrežene strukture melamina, uree in formaldehida v MUF smoli. V tem območju do zamreženja UL ne pride. Drugi proces, pri katerem pride do zamreženja UL, pa poteka pri relativno visokih temperaturah (nad 220 °C). Z naraščajočim deležem UL v lepilni mešanici se delež MUF smole in s tem njeno zamreženje zmanjšata glede na celotno lepilno mešanico. Tudi v našem primeru smo dobili dva izrazita vrhova: prvi je bil pod 100 °C in drugi nad 250 °C, vendar drugega vrha ne moremo pripisati zamreženju UL, saj je bil prisoten tudi pri utrjevanju same lepilne smole, brez UL. Iz slik 36 in 37 vidimo, da se je drugi vrh pri MF lepilni smoli pojavil na temperaturnem območju med 300 in 350 °C, medtem ko se je pri MUF lepilni smoli pojavil na temperaturnem območju med 280 in 310 °C. Glede na to, da smo meritve izvajali pod tlakom, sklepamo, da formaldehid ni mogel izhajati iz sistema in je v tem temperaturnem območju prišlo do reakcije med

prostim formaldehidom in razpadlimi produkti smole. Vidimo tudi, da se je z večanjem deleža UL v lepilni mešanici temperatura drugega vrha pomikala proti nižjim temperaturam, površina pod vrhom se je zmanjšala oziroma je bil vrh vedno manj izrazit. Pri večjih deležih UL v lepilni mešanici, 50 % pri MF smoli in nad 40 % pri MUF smoli, maksimuma drugega vrha nismo več mogli določiti. Z večanjem deleža UL se je krivulja po drugem vrhu vedno manj vračala nazaj na bazno linijo, in se vedno bolj pomikala v eksotermno smer. Predvidevamo, da je po nastanku drugega vrha prišlo do termične degradacije utrjenega lepila (Cerc Korošec in sod., 2009). T_{utr} prvega vrha se z večanjem deleža UL zvišuje, vrh pa postaja vedno bolj položen in ima manjšo ΔH . Temperatura drugega vrha se znižuje, hkrati pa le-ta postaja vedno manj izrazit, kar lahko pomeni, da je reakcija vedno šibkejša oziroma da gre pri višjih deležih UL na tem temperaturnem območju lahko že za delni razpad lepilnega sistema. Predpostavljamo, da se možnost termične degradacije z večanjem deleža UL povečuje, do nje pa tudi pride pri nižjih temperaturah. Hkrati na podlagi slik sklepamo, da do termične degradacije pride prej pri MUF-UL kot pri MF-UL lepilnih mešanicah.

Na sliki 38 je prikazana odvisnost T_{utr} od pH vrednosti pri MF in MUF lepilni smoli v kombinaciji z UL.



Slika 38: Odvisnost temperature utrjevanja od pH vrednosti pri MF-UL in MUF-UL lepilnih mešanicah z različnimi deleži UL

Figure 38: Peak temperatures depending on the pH value of MF-LW and MUF-LW adhesive mixtures with different LW loading

Iz slike je razvidno, da se z večanjem deleža UL v lepilni mešanici pH vrednost sicer zniža, vendar se kljub temu T_{utr} zviša. Iz tega sklepamo, da UL, kljub temu da zniža pH vrednost, hkrati tudi zmanjša reaktivnost lepilne smole. Vzrok za zmanjšano reaktivnost lepilne smole ob dodatku UL je poleg reakcije s formaldehidom, lahko tudi v tem, da UL vsebuje

vodo, nezreagirane glikole in druge tekoče produkte, ki lahko predstavljajo energetsko bariero in tako zavirajo proces utrjevanja lepilne smole. Wang in sod. (1994) so namreč pri spremljanju utrjevanja fenol-formaldehidne smole z DSC analizo, ugotovili, da voda v vzorcu lahko pospeši ali pa zavira utrjevanje smole. Na eni strani lahko voda deluje kot plastifikator, ki poveča mobilnost molekul ter s tem reaktivnost smole, posledica česar je večja utrjenost lepilnega spoja, medtem ko na drugi strani lahko razredči reaktivne komponente v lepilni smoli ter s tem zavre hitrost in podaljša čas utrjevanja.

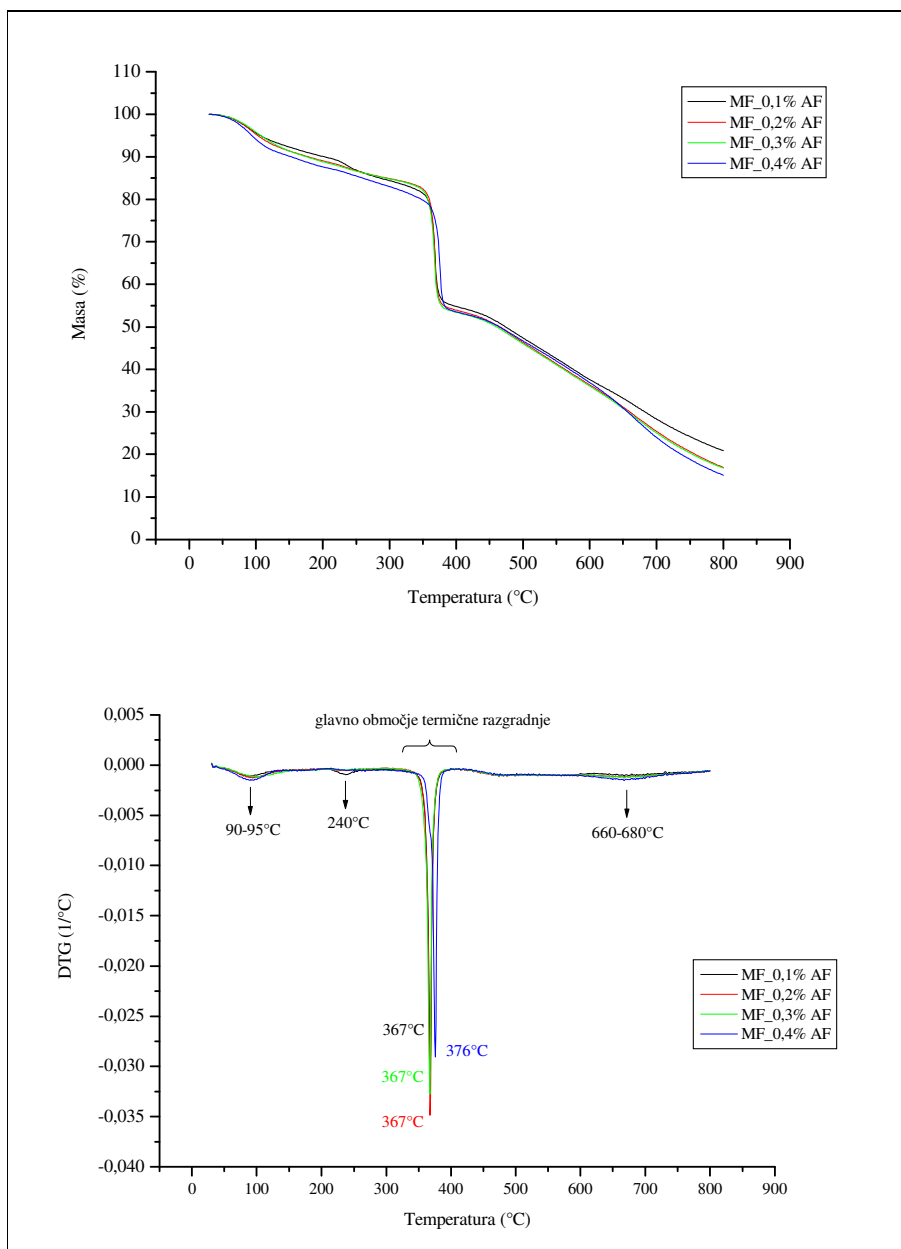
4.2.4 TGA meritve različnih lepilnih mešanic

4.2.4.1 Termična stabilnost lepilnih mešanic v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca

Rezultati TGA meritev MF in MUF lepilne smole v kombinaciji z AF in AS utrjevalcema so prikazani na sliki 39 za utrjen MF-AF lepilni sistem, na sliki 40 za utrjen MF-AS lepilni sistem, na sliki 41 za utrjen MUF-AF lepilni sistem ter na sliki 42 za utrjen MUF-AS lepilni sistem.

Iz slike 39 je razvidno, da je delež AF, ki smo ga dodali MF lepilni smoli, vplival na termično stabilnost utrjenega lepila oziroma na temperaturo, pri kateri je prišlo do termične razgradnje. Temperatura, pri kateri je prišlo do največje izgube mase je bila pri deležu AF 0,1-0,3 % 367 °C, pri 0,4 % deležu AF je bila za 9 °C višja in je znašala 376 °C. Do temperature 430 °C, ko se je zaključil glavni del termične razgradnje, je izguba mase znašala 47,6 % pri 0,1 % AF, 48,4 % pri 0,2 % AF ter 49,1 % pri 0,3 in 0,4 % AF. Če primerjamo termično stabilnost lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža MF lepilni smoli dodanega AF utrjevalca vidimo, da se je s povečanjem deleža utrjevalca termična stabilnost utrjenega lepila sicer nekoliko povečala, vendar pa pri tem ni bilo bistvenih razlik v izgubi mase.

Poleg omenjenega območja največje izgube mase, smo zaznali tudi izgubo mase pri temperaturi 90-95 °C, ki je povezana z izhlapevanjem vode iz utrjenega lepila (Devallencourt in sod., 1995; Siimer in sod., 2010; Anderson in sod., 1971; Xu in sod., 2009a; Zorba in sod., 2008). Pri segrevanju do 100 °C je bila izguba mase do okoli 7 %. Pri lepilni mešanici z 0,1 % dodatkom AF smo opazili še dodatno območje izgube mase, to je pri temperaturi okoli 240 °C, ki ga pri večjih deležih utrjevalca nismo opazili. Nekateri avtorji (Zorba in sod., 2008; Samaržija-Jovanović in sod., 2011; Siimer in sod., 2003; Anderson in sod., 1971) izgubo mase na tem temperaturnem območju povezujejo z nadaljnjim izhlapevanjem vode iz notranjosti utrjenega lepila ter izhlapevanjem formaldehida. Dodatna izguba mase se je pojavila tudi pri zelo visoki temperaturi, okoli 670 °C, kar povezujemo z izhajanjem plinov (Anderson in sod., 1971).

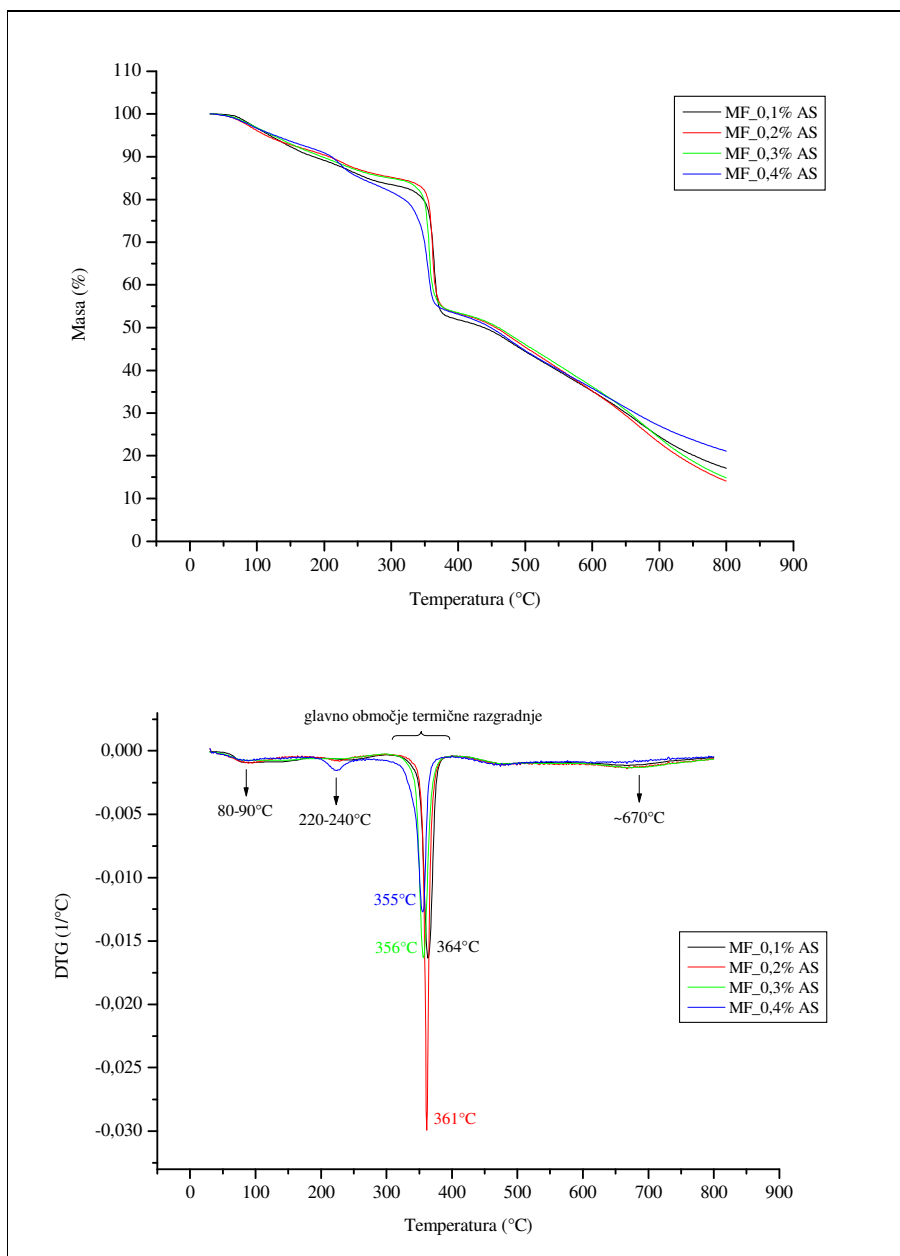


Slika 39: TG in DTG krivulje MF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža AF

Figure 39: TG and DTG curves of MF adhesive mixtures with different amount of AF

Na sliki 40 je prikazana termična stabilnost utrjene MF lepilne smole v odvisnosti od deleža AS. Temperatura, pri kateri je prišlo do največje izgube mase, je bila v povprečju za okoli 10 °C nižja kot v primeru, ko je bil lepilni smoli dodan AF in se je z večanjem deleža AS nižala. Pri 0,1 % AS je znašala 364 °C, pri 0,2 % AS 361 °C, pri 0,3 % AS 356 °C in pri 0,4 % AS 355 °C. Izguba mase je do temperature 430 °C znašala 49,5 % pri 0,1 % AS, 49,3 % pri 0,2 % AS, 47,9 % pri 0,3 % AS ter 49,6 % pri 0,4 % AS, kar predstavlja podobno izgubo mase kot pri AF. Poleg glavnega območja, kjer je bila izguba mase največja, se je pojavila tudi izguba mase zaradi izhlapevanja vode in sicer pri temperaturi

80-90 °C ter izguba mase pri temperaturi 220-240 °C, ki je verjetno posledica dodatnega izhlapevanja vode in prostega formaldehida, ki se nahaja v lepilni smoli (Anderson in sod., 1971). Izguba mase pri segrevanju do 100 °C je bila do približno 5 %.



Slika 40: TG in DTG krivulje MF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža AS

Figure 40: TG and DTG curves of MF adhesive mixtures with different amount of AS

Pri MF lepilni smoli bistvenih razlik v izgubi mase v odvisnosti od deleža AS ni bilo, prav tako ni bilo razlik med obema utrjevalcema. Z razliko od AF se je pri uporabi AS temperatura, pri kateri je prišlo do največje izgube mase, s povečanjem deleža AS znižala.

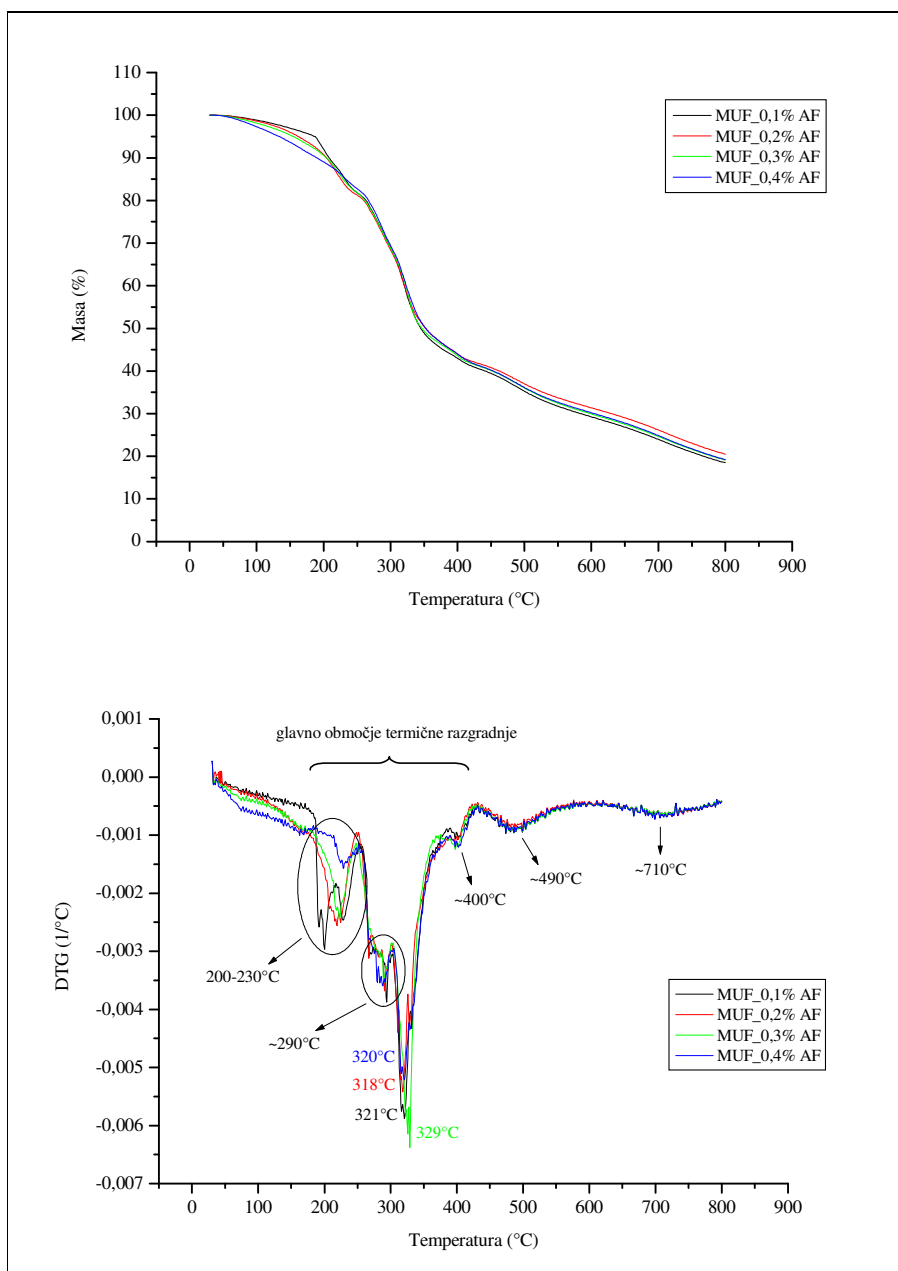
Do podobnih ugotovitev so prišli Siimer in sod. (2003), ki so v svoji raziskavi ugotavljali termično stabilnost UF lepilne smole z dodanim NH_4Cl utrjevalcem. Pojav znižanja temperature termične razgradnje oziroma poslabšanje termične stabilnosti pri višanju deleža utrjevalca so razložili z dejstvom, da se z višanjem deleža utrjevalca poveča kislost v utrjeni lepilni smoli. Metilen etrski mostički so na kislino slabše odporni, kar posledično povzroči razgradnjo utrjene lepilne smole pri nižji temperaturi. Glede na to, da v primeru dodatka AF do tega ni prišlo, sklepamo, da je AF bolj učinkovit utrjevalec in da je manj kisline ostalo v utrjeni lepilni smoli. Poleg tega se pri AF utrjevalcu pri reakciji s formaldehidom tvori mravljična kislina, ki je šibkejša kislina v primerjavi s H_2SO_4 , katera se tvori pri reakciji AS s formaldehidom. Posledično je lahko vpliv ostanka kisline v utrjenem lepilu večji v primeru dodatka AS.

Slika 41 prikazuje termično stabilnost MUF lepilne smole z dodanimi različnimi deleži AF. Vidimo, da v primeru MUF lepilne smole ni prišlo do tipične izgube mase zaradi izhlapevanja vode kot v primeru MF lepilne smole, ampak se je masa vzorca že takoj po segrevanju začela konstantno zmanjševati. Pri temperaturi 200-230 °C je prišlo do prve večje izgube mase, ki jo lahko povežemo z začetkom termične razgradnje utrjene MUF lepilne smole. Naslednja večja izguba mase je bila opazna pri temperaturi približno 290 °C, kateri je sledilo glavno območje termične razgradnje utrjenega lepila. Temperatura, pri kateri je prišlo do največje izgube mase, ni bila odvisna od deleža dodanega AF in se je gibala med 318 in 329 °C. Če rezultate primerjamo z rezultati za MF lepilno smolo pri istem utrjevalcu, vidimo, da je bil v primeru MUF lepilne smole, temperatura, pri kateri je prišlo do največje izgube mase, v povprečju 47 °C nižja, kar pomeni da je termična stabilnost MUF lepilne smole v primerjavi z MF lepilno smolo slabša in pri njej do termične razgradnje pride pri nižji temperaturi.

Izguba mase do temperature 430 °C je bila v primeru MUF lepilne smole pri 0,1 % AF 61,2 %, pri 0,2 % AF 60,2 %, pri 0,3 % AF 60,8 % in pri 0,4 % AF 60,9 %, kar pomeni dobrih 12 % več kot pri MF lepilni smoli in istem utrjevalcu. Nad temperaturnim območjem glavne termične razgradnje utrjenega lepila, smo opazili še dodatno izgubo mase pri temperaturi okoli 490 °C in 710 °C, kar je lahko posledica nastanka in izhajanja plinastih produktov.

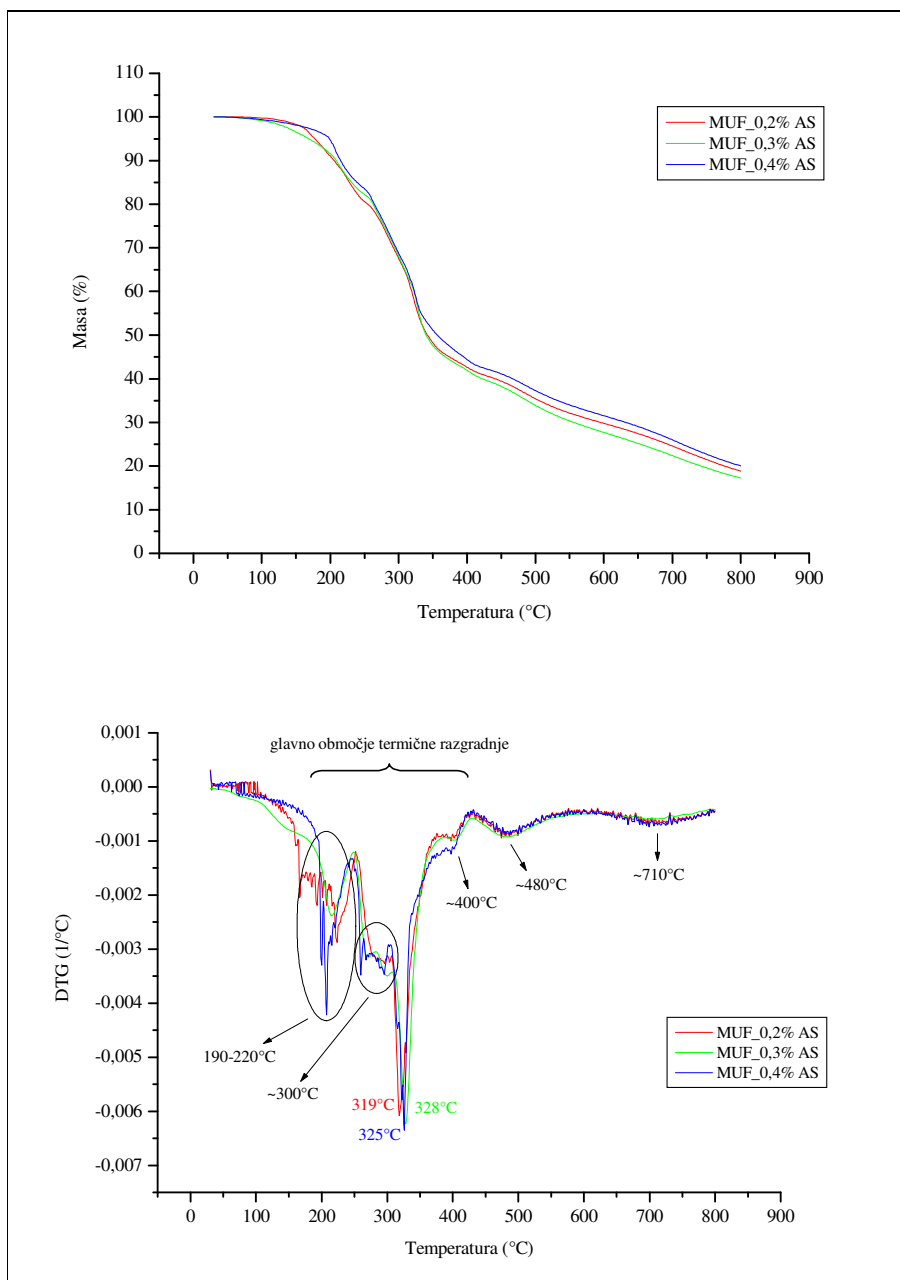
Termična stabilnost utrjene MUF lepilne smole v odvisnosti od deleža AS, je prikazana na sliki 42. Pri 0,1 % dodatku AS do utrditve MUF lepilne smole ni prišlo, zato meritve za ta delež dodanega AS nismo opravili in ni prikazana na sliki. Iz slike je razvidno, da tako kot v primeru AF tudi pri dodatku AS pri temperaturi do 100 °C ni prišlo do izrazite izgube mase zaradi izhlapevanja vode, ampak se je masa vzorca že od začetka segrevanja konstantno manjšala. Do prve večje izgube mase je prišlo pri temperaturi 190-220 °C, kjer se je začela termična razgradnja utrjene MUF lepilne smole. Naslednjo izgubo mase smo zaznali pri temperaturi okoli 300 °C, pri temperaturi od 319 °C do 328 °C pa je prišlo do največje izgube mase, pri čemer nismo ugotovili posebne odvisnosti od deleža dodanega AS. Izguba mase do temperature 430 °C, ko se je zaključilo glavno območje termične razgradnje, je bila pri 0,2 % AS 60,2 %, pri 0,3 % AS 60,5 % ter pri 0,4 % AS 60,3 %. Ko se je zaključil glavni del termične razgradnje utrjene MUF lepilne smole, smo opazili dodatni izgubi mase in sicer pri temperaturah okoli 480 °C in okoli 710 °C, ki verjetno predstavljata nastanek in izhlapevanje plinov.

V primeru uporabe AS utrjevalca, je bila temperatura, pri kateri je prišlo do največje izgube mase, v povprečju za okoli 35 °C nižja pri MUF lepilni smoli v primerjavi z MF lepilno smolo, izguba mase pa je bila po zaključku glavnega dela termične razgradnje pri MUF lepilni smoli okoli 11 % večja. Če primerjamo rezultate ugotavljanja termične stabilnosti utrjene MUF lepilne smole odvisno od vrste dodanega utrjevalca, vidimo, da bistvenih razlik med utrjevalcema ni, ne v temperaturi, pri kateri pride do največje izgube mase, kot tudi ne v izgubi mase.



Slika 41: TG in DTG krivulje MUF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža AF

Figure 41: TG and DTG curves of MUF adhesive mixtures with different amount of AF



Slika 42: TG in DTG krivulje MUF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža AS

Figure 42: TG and DTG curves of MUF adhesive mixtures with different amounts of AS

Če primerjamo rezultate meritev termične stabilnosti kombinacij obeh lepilnih smol in utrjevalcev, vidimo, da ima na termično stabilnost utrjenega lepila večji vpliv vrsta lepilne smole kot pa vrsta in delež utrjevalca. Ne glede na vrsto in delež utrjevalca, smo do 47 °C nižjo temperaturo termične razgradnje in do 12 % večjo izgubo mase ugotovili pri MUF lepilni smoli. To pomeni, da je MUF lepilna smola v primerjavi z MF lepilno smolo termično manj stabilna oziroma da do termične razgradnje pri njej pride prej, pri čemer pa je tudi izguba mase večja.

Siimer in sod. (2008) so ugotavljali vpliv dodajanja melamina UF lepilni smoli na termično stabilnost utrjenega lepila in ugotovili, da se je z večanjem deleža melamina termična stabilnost povečala. Predvidevajo, da večja vsebnost melamina vodi do višje stopnje kondenzacije in posledično do smole z višjo molekulsko maso v primerjavi s smolo z manjšo vsebnostjo melamina. V primeru smole z večjo vsebnostjo melamina se ustvari bolj tesna in toga strukturna mreža, posledica česar je zmanjšano izhlapevanje vode in manjša izguba mase. Prisotnost triazinskega obroča v strukturi MUF in MF lepilne smole tako zagotavlja boljšo hidrolitsko in termično stabilnost v primerjavi z UF lepilno smolo. Tudi Tong in sod. (2010) so razlog za boljšo termično odpornost mikrokapsul, ki so jih izdelali z dodatkom melamina UF smoli, pripisali triazinskemu obroču v melaminu. Z dodatkom melamina UF smoli se zmanjša fleksibilnost molekulskih verig, kar povzroči večjo togost verig ter zvišanje temperature termične razgradnje.

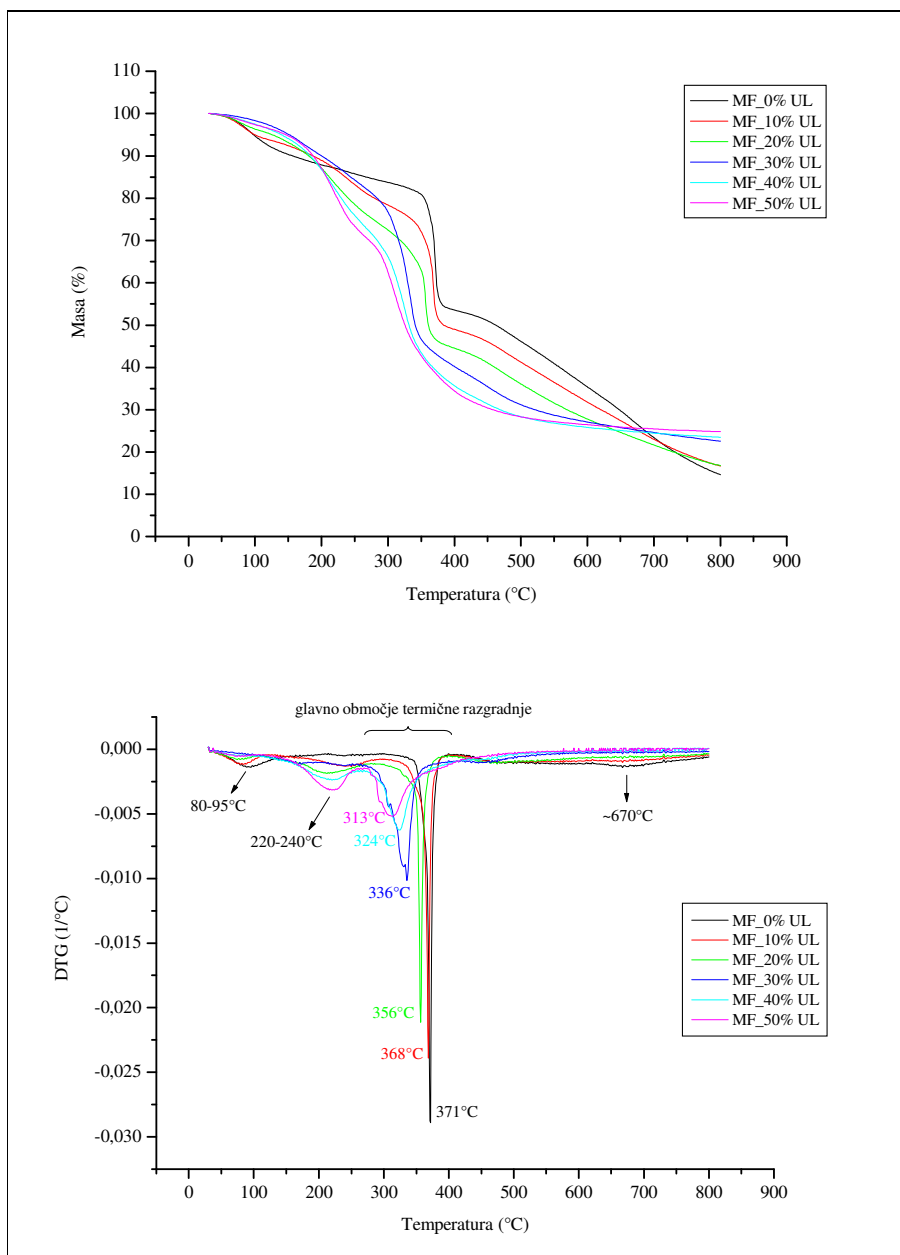
4.2.4.2 Termična stabilnost lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL

Rezultati TGA meritev utrjenih MF in MUF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL so prikazani na sliki 43 za utrjen MF-UL lepilni sistem in na sliki 44 za utrjen MUF-UL lepilni sistem. Kot utrjevalec smo uporabili 0,3 % AF.

Na sliki 43 so prikazane meritve termične stabilnosti za MF lepilno smolo v odvisnosti od deleža UL. Za primerjavo smo določili tudi termično stabilnost MF lepilne smole brez UL. Iz slike je razvidno, da so z večanjem deleža UL v MF lepilni mešanici, nastale razlike v termični stabilnosti lepilne mešanice. Temperatura, pri kateri je prišlo do največje izgube mase, se je z večanjem deleža UL v lepilni mešanici, močno znižala in sicer iz 371 °C pri lepilni mešanici brez UL na 313 °C pri lepilni mešanici s 50 % deležem UL. Poleg glavnega območja termične razgradnje smo zaznali tudi druga območja izgube mase. Izgubo mase pri temperaturi 80-95 °C povezujemo z izhlapevanjem vode v vzorcu, vidimo pa, da je ta izguba z naraščanjem deleža UL v vzorcu vedno manj izrazita, namreč pri višjih deležih UL se je masa vzorca od začetka segrevanja konstantno zmanjševala. Izguba mase je nastala tudi pri temperaturi 220-240 °C, smo pa na tem temperaturnem območju opazili ravno nasproten pojav, namreč z večanjem deleža UL se je izguba mase povečevala. Pri tej temperaturi naj bi prišlo do izhlapevanja formaldehida, vendar predvidevamo, da pri vzorcih z večjim deležem UL pride tudi do izhlapevanja nezregiranih glikolov. Pri večjem deležu UL je tako delež nezregiranih glikolov večji in posledično večja izguba mase na tem območju. Če primerjamo izgube mase na temperaturnem območju do 430 °C, vidimo, da je pri vzorcu brez UL izrazit en vrh izgube mase, pri temperaturi 371 °C, medtem ko z večanjem deleža UL v lepilni mešanici vedno bolj postaja izrazit tudi vrh pri nižji temperaturi, torej 220-240 °C. Z večanjem deleža UL v lepilni mešanici se povečuje izguba mase pri nižji temperaturi, hkrati pa se tudi termična razgradnja začne pri nižji temperaturi.

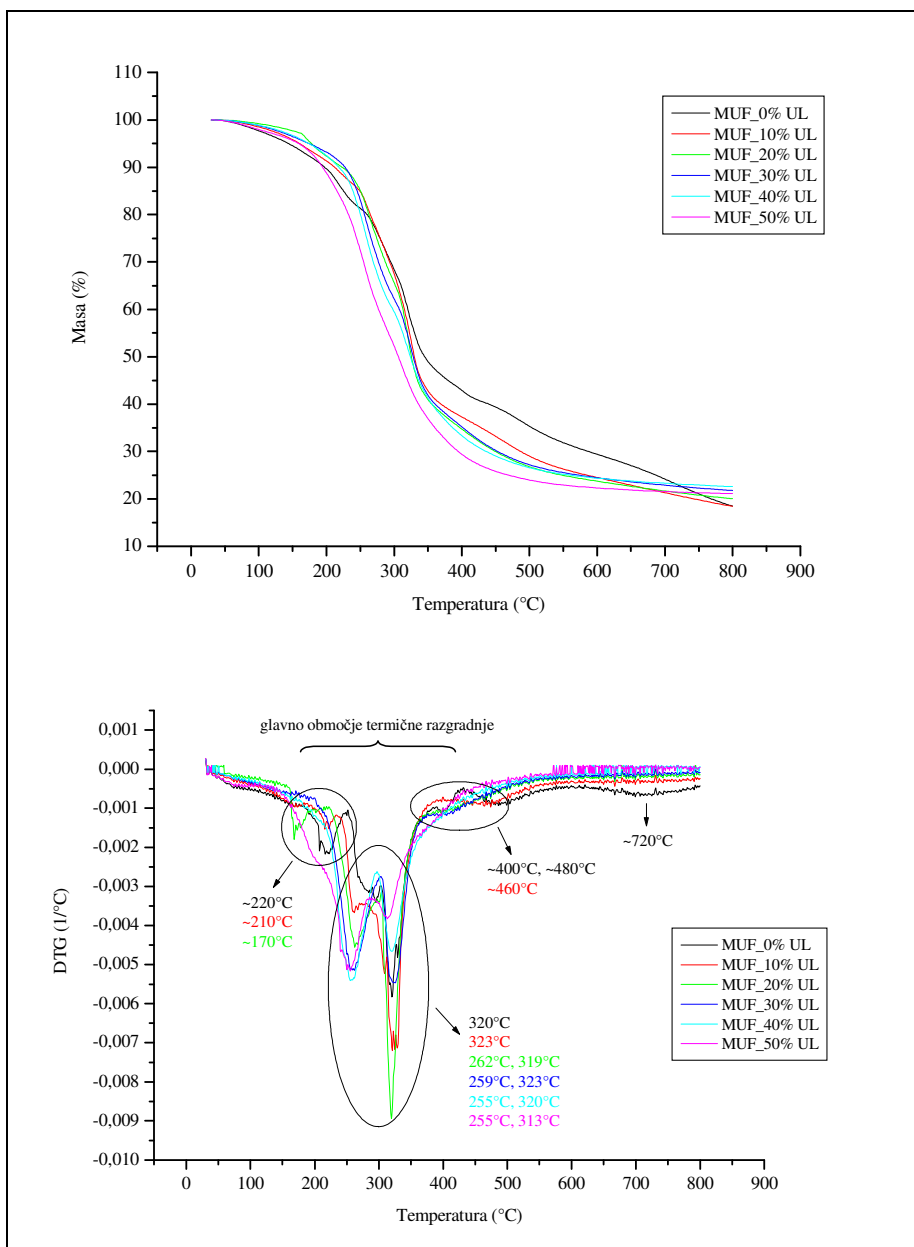
Od deleža UL v lepilni mešanici je bila odvisna tudi izguba mase po zaključku glavnega dela termične razgradnje. Izguba mase se je z večanjem deleža UL v lepilni mešanici močno povečala. Do temperature 430 °C je bila izguba mase pri vzorcu brez UL 48,8 %, pri 10 % deležu UL 53,8 %, pri 20 % deležu UL 59,0 %, pri 30 % deležu UL 64,9 %, pri 40 % deležu UL 69,9 % in pri 50 % deležeu UL 70,5 %. Dodatne izgube mase smo zaznali

še pri temperaturah okoli 470 °C in 670 °C, kar lahko pripišemo nastanku in izhajanju plinastih produktov. Pri teh temperaturah se je izguba mase z večanjem deleža UL v lepilni mešanici manjšala, kar je lahko posledica tega, da je bila pri večjih delež UL izguba mase večja že pri nižjih temperaturah.



Slika 43: TG in DTG krivulje MF-UL lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL

Figure 43: TG and DTG curves of MF-LW adhesive mixtures with different LW loading



Slika 44: TG in DTG krivulje MUF-UL lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL

Figure 44: TG and DTG curves of MUF-LW adhesive mixtures with different LW loading

Slika 44 prikazuje termično stabilnost MUF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL. Vidimo, da so nastale razlike v termični stabilnosti MUF lepilne smole v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici. Največje izgube mase so se pojavile na temperaturnem območju med 255 in 323 °C, pri čemer smo, podobno kot v primeru MF lepilnih mešanic, opazili, da je bil pri lepilni mešanici brez UL bolj izrazit en vrh, medtem ko se je z večanjem deleža UL v lepilni mešanici začel pojavljati še drug vrh, pri temperaturi 255-262 °C, ki je postajal tudi vedno bolj izrazit. Tako se je največja izguba mase z večanjem deleža UL v lepilni mešanici, pojavljala pri nižji temperaturi. Izgube mase zaradi

izhlapevanja vode pri temperaturi do 100 °C nismo zaznali, saj se je masa konstantno manjšala že od začetka segrevanja. Dodatne izgube mase so se pojavile pri temperaturi 170-220 °C, kar je verjetno predvsem posledica izhajanja nezregiranih glikolov v UL, ter pri temperaturi okoli 460-480 °C in 720 °C, ki jih povezujemo z izhajanjem plinskih produktov. Izguba mase do temperature 430 °C, ko se je zaključilo glavno območje termične razgradnje, je bila pri MUF lepilni mešanici brez UL 61,0 %, pri 10 % deležu UL 66,9 %, pri 20 % deležu UL 70,6 %, pri 30 % deležu UL 70,5 %, pri 40 % deležu UL 72,2 % in pri 50 % deležu UL 75,7 %.

Če primerjamo termično stabilnost MF in MUF lepilne smole v kombinaciji z UL, vidimo, da so MF lepilne mešanice termično bolj stabilne, saj je do njihove termične razgradnje v primerjavi z MUF lepilnimi mešanicami prišlo pri približno 47 °C višji temperaturi, pa tudi izguba mase je bila za skoraj četrtino manjša. Ne glede na vrsto lepilne smole se je z večanjem deleža UL v lepilni mešanici temperatura termične razgradnje znižala, izguba mase pa povečala. Že iz DSC meritev (poglavje 4.2.3.2) smo ugotovili, da je UL v lepilni mešanici upočasnil proces utrjevanja lepilne mešanice ter zmanjšal entalpijo, kar pomeni, da je UL zmanjšal reaktivnost lepilne mešanice, hkrati pa tudi stopnjo zamreženja. Sklepamo, da je zaradi nižje stopnje zamreženja zmanjšana tudi termična stabilnost, torej, da z večanjem deleža UL v lepilni mešanici pride do termične razgradnje pri nižji temperaturi, pri čemer pa je tudi izguba mase večja. V DSC termogramih smo opazili, da se je krivulja po drugem vrhu, z večanjem deleža UL, vedno manj vračala nazaj na bazno linijo, in se vedno bolj pomikala v eksotermno smer, kar smo povezali s termično degradacijo utrjenega lepila (nad 280 °C). Sklepali smo, da se temperatura termične degradacije s povečanjem deleža UL v lepilni mešanici zniža, hkrati pa do termične degradacije pride prej v kombinaciji UL z MUF lepilno smolo, kar lahko na podlagi TGA meritev tudi potrdimo.

4.2.5 FTIR spektri različnih lepilnih mešanic

4.2.5.1 FTIR spektri lepilnih mešanic v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca

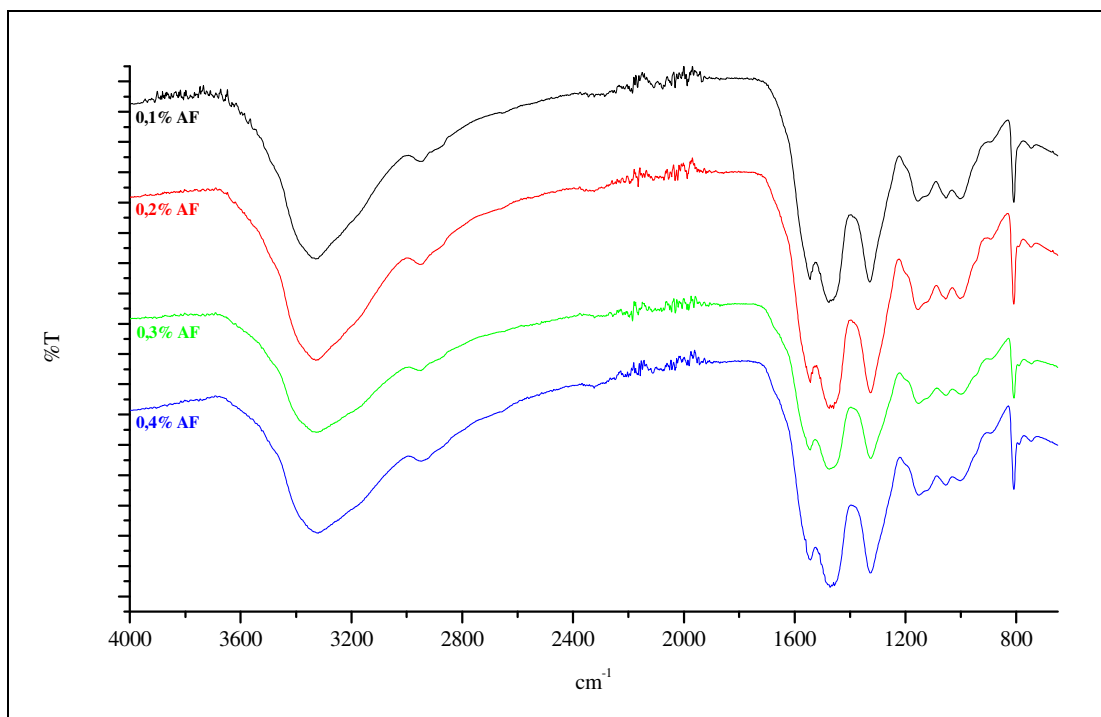
FTIR spektri MF in MUF lepilnih mešanic v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca so prikazani na sliki 45 za MF-AF lepilno mešanico, na sliki 46 za MF-AS lepilno mešanico, na sliki 47 za MUF-AF lepilno mešanico in na sliki 48 za MUF-AS lepilno mešanico.

Iz slik 45 in 46 vidimo, da vrsta in delež utrjevalca, dodanega MF lepilni smoli, nista vplivala na spremembo funkcionalnih skupin utrjenega lepilnega sistema in iz tega sklepamo, da utrjevalec ne vpliva na strukturo utrjenega lepilnega sistema. Iz FTIR spektrov utrjene MF lepilne smole lahko, neodvisno od vrste in deleža utrjevalca, vidimo nekaj značilnih trakov. Absorpcijski trak pri približno 3330 cm⁻¹ nakazuje prisotnost aromatskih -NH₂ skupin melamina, hkrati pa tudi prisotnost -NH in -OH skupin v zreagiranem lepilnem sistemu (slika 4). Naslednji trak je pri okoli 2950 cm⁻¹. Šibek signal pri tej valovni dolžini dokazuje prisotnost C-H vezi v metilen etrskem mostičku (-CH₂-O-CH₂-), -CH₂-OH in N-CH povezavah ter metilnih in etilnih skupinah. Absorpcijski trakovi pri valovni dolžini okoli 1540, 1470 in 1325 cm⁻¹ nakazujejo prisotnost aromatskega obroča melamina in raztezanje C-N vezi v njem, hkrati pa

prisotnost C-H vezi $-\text{CH}_2$ skupine metilenskega mostička. Pri približno 1150 do 1000 cm^{-1} se nahajajo absorpcijski trakovi, značilni za kisik v metilen etrskem mostičku in za enojne C-OH vezi. Izrazit je absorpcijski trak pri valovni dolžini 809 cm^{-1} , ki pripada triazinskemu obroču melamina (Salaün in Vroman, 2008; Samaržija-Jovanović in sod., 2011; Rupnik, 2012; Tong in sod., 2010; Zorba in sod., 2008).

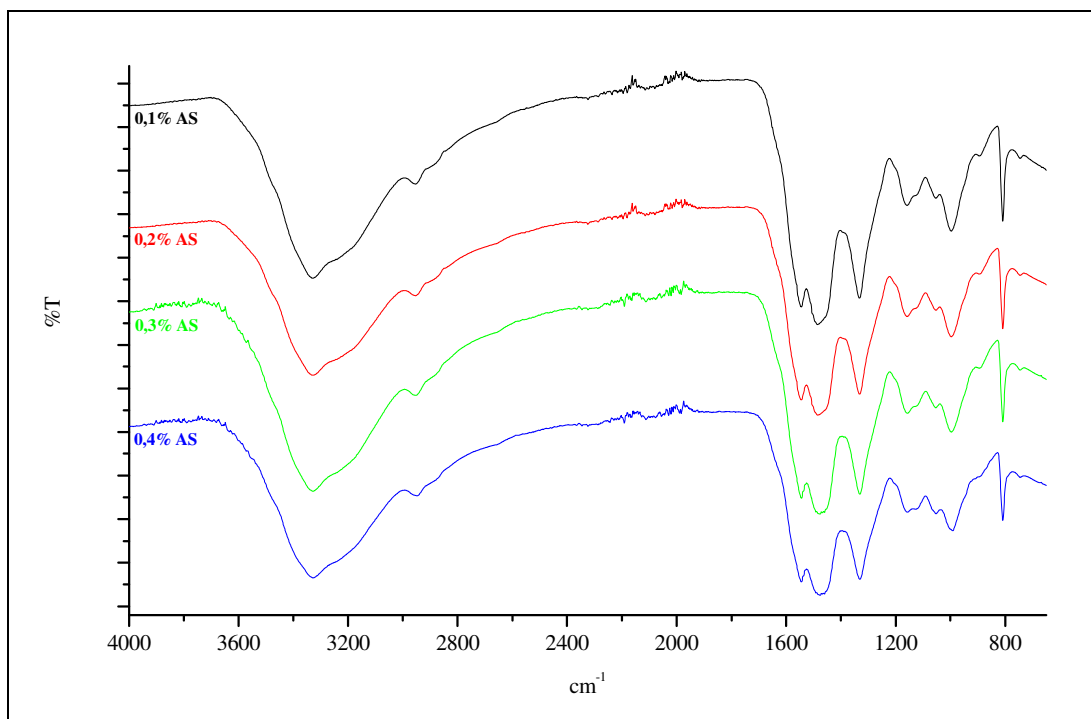
Na slikah 47 in 48 so prikazani spektri utrjene MUF lepilne smole. Tako kot v primeru MF lepilne smole, vidimo, da vrsta in delež utrjevalca nista vplivala na prisotnost funkcionalnih skupin. V primeru $0,1\%$ količine dodanega AS MUF lepilni smoli FTIR spektra nismo posneli, saj je bil čas utrjevanja lepilne mešanice predolg.

Pri MUF lepilni smoli smo zaznali podobne absorpcijske trakove kot pri MF lepilni smoli. Absorpcijski trak pri okoli 3320 cm^{-1} nakazuje prisotnost aromatskih $-\text{NH}_2$ skupin melamina, hkrati pa tudi prisotnost $-\text{NH}$ in $-\text{OH}$ skupin v zreaganem lepilnem sistemu (slika 5). Trak pri valovni dolžini okoli 2960 cm^{-1} dokazuje prisotnost C-H vezi v metilen etrskem mostičku ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$), $-\text{CH}_2\text{OH}$ in N-CH povezave ter metilnih in etilnih skupinah. Absorpcijski trakovi pri valovnih dolžinah približno 1540 , 1490 in 1340 cm^{-1} nakazujejo prisotnost triazinskega obroča melamina in raztezanje C-N vezi v njem, hkrati pa prisotnost $-\text{CH}_2$ skupine metilenskega mostička. Pri valovnih dolžinah od 1195 do 1000 cm^{-1} se nahajajo absorpcijski trakovi, značilni za kisik v metilen etrskem mostičku in za enojne C-OH vezi. Prav tako je izrazit absorpcijski trak pri valovni dolžini 810 cm^{-1} , ki pripada triazinskemu obroču melamina (Salaün in Vroman, 2008; Samaržija-Jovanović in sod., 2011; Rupnik, 2012; Tong in sod., 2010; Zorba in sod., 2008). Poleg omenjenih trakov, ki so skupni z utrjeno MF lepilno smolo, smo v primeru MUF lepilne smole opazili še dva dodatna absorpcijska trakova in sicer pri valovnih dolžinah približno 1640 in 1250 cm^{-1} . Prvi dokazuje prisotnost karbonilne vezi (C=O), ki je značilna za ureo, drugi pa lahko pomeni C-O-C vez metilen etrskega mostička (Samaržija-Jovanović in sod., 2011; Zorba in sod., 2008). Na podlagi prisotnosti dodatnega absorpcijskega traku pri MUF lepilni smoli, ki nakazuje prisotnost metilen etrskega mostička in večje intenzitete traku pri valovni dolžini med 1150 in 1000 cm^{-1} pri MUF lepilni smoli, ki prav tako nakazuje prisotnost metilen etrskega mostička, sklepamo, da utrjena MUF lepilna smola vsebuje več metilen etrskih mostičkov v primerjavi z MF lepilno smolo. Ker so metilen etrski mostički manj stabilni, to lahko vpliva na slabšo termično stabilnost MUF lepilne smole. Naša predvidevanja so skladna z ugotovitvami TGA meritev (poglavje 4.2.4.1), ki so pokazale, da je MUF lepilna smola v primerjavi z MF lepilno smolo termična manj stabilna, torej, da do njene razgradnje pride pri nižji temperaturi, hkrati pa je tudi izguba mase večja.



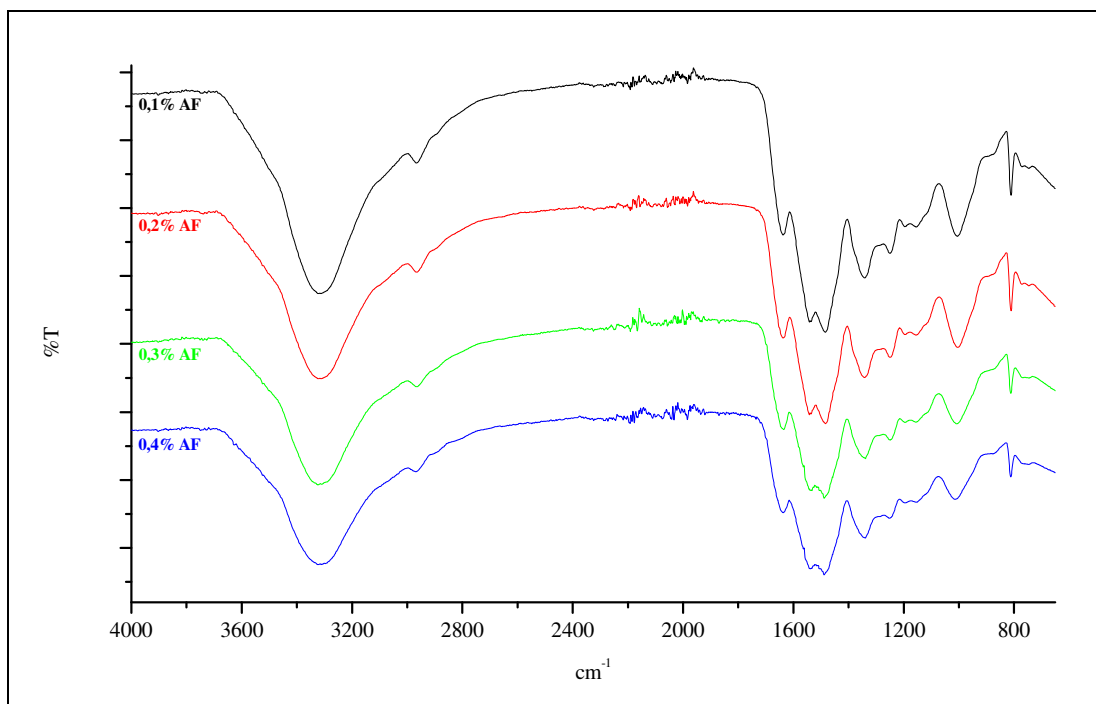
Slika 45: FTIR spektri MF lepilnih mešanic z različnimi deleži AF

Figure 45: FTIR spectra of MF adhesive mixtures with different amounts of AF



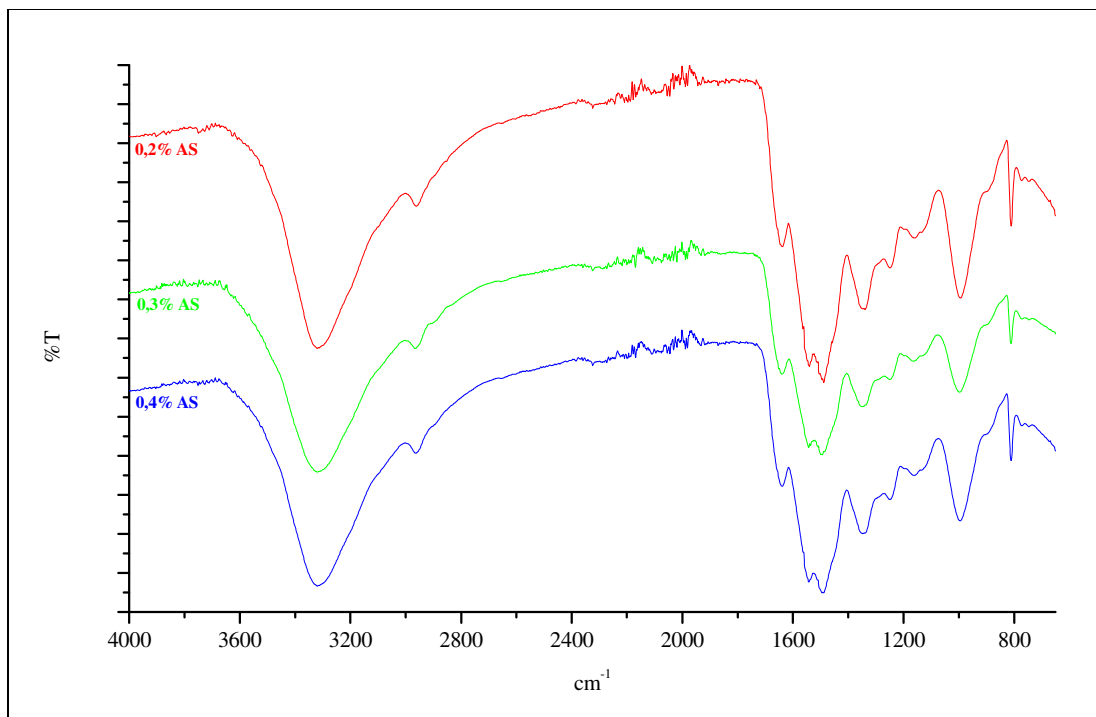
Slika 46: FTIR spektri MF lepilnih mešanic z različnimi deleži AS

Figure 46: FTIR spectra of MF adhesive mixtures with different amounts of AS



Slika 47: FTIR spektri MUF lepilnih mešanic z različnimi deleži AF

Figure 47: FTIR spectra of MUF adhesive mixtures with different amounts of AF

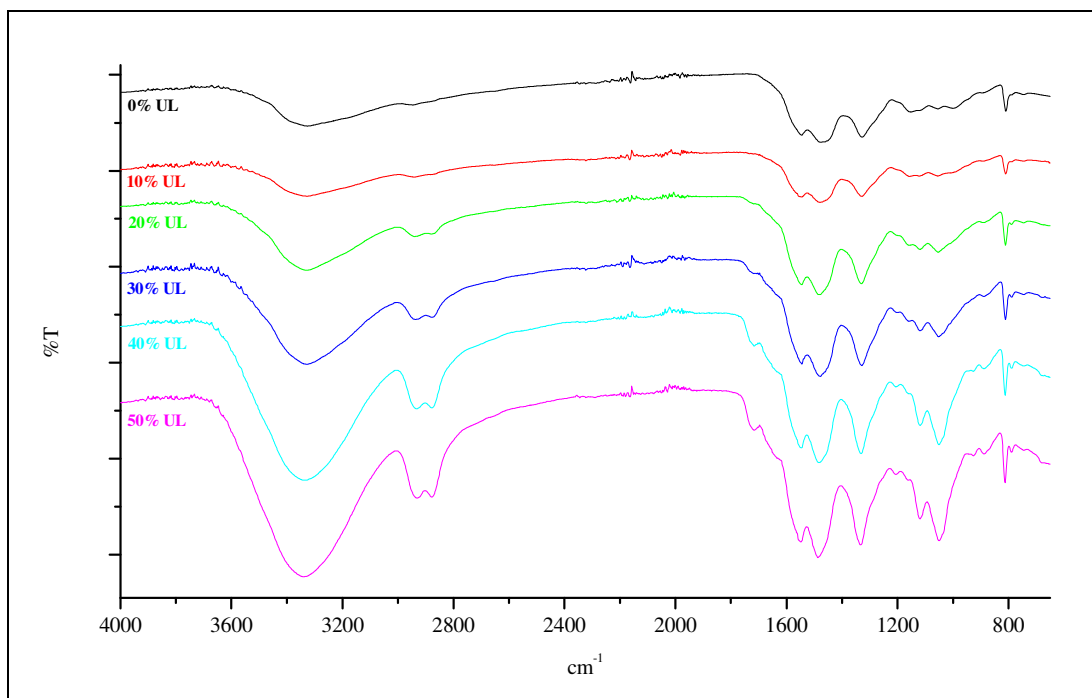


Slika 48: FTIR spektri MUF lepilnih mešanic z različnimi deleži AS

Figure 48: FTIR spectra of MUF adhesive mixtures with different amounts of AS

4.2.5.2 FTIR spektri lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL

FTIR spektri MF in MUF lepilnih mešanic v odvisnosti od deleža UL so prikazani na sliki 49 za MF-UL lepilno mešanico in na sliki 50 za MUF-UL lepilno mešanico. Kot utrjevalec smo uporabili 0,3 % AF.

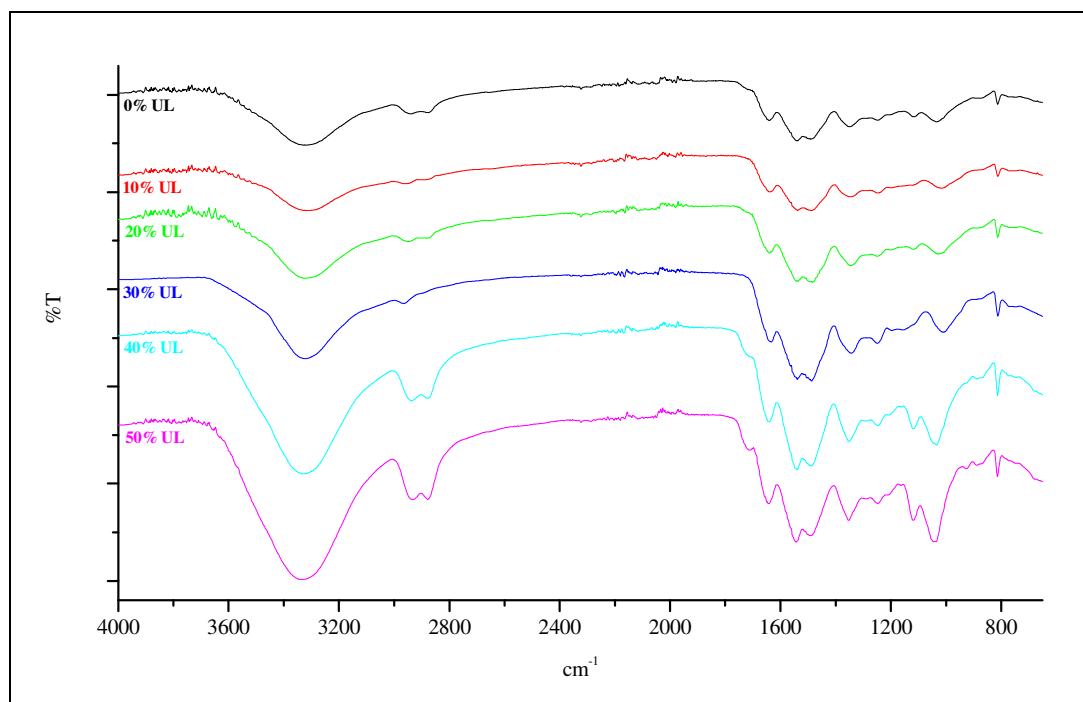


Slika 49: FTIR spektri MF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL

Figure 49: FTIR spectra of MF-LW adhesive mixtures with different LW loading

Iz slike 49 je razvidno, da so z večanjem deleža UL v MF lepilni mešanici nastale razlike v prisotnosti funkcionalnih skupin in vezi utrjenih lepilnih mešanic. S povečanjem deleža UL v lepilni mešanici se je povečala intenziteta absorpcijskega traku pri valovni dolžini okoli 3330 cm⁻¹, ki je značilna za amino in -OH skupine. Predvidevamo, da se je intenziteta traku pri tej valovni dolžini z večanjem deleža UL povečala na račun -OH skupin, prisotnih v UL in sicer v celulozni verigi, ligninu in nezreagiranih glikolih (Rupnik, 2012). Absorpcijski trak pri približno 2940 cm⁻¹ je bil z večanjem deleža UL tudi bolj intenziven, hkrati pa smo opazili, da se je pri deležu UL v lepilni mešanici 30 % in več pojavil še dodaten absorpcijski trak in sicer pri okoli 2880 cm⁻¹. Na tem območju je značilno nihanje C-H vezi (Tong in sod., 2010). Pri večanju deleža UL v lepilni mešanici se lahko takšne povezave povečujejo na račun depolimeriziranih komponent lesa, novonastalih produktov utekočinjanja in nezreagiranih glikolov. Prav tako se je povečala intenziteta trakov pri 1550, 1480 in 1330 cm⁻¹, ki so značilni za prisotnost aromatskega obroča. Poleg aromatskega obroča melamina, z večanjem deleža UL v lepilno mešanico vnesemo tudi lignin oziroma razpadne produkte lignina, ki ima izrazit aromatski značaj. Poleg tega smo kot katalizator pri utekočinjanju lesa uporabili p-toluensulfonsko kislino, ki ima v svoji strukturi prav tako aromatski obroč. Absorpcijski trak pri 1150-1120 cm⁻¹ povezujemo z

nihanjem C-O-C vezi, ki so v MF lepilni smoli prisotne v metilen etrskih mostičkih, v lesu pa v celulozi in hemicelulozah. Ko smo v lepilno mešanico vnesli UL, se je število takšnih vezi povečalo, saj so v UL prisotne različne sladkorne enote kot posledica razgradnje celuloze in hemiceluloz, poleg tega pa tudi del visokokristalinične celuloze, ki se ni popolnoma utekočinila. Trak pri 1050 cm^{-1} nakazuje prisotnost kisika v metilen etrskih mostičkih ter C-OH vezi lepilne smole in C-O vezi pri celulozi in hemicelulozah (Humar, 2002). Zaznali smo tudi značilen trak triazinskega obroča melamina pri 810 cm^{-1} , se pa v lesu pri tej valovni dolžini pojavlja tudi nihanje benzenovih obročev lignina in nihanje manana hemiceluloz, kar lahko pojasni nekoliko večjo intenziteto tega traku pri višjih deležih UL v lepilni mešanici.



Slika 50: FTIR spektri MUF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL

Figure 50: FTIR spectra of MUF-LW adhesive mixtures with different LW loading

Iz slike 50 je razvidno, da tako kot pri MF-UL lepilnih mešanicah tudi pri MUF-UL lepilnih mešanicah z večanjem deleža UL v lepilni mešanici prihaja do sprememb v FTIR spektrih. Zaradi -OH skupin v UL se poveča intenziteta pri približno 3320 cm^{-1} , poleg absorpcijskega traku pri 2950 cm^{-1} se pri deležu UL 30 % in več pojavi še dodatni trak pri 2880 cm^{-1} , ki nakazuje povečanje števila C-H vezi, ki se povečajo zaradi UL, ki vsebuje depolimerizirane komponente lesa, novonastale produkte utekočinjanja in nezreagirane glikole. Absorpcijski trakovi pri 1540 , 1490 in 1350 cm^{-1} nakazujejo prisotnost aromatskega obroča melamina, z UL pa v lepilno mešanico vnesemo tudi lignin oziroma razpadne produkte lignina, ki ima izrazit aromatski značaj ter p-toluensulfonsko kislino, ki ima v svoji strukturi aromatski obroč in smo jo uporabili kot katalizator pri utekočinjanju. Izrazit je absorpcijski trak pri $1010\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$, njegova intenziteta pa je pri višjih deležih UL v lepilni mešanici, večja. Dokazuje prisotnost kisika v metilen etrskih mostičkih, C-OH vezi lepilne smole ter C-O vezi celuloze in hemiceluloz. Absorpcijski trak pri 811 cm^{-1}

dokazuje prisotnost triazinskega obroča lepilne smole, lahko pa tudi nihanje benzenovih obročev lignina in mananov hemiceluloz. V primeru MUF lepilne smole v kombinaciji z UL smo opazili še dva absorpcijska trakova in sicer pri približno 1630 cm^{-1} , ta nakazuje prisotnost karbonilne vezi ($\text{C}=\text{O}$), značilne za ureo, in pri okoli 1250 cm^{-1} , ki lahko pomeni C-O-C vez metilen etrskega mostička (Samaržija-Jovanović in sod., 2011; Zorba in sod., 2008).

4.3 LASTNOSTI IVERNIH PLOŠČ Z DODANIM UTEKOČINJENIM LESOM

4.3.1 TGA meritve vzorcev ivernih plošč

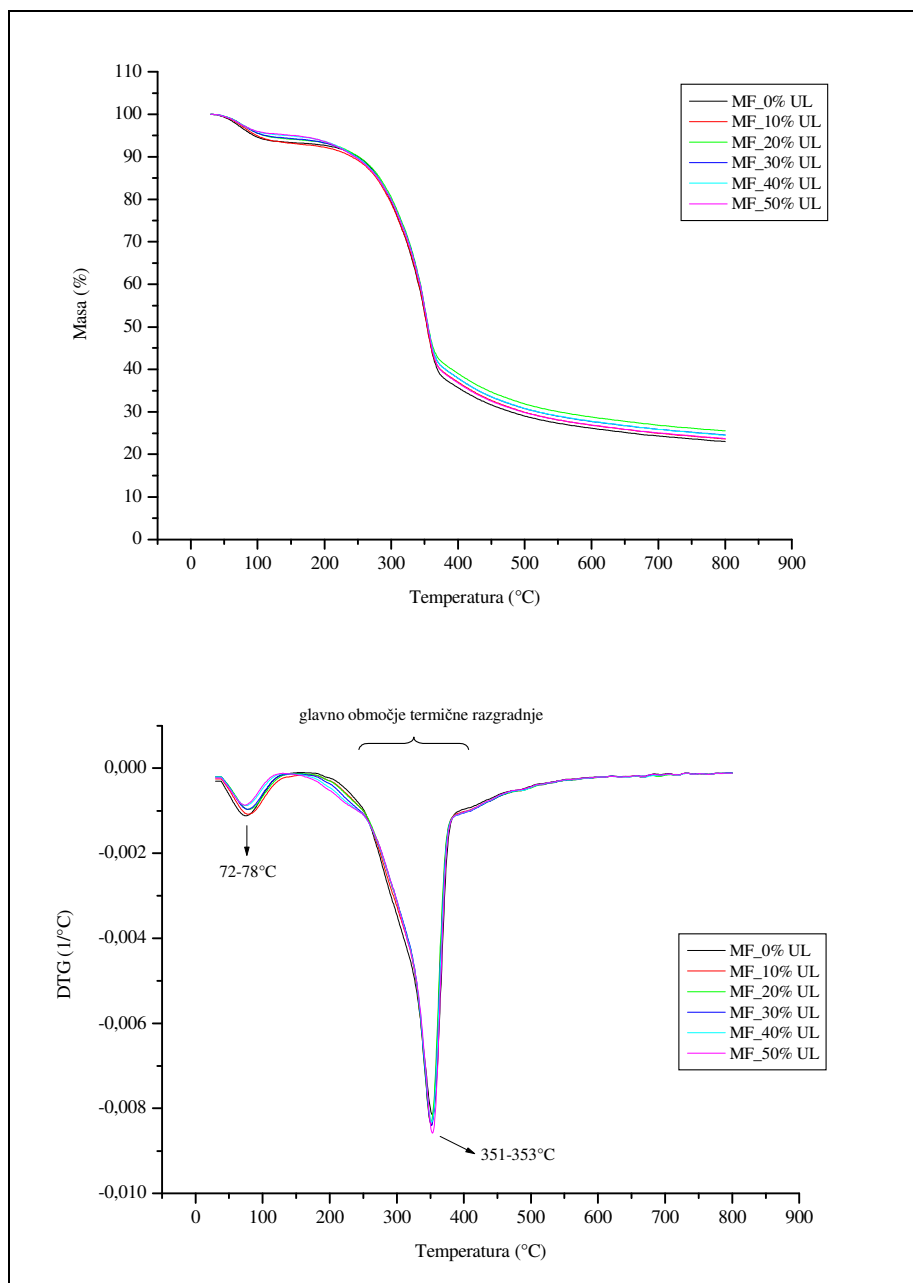
4.3.1.1 Termična stabilnost ivernih plošč v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici

Rezultati TGA meritev termične stabilnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo MF in MUF lepilnih mešanic z različnimi deleži UL, so prikazani na sliki 51 in 52. Kot utrjevalec smo uporabili 3 % AF.

Iz slike 51 je razvidno, da delež UL v MF lepilni mešanici, katero smo uporabili za izdelavo ivernih plošč, ni vplival na termično stabilnost ivernih plošč. Pri vseh ivernih ploščah je bil potek termične razgradnje približno enak. Do največje izgube mase je prišlo pri temperaturi $351\text{--}353\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pred tem je do okoli 7 % izgube mase prišlo tudi v območju temperature $72\text{--}78\text{ }^{\circ}\text{C}$, kar je posledica izhajanja vlage, ki je prisotna v iverni plošči.

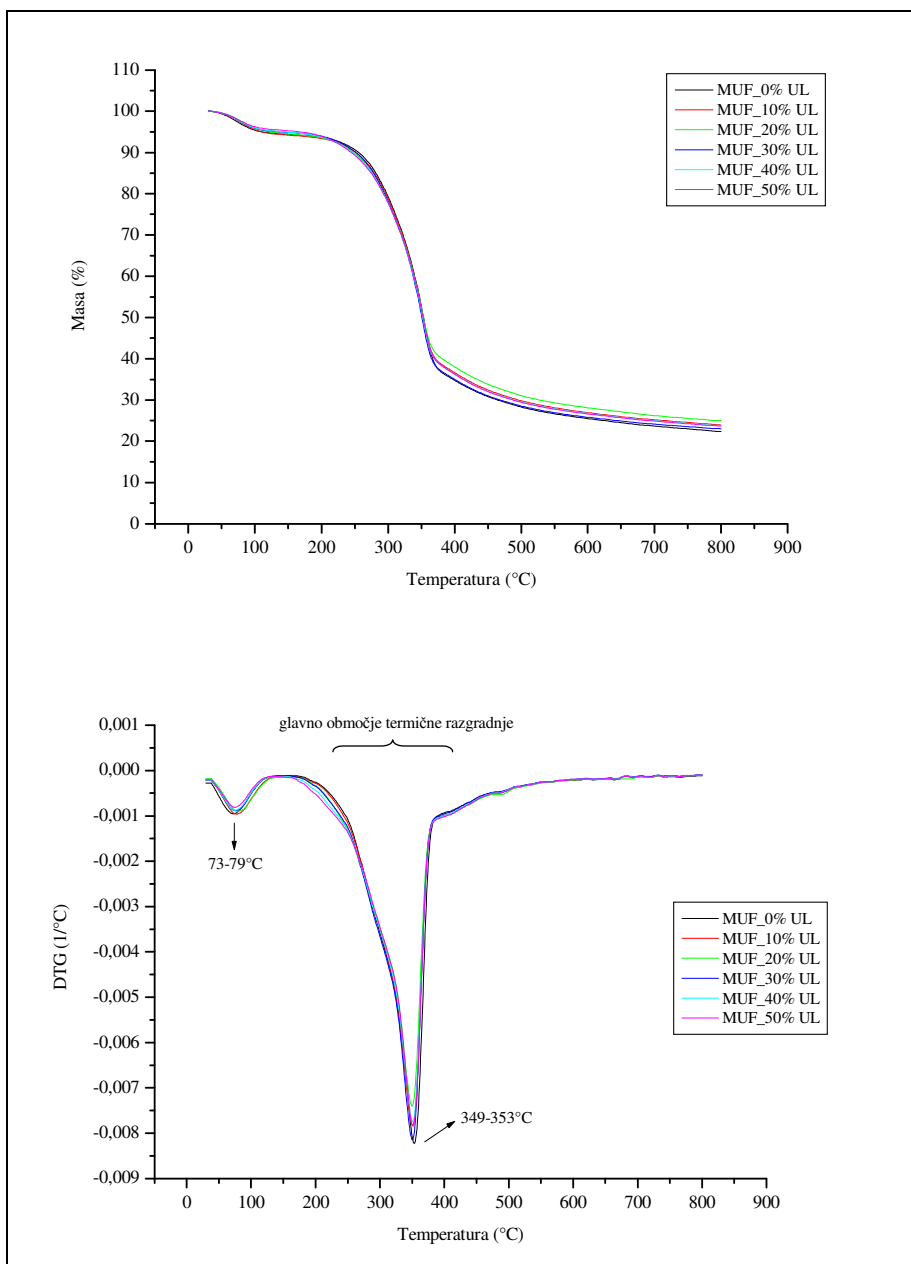
Tako kot v primeru MF tudi pri MUF lepilnih mešanicah delež UL v lepilni mešanici ni vplival na termično stabilnost izdelanih ivernih plošč (slika 52). Potek termične razgradnje je bil pri vseh ivernih ploščah približno enak, z največjo izgubo mase pri temperaturi $349\text{--}353\text{ }^{\circ}\text{C}$ ter izgubo mase (do okoli 6 %) zaradi izhajanja vlage pri temperaturi $73\text{--}79\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ugotovili smo, da delež UL v lepilni mešanici ni vplival na termično stabilnost izdelanih ivernih plošč, prav tako pa na termično stabilnost ni vplivala niti vrsta lepilne smole. Tako pri MF kot tudi pri MUF lepilni smoli v kombinaciji z UL, smo namreč največjo izgubo mase zaznali pri približno enaki temperaturi (povprečno $351\text{ }^{\circ}\text{C}$). Razlog za to pripisujemo dejstvu, da je glede na maso iverne plošče, delež lepila premajhen, da bi bistveno vplival na termično stabilnost celotne iverne plošče in je tako termična stabilnost plošče odvisna predvsem od termične stabilnosti lesnega materiala, ki ga uporabimo za izdelavo ivernih plošč.



Slika 51: TG in DTG krivulje vzorcev ivernih plošč, izdelanih z uporabo MF-UL lepilnih mešanic, v odvisnosti od deleža UL

Figure 51: TG and DTG curves of particleboard samples made by use of MF-LW adhesive mixtures with different LW loading



Slika 52: TG in DTG krivulje vzorcev ivernih plošč, izdelanih z uporabo MUF-UL lepilnih mešanic, v odvisnosti od deleža UL

Figure 52: TG and DTG curves of particleboard samples made by use of MUF-LW adhesive mixtures with different LW loading

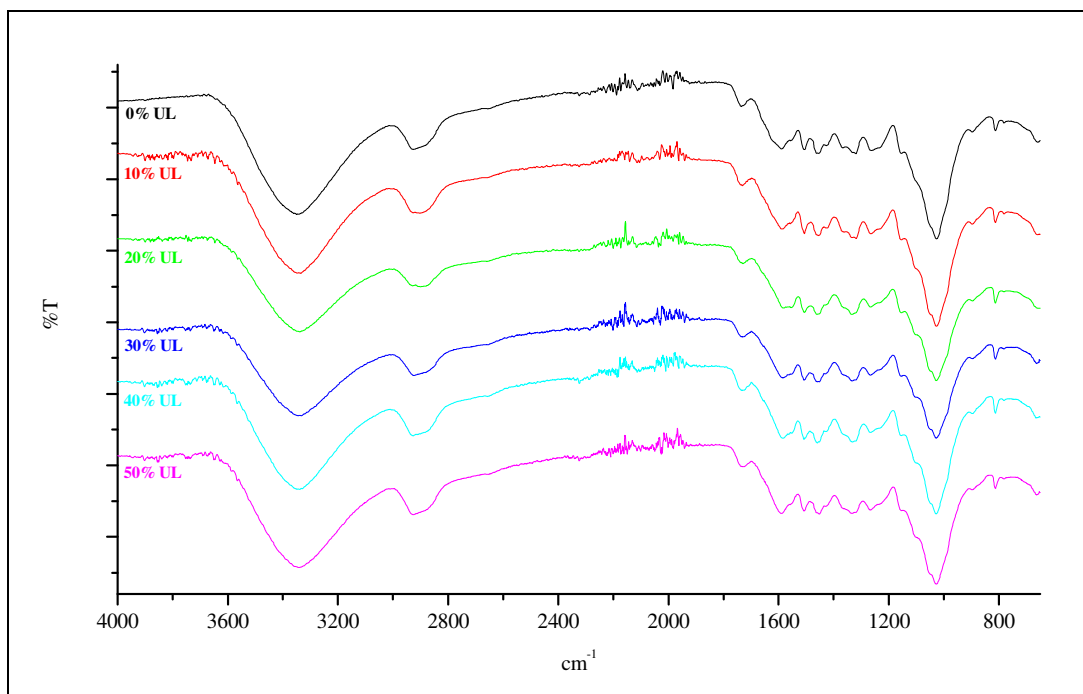
4.3.2 FTIR spektri vzorcev ivernih plošč

4.3.2.1 FTIR spektri vzorcev ivernih plošč v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici

FTIR spektri vzorcev ivernih plošč v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici so prikazani na sliki 53 za iverne plošče, izdelane z uporabo MF-UL lepilnih mešanic in na sliki 54 za iverne plošče, izdelane z uporabo MUF-UL lepilnih mešanic. Kot utrjevalec smo uporabili 3 % AF.

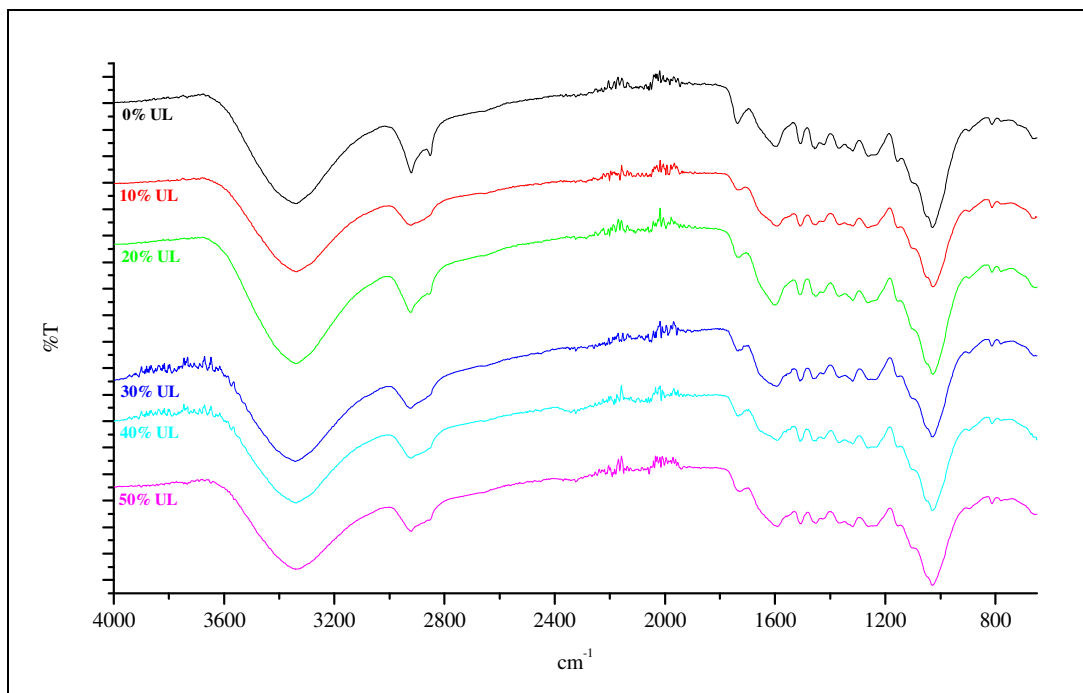
Iz slik 53 in 54 je razvidno, da pri večanju deleža UL v lepilni mešanici, praktično ni bilo razlik v FTIR spektrih posameznih vzorcev ivernih plošč. Tudi razlik med MF in MUF lepilno smolo nismo opazili. Iz tega sklepamo, da sestava lepilne mešanice ne vpliva na spremembe v funkcionalnih skupinah celotne plošče. Predvidevamo, da je razlog za to majhna količina lepila glede na količino lesa (iverja), namreč v zunanjem sloju iverne plošče je bil delež lepila 10,5 %, v srednjem sloju pa 6,5 %. Podobno smo ugotovili tudi pri meritvah termične stabilnosti vzorcev ivernih plošč, kjer je sestava lepilne mešanice oziroma vrsta lepila in delež UL v lepilni mešanici nista vplivala na termično stabilnost celotne iverne plošče (poglavje 4.3.1.1).

Nastali so nekateri značilni absorpcijski trakovi. Absorpcijski trak pri okoli 3340 cm^{-1} označuje prisotnost -OH skupin, ki so prisotne v lesu, trak pri približno 2910 cm^{-1} pa prisotnost C-H vezi metilnih in etilnih skupin. Pri 1730 cm^{-1} je značilno nihanje C=O skupin nekonjugiranih aldehydov, ketonov, karboksilnih skupin oziroma C=O acetilne skupine v ksilanu, traka pri približno 1590 in 1508 cm^{-1} pa povezujemo z nihanjem aromatskega obroča lignina. Na območju valovne dolžine 1450 in 1460 cm^{-1} prihaja do nihanja aromatskega obroča in -CH₃ skupin lignina ter -CH₂ skupin ksilana in celuloze. Pri 1330 - 1320 cm^{-1} lahko pride do nihanja aromatskih -OH skupin celuloze in hemiceluloz ter nihanja -CH₂ skupin celuloze. Pri približno 1265 cm^{-1} pride do nihanja C-O vezi lignina in hemiceluloz. Izrazit absorpcijski trak pri valovni dolžini 1030 cm^{-1} nakazuje prisotnost C-O vezi celuloze in hemiceluloz. Majhen vrh pri približno 812 cm^{-1} pa lahko pomeni nihanje benzenovih obročev lignina ali mananov v hemicelulozah (Zorba in sod., 2008; Humar, 2002).



Slika 53: FTIR spektri ivernih plošč, izdelanih z uporabo MF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL

Figure 53: FTIR spectra of particleboards made by using the MF-LW adhesive mixtures with different LW loading



Slika 54: FTIR spektri ivernih plošč, izdelanih z uporabo MUF-UL lepilnih mešanic z različnimi deleži UL

Figure 54: FTIR spectra of particleboards made by using the MUF-LW adhesive mixtures with different LW loading

4.3.3 Lastnosti ivernih plošč

Glede na to, da smo uspešno sintetizirali UL in določili lastnosti MF in MUF lepilnih mešanic v kombinaciji z UL ter dvema utrjevalcema, AF in AS, smo želeli z uporabo teh lepilnih mešanic izdelati iverne plošče in ugotoviti vpliv različnih dejavnikov na lastnosti izdelanih ivernih plošč. Ugotavljali smo vpliv naslednjih parametrov:

- delež UL v lepilni mešanici,
- vrsta in delež utrjevalca v lepilni mešanici,
- vrsta komercialne lepilne smole,
- formulacija sinteze UL, s katerim smo nadomestili del komercialne lepilne smole,
- gostota iverne plošče,
- delež lepila v zunanjem in srednjem sloju iverne plošče,
- temperatura stiskanja plošč in
- čas stiskanja plošč.

Rezultati preskušanj ivernih plošč so podani v nadaljevanju.

4.3.3.1 Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici

Za ugotavljanje lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici, so bili parametri izdelave plošč naslednji:

- lepilna smola: MF in MUF
- utrjevalec: 3 % AF oziroma 3 % AS
- delež UL: 0-50 %
- $\rho_{H=0\%}$: 0,600 g/cm³
- delež lepila (ZS): 10,5 %
- delež lepila (SS): 6,5 %
- temperatura stiskanja: 180 °C
- čas stiskanja: 3 min
- tlak stiskanja: 3 N/mm²

Rezultati preskušanj ivernih plošč, izdelanih z uporabo MF in MUF lepilne smole z različnimi deleži UL pri utrjevalcih AF in AS, so prikazani v preglednicah 13-16.

Ugotavljali smo lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic, kjer smo različne deleže MF lepilne smole ob uporabi AF utrjevalca nadomestili z UL (preglednica 13). Rezultati so pokazali, da so se lastnosti ivernih plošč z večanjem deleža UL v lepilni mešanici do 20 % izboljšale v primerjavi s ploščo brez UL in se nato pri deležu UL 30 % in več začele slabšati. Upogibna trdnost je bila pri 20 % deležu UL največja in je dosegla vrednost 14,21 N/mm², kar pomeni da je bila za skoraj 13 % boljša kot pri plošči brez UL v lepilni mešanici, kjer je znašala 12,62 N/mm². Pri 50 % deležu UL je bila upogibna trdnost le še 10,94 N/mm², kar pomeni, da je bila za okoli 13 % slabša kot pri plošči brez UL. Elastični modul je bil najnižji pri iverni plošči brez UL v lepilni mešanici in je znašal 2319 N/mm², pri deležu UL 10-50 % pa so se vrednosti gibale med 2500 in 2700 N/mm². Razslojna trdnost se je iz 0,45 N/mm² pri plošči brez UL povečala na 0,54 N/mm² pri 20 %

deležu UL in se pri večjem deležu zopet znižala. Čvrstost površine je bila pri plošči brez UL $0,98 \text{ N/mm}^2$ in se nato z večanjem deleža UL v lepilni mešanici povečala, pri čemer je bila pri 10-30 % deležu UL približno konstantna in sicer so se vrednosti gibale med 1,08 in $1,15 \text{ N/mm}^2$. Pri deležu UL 40 % in več je bila čvrstost površine slabša kot pri plošči brez UL in je pri 50 % deležu znašala le še $0,78 \text{ N/mm}^2$.

Preglednica 13: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo MF-UL lepilnih mešanic z utrjevalcem AF, v odvisnosti od deleža UL

Table 13: The properties of particleboards made by use of the MF-LW adhesive mixtures with AF hardener, depending on LW loading

Lastnosti	Delež UL v lepilni mešanici (%)					
	0	10	20	30	40	50
Debelina (mm)	15,54	15,53	15,55	15,38	15,73	15,77
Gostota (g/cm^3)	0,640	0,636	0,644	0,675	0,648	0,666
Vsebnost vlage (%)	6,22	6,40	5,97	5,73	5,55	5,52
Upogibna trdnost (N/mm^2)	12,62	13,61	14,21	12,52	12,70	10,94
Modul elastičnosti (N/mm^2)	2319	2547	2701	2665	2680	2510
Razslojna trdnost (N/mm^2)	0,45	0,44	0,54	0,48	0,50	0,43
Čvrstost površine (N/mm^2)	0,98	1,15	1,09	1,08	0,88	0,78
Debelinski nabrek (%)	19,35	17,84	19,86	21,61	25,01	29,25
Vsebnost prostega formaldehida (mg/100g)	2,36	2,96	1,83	1,72	1,27	1,28

Podoben trend kot pri čvrstosti površine smo opazili tudi pri debelinskem nabreku, namreč debelinski nabrek je bil pri plošči brez UL in pri ploščah z deležem UL v lepilni mešanici do 30 % približno enak, vrednosti so bile med 17,84 in 21,61 %, pri večjem deležu pa se je močno povečal in pri plošči s 50 % UL v lepilni mešanici znašal že skoraj 30 %. S povečevanjem deleža UL v MF lepilni mešanici pri utrjevalcu AF, se je vsebnost prostega formaldehida na splošno znižala. Pri plošči brez UL je vsebnost prostega formaldehida znašala 2,36 mg/100g, pri 50 % deležu UL pa 1,28 mg/100g, kar je skoraj 46 % manj. Hkrati z vsebnostjo prostega formaldehida, se je z večanjem deleža UL v lepilni mešanici znižala tudi vsebnost vlage v plošči.

Opazili smo, da smo najboljše lastnosti ivernih plošč pri uporabi MF lepilne smole v kombinaciji z UL in AF utrjevalcem, dosegli pri 20 % deležu UL v lepilni mešanici. Pri tem deležu so bile lastnosti plošč boljše kot pri plošči brez UL v lepilni mešanici. Kljub temu, da smo najboljše lastnosti dosegli pri 20 % deležu, pa so bile lastnosti plošč pri 30 % deležu UL približno enake lastnostim plošč brez UL, medtem ko so bile v primeru deleža

40 % in več, slabše. Iz tega sledi, da lahko v primeru uporabe MF lepilne smole in AF utrjevalca v lepilni mešanici, do 30 % lepilne smole nadomestimo z UL in bomo dobili boljše ali vsaj primerljive lastnosti plošč v primerjavi z iverno ploščo brez UL v lepilni mešanici.

Preglednica 14: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo MF-UL lepilnih mešanic z utrjevalcem AS, v odvisnosti od deleža UL

Table 14: The properties of particleboards made by use of the MF-LW adhesive mixtures with AS hardener, depending on LW loading

Lastnosti	Delež UL v lepilni mešanici (%)					
	0	10	20	30	40	50
Debelina (mm)	15,53	15,78	15,59	15,77	15,82	15,90
Gostota (g/cm^3)	0,661	0,644	0,646	0,646	0,631	0,646
Vsebnost vlage (%)	6,12	5,93	5,78	5,93	5,64	5,32
Upogibna trdnost (N/mm^2)	12,96	12,95	13,21	11,85	11,29	10,33
Modul elastičnosti (N/mm^2)	2415	2420	2676	2440	2496	2424
Razslojna trdnost (N/mm^2)	0,38	0,39	0,50	0,44	0,26	0,25
Čvrstost površine (N/mm^2)	1,10	1,05	1,10	1,05	0,85	0,85
Debelinski nabrek (%)	18,64	22,17	22,01	22,14	29,49	32,01
Vsebnost prostega formaldehida (mg/100g)	3,23	3,43	3,49	3,75	3,00	2,45

Pri določanju lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic, kjer smo različne deleže MF lepilne smole ob uporabi AS utrjevalca nadomestili z UL (preglednica 14), smo ugotovili, da so se v primerjavi s ploščo brez UL, lastnosti plošč izboljšale do 20 % deleža UL v lepilni mešanici in se nato pri večjih deležih poslabšale. Upogibna trdnost je pri iverni plošči brez UL v lepilni mešanici znašala $12,96 \text{ N/mm}^2$ in se je z večanjem deleža UL v lepilni mešanici do 20 % povečala. Pri 20 % deležu UL je bila upogibna trdnost največja in je znašala $13,21 \text{ N/mm}^2$. Kljub temu, da smo največji modul elastičnosti izmerili pri plošči z 20 % deležem UL, ta je znašal 2676 N/mm^2 , nismo opazili posebnega trenda v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici, namreč pri ostalih ploščah se je modul elastičnosti gibal med 2415 in 2496 N/mm^2 . Razslojna trdnost je pri iverni plošči brez UL znašala $0,38 \text{ N/mm}^2$ in se je z večanjem deleža UL v lepilni mešanici do 20 % povečala, nato se je njena vrednost znižala in pri 40 % in več dosegla zelo nizko vrednost, $0,26 \text{ N/mm}^2$ in manj. Čvrstost površine je bila pri plošči brez UL in ploščah z do 30 % deležem UL v lepilni mešanici, več ali manj konstantna, od 1,05 do $1,10 \text{ N/mm}^2$, medtem ko se je pri 40 % deležu in več močno zmanjšala in znašala le še $0,85 \text{ N/mm}^2$.

Debelinski nabrek je bil, tako kot čvrstost površine, do 30 % deleža UL približno konstanten in je znašal do okoli 22 %, pri 40 % deležu UL se je povečal na približno 29,5 % in pri 50 % deležu UL na približno 32 %. Vsebnost prostega formaldehida je pri plošči brez UL v lepilni mešanici znašala 3,23 mg/100g in se je z večanjem deleža UL v lepilni mešanici sicer najprej nekoliko povečala, nato pa se je zmanjšala na 3,00 mg/100g pri 40 % deležu UL in 2,45 mg/100g pri 50 % deležu UL. Hkrati z vsebnostjo prostega formaldehida se je z večanjem deleža UL v lepilni mešanici znižala tudi vsebnost vlage v plošči.

Rezultati so pokazali, da se lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo MF lepilne smole v kombinaciji z UL in AS utrjevalcem, z večanjem deleža UL v lepilni mešanici izboljšajo in sicer do 20 % deleža UL, pri večjem deležu pa se poslabšajo. Kljub temu, da smo najboljše lastnosti dosegli pri 20 % deležu, pa so bile lastnosti plošč pri 30 % deležu UL približno enake lastnostim plošč brez UL, medtem ko so bile v primeru deleža 40 % in več, slabše. Iz tega sledi, da lahko v primeru uporabe MF lepilne smole in AS utrjevalca v lepilni mešanici, do 30 % lepilne smole nadomestimo z UL in bomo dobili boljše ali vsaj primerljive lastnosti plošč v primerjavi z iverno ploščo brez UL v lepilni mešanici.

Če primerjamo lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo MF lepilne smole v kombinaciji z različnimi deleži UL, v odvisnosti od vrste utrjevalca, vidimo, da smo v splošnem boljše lastnosti ivernih plošč dosegli pri uporabi AF utrjevalca. Razlike so bile najbolj opazne pri razslojni trdnosti, ki je bila pri uporabi AF utrjevalca v povprečju za 35 % boljša kot pri uporabi AS ter pri vsebnosti prostega formaldehida, ki je bila pri uporabi AF v povprečju za 41 % nižja kot pri uporabi AS. Ne glede na vrsto utrjevalca lahko za izdelavo ivernih plošč do 30 % MF lepilne smole nadomestimo z UL.

Pri določanju lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic, kjer smo različne deleže MUF lepilne smole ob uporabi AF utrjevalca nadomestili z UL (preglednica 15), smo ugotovili, da so se lastnosti plošč s povečanjem deleža UL do 10 oziroma 20 % izboljšale, pri večjih deležih pa poslabšale. Upogibna trdnost je pri plošči brez dodanega UL znašala 10,96 N/mm² in se je z večanjem deleža UL do 10 % povečala na 13,45 N/mm², kjer je dosegla največjo vrednost. Pri večjem deležu UL se je zmanjšala, tako da je pri 50 % deležu UL znašala le še 8,20 N/mm². Tudi modul elastičnosti se je iz 2049 N/mm² pri plošči brez UL, povečal na 2467 N/mm² pri plošči z 10 % deležem UL v lepilni mešanici, nakar se je s povečevanjem deleža UL, zmanjšal in pri 50 % deležu UL dosegel najnižjo vrednost, 1711 N/mm². Razslojna trdnost je bila pri 10, 20 in 30 % deležu UL približno konstantna in je znašala med 0,52 in 0,54 N/mm², kar je približno 35 % več kot pri plošči brez dodanega UL (0,39 N/mm²). Pri najvišjem deležu UL (50 %) je bila razslojna trdnost 0,33 N/mm². Čvrstost površine se je iz 0,83 N/mm² pri plošči brez UL v lepilni mešanici, povečala na najvišjo vrednost, 1,25 N/mm² pri 10 % deležu UL, in se nato z večanjem deleža UL, manjšala.

Debelinski nabrek je bil do 20 % deleža UL v lepilni mešanici približno konstanten in sicer med 17,72 in 19,65 %, pri deležu UL 30 % in več pa se je povečal. Pri deležu 50 % je znašal skoraj 30 %. Podobno je bila tudi vsebnost prostega formaldehida do deleža UL 30 % približno konstantna, okoli 3,60 mg/100g in se je potem s povečanjem deleža UL na

40 % in več zmanjšala za več kot 30 %. Na vsebnost vlage v plošči delež UL v MUF lepilni mešanici, pri uporabi AF utrjevalca, ni imel posebnega vpliva.

Preglednica 15: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo MUF-UL lepilnih mešanic z utrjevalcem AF, v odvisnosti od deleža UL

Table 15: The properties of particleboards made by use of the MUF-LW adhesive mixtures with AF hardener, depending on LW loading

Lastnosti	Delež UL v lepilni mešanici (%)					
	0	10	20	30	40	50
Debelina (mm)	15,74	15,84	15,83	15,82	15,87	15,77
Gostota (g/cm ³)	0,640	0,640	0,661	0,650	0,654	0,663
Vsebnost vlage (%)	6,40	6,50	5,98	5,06	6,92	6,06
Upogibna trdnost (N/mm ²)	10,96	13,45	12,38	11,32	10,22	8,20
Modul elastičnosti (N/mm ²)	2049	2467	2337	2342	2221	1711
Razslojna trdnost (N/mm ²)	0,39	0,54	0,54	0,52	0,43	0,33
Čvrstost površine (N/mm ²)	0,83	1,25	1,13	1,15	0,91	0,69
Debelinski nabrek (%)	17,72	18,61	19,65	22,06	25,82	29,82
Vsebnost prostega formaldehida (mg/100g)	3,65	3,56	3,50	3,58	2,35	2,69

Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo MUF lepilne smole v kombinaciji z različnimi deleži UL in utrjevalcem AF, so se do 10 oziroma 20 % deleža UL v lepilni mešanici izboljšale, pri večjem deležu pa ponovno poslabšale. Pri uporabi omenjene lepilne mešanice bi lahko do 30 % MUF lepilne smole nadomestili z UL in obdržali lastnosti ivernih plošč v primerjavi s ploščo brez UL v lepilni mešanici. Pogojno bi sicer delež UL v lepilni mešanici znašal 40 %, vendar bi bila pri tem, v primerjavi s ploščo brez UL, upogibna trdnost in debelinski nabrek slabša. V takšnem primeru bi bilo potrebno prilagoditi tudi druge parametre izdelave in/ali pogoje stiskanja plošč.

Ivernim ploščam, ki smo jih izdelali z uporabo lepilnih mešanic, kjer smo ob uporabi utrjevalca AS, MUF lepilno smolo nadomestili z različnimi deleži UL (preglednica 16), so se lastnosti s povečanjem deleža UL do 20 % izboljšale, pri večjih deležih pa so bile slabše. Upogibna trdnost je pri plošči brez UL v lepilni mešanici znašala 10,10 N/mm² in se je s povečanjem deleža UL do 10 % in 20 % povečala na 11,71 in 11,74 N/mm². Z nadaljnjim povečanjem deleža UL v lepilni mešanici na 30 % in več se je upogibna trdnost zmanjšala in pri 50 % deležu znašala le 8,45 N/mm². Modul elastičnosti je bil največji pri 10 % in 20 % deležu in sicer 2429 in 2449 N/mm², pri ostalih deležih UL pa se je gibal med 2033 in 2195 N/mm². Razslojna trdnost se je iz 0,42 N/mm² pri iverni plošči brez UL

v lepilni mešanici, povečala na 0,53 in 0,51 N/mm² pri 10 % in 20 % deležu UL, nakar se je pri večjem deležu UL zopet zmanjšala. Čvrstost površine je bila pri 10 %, 20 % in 30 % deležu UL v lepilni mešanici približno enaka in je v povprečju znašala okoli 1,09 N/mm², kar je bilo v primerjavi s ploščo brez UL, za približno 25 % več. Pri deležu UL 40 % in več se je čvrstost površine močno zmanjšala.

Debelinski nabrek se je v primerjavi s ploščo brez UL v lepilni mešanici, pri plošči z do 20 % deležem UL sicer nekoliko zmanjšal, iz 21,66 % na 19,19 %, vendar se je pri deležu UL 30 % in več zopet povečal. Pri 50 % deležu UL v lepilni mešanici je debelinski nabrek znašal že več kot 32 %. Vsebnost formaldehida je bila pri plošči brez UL in plošči z 10 % deležem UL v lepilni mešanici približno enaka in je znašala v povprečju 6,51 mg/100g, nato se je znižala za okoli 10 % pri 20-30 % deležu UL, kjer je bila povprečna vrednost 5,90 mg/100g. Pri 40 % deležu UL in več se je vsebnost prostega formaldehida močno znižala in pri 50 % deležu UL znašala 4,03 mg/100g. Na vsebnost vlage v plošči delež UL v MUF lepilni mešanici, pri uporabi AS utrjevalca, ni imel posebnega vpliva.

Preglednica 16: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo MUF-UL lepilnih mešanic z utrjevalcem AS, v odvisnosti od deleža UL

Table 16: The properties of particleboards made by use of the MUF-LW adhesive mixtures with AS hardener, depending on LW loading

Lastnosti	Delež UL v lepilni mešanici (%)					
	0	10	20	30	40	50
Debelina (mm)	15,75	15,81	15,76	15,78	15,73	15,82
Gostota (g/cm ³)	0,643	0,632	0,646	0,642	0,650	0,671
Vsebnost vlage (%)	6,05	6,68	5,59	5,34	6,56	6,22
Upogibna trdnost (N/mm ²)	10,10	11,71	11,74	10,61	9,93	8,45
Modul elastičnosti (N/mm ²)	2142	2429	2449	2195	2121	2033
Razslojna trdnost (N/mm ²)	0,42	0,53	0,51	0,47	0,38	0,23
Čvrstost površine (N/mm ²)	0,87	1,12	1,08	1,07	0,97	0,75
Debelinski nabrek (%)	21,66	18,18	19,19	23,37	23,20	32,05
Vsebnost prostega formaldehida (mg/100g)	6,48	6,54	5,86	5,93	4,72	4,03

Če primerjamo lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic, kjer smo MUF lepilno smolo nadomestili z različnimi deleži UL, v odvisnosti od uporabljenega utrjevalca, vidimo, da smo v splošnem boljše lastnosti ivernih plošč dosegli pri uporabi utrjevalca AF. Razlike med utrjevalcema so bile najbolj opazne pri razslojni trdnosti, ki je bila pri uporabi utrjevalca AF v povprečju za 11 % višja kot pri uporabi utrjevalca AS in

pri vsebnosti prostega formaldehida, ki je bila pri uporabi AF v povprečju manjša za okoli 42 % v primerjavi z AS. Iz rezultatov smo ugotovili, da so se lastnosti ivernih plošč v primerjavi s ploščo brez UL v lepilni mešanici, z večanjem deleža UL do določene vrednosti izboljšale, pri nadaljnjem povečanju deleža UL pa poslabšale. Pri obeh uporabljenih utrjevalcih so se lastnosti izdelanih ivernih plošč izboljšale do 20 % deleža UL v lepilni mešanici. Pri tem smo opazili, da lahko do 30 % MUF lepilne smole pri uporabi obeh utrjevalcev nadomestimo z UL in ohranimo lastnosti plošče, ki so primerljive z lastnostmi plošče brez UL.

Če primerjamo lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic, kjer smo delež lepilne smole nadomestili z UL, v odvisnosti od vrste uporabljene lepilne smole, vidimo, da smo pri istem utrjevalcu boljše lastnosti ivernih plošč dosegli, ko smo v kombinaciji z UL uporabili MF lepilno smolo. Razlike med lepilnima smolama v kombinaciji z UL so bile najbolj opazne pri upogibni trdnosti, modulu elastičnosti in vsebnosti prostega formaldehida. Pri uporabi AF utrjevalca je bila upogibna trdnost v povprečju za skoraj 17 % večja pri MF smoli, modul elastičnosti za 19 %, vsebnost prostega formaldehida pa je bila v povprečju nižja za skoraj 42 %. Ko smo kot utrjevalec uporabili AS, je bila upogibna trdnost pri MF lepilni smoli v primerjavi z MUF lepilno smolo povprečno za skoraj 17 % večja, modul elastičnosti je bil večji v povprečju za 13 %, vsebnost prostega formaldehida pa je bila nižja za 42 %. Glede na pridobljene rezultate, za izdelavo ivernih plošč z UL v lepilni mešanici, priporočamo uporabo MF lepilne smole.

No in Kim (2007) sta ugotovila, da so lastnosti ivernih plošč, pri uporabi lepilnih smol na osnovi melamina, odvisne od deleža melamina v smoli. V svoji raziskavi sta z dodajanjem melamina v UF lepilno smolo dosegla zmanjšanje vsebnosti prostega formaldehida in debelinskega nabreka ter izboljšanje razslojne trdnosti, upogibne trdnosti in modula elastičnosti. Roffael (2008) je prav tako ugotovil, da se z večanjem deleža melamina v lepilni smoli poveča razslojna trdnost plošč, debelinski nabrek pa se zmanjša. Ugotovil je tudi, da se vsebnost prostega formaldehida z dodatkom melamina UF lepilni smoli, v primerjavi s čisto UF smolo, sicer zmanjša vendar količina dodanega melamina nima bistvenega vpliva. Siimer in sod. (2008) so ugotavljali vpliv deleža melamina v MUF lepilni smoli na kakovost lepilnih vezi in ugotovili, da se je ta z naraščajočim deležem melamina izboljšala.

Pri ivernih ploščah, ki smo jih izdelali z uporabo lepilnih mešanic iz UL, se je predvsem zmanjšala vsebnost prostega formaldehida. Zmanjšanje vsebnosti prostega formaldehida iz ivernih plošč, kjer je bil v lepilni mešanici prisoten UL, so ugotovili že Medved in sod. (2010). Ti so ugotovili, da se je vsebnost prostega formaldehida v primeru uporabe UF lepilne smole s povečanjem deleža UL znižala do okoli 30 %, v primeru uporabe MUF lepilne smole pa do okoli 40 %. Razlog za zmanjšanje vsebnosti prostega formaldehida pri uporabi UL v lepilni mešanici je dejstvo, da s tem ko določen delež lepilne smole nadomestimo z UL, količinsko v iverno ploščo vnesemo manj sintetičnega lepila in s tem manj formaldehida. Poleg tega naj bi UL deloval kot zadrževalec formaldehida, namreč spojine s fenolu podobno strukturo (lignin), ki se nahajajo v UL naj bi reagirale s prostim formaldehidom v lepilni smoli, kar posledično pomeni manjšo vsebnost prostega formaldehida v ivernih ploščah. O reakciji med UL in formaldehidom iz lepilne smole sklepamo na podlagi določanja časa želiranja (poglavje 4.2.2.2) in DSC meritev (poglavje

4.2.3.2), namreč z večanjem deleža UL v lepilni mešanici se je čas želiranja podaljšal, T_{utr} se je zvišala, ΔH pa se je zmanjšala. Ker UL nase veže formaldehid, ostane tako na razpolago manj formaldehida, ki je potreben za reakcijo utrjevanja. UL v lepilni mešanici tako pozitivno vpliva na vsebnost prostega formaldehida v ivernih ploščah, a hkrati negativno vpliva na reaktivnost lepilne mešanice in stopnjo zamreženja. Zmanjšana reaktivnost lepilnih mešanic iz UL in posledično slabše lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo teh lepilnih mešanic, so morda tudi posledica prisotnosti vode, nezreagiranih glikolov in drugih tekočih produktov v UL, ki lahko predstavljajo energetska bariero in ovirajo proces utrjevanja. Do določenega deleža UL v lepilni mešanici (20 %) lahko ti tekoči produkti delujejo kot plastifikator, ki poveča mobilnost molekul ter s tem reaktivnost smole, medtem ko pri preveliki količini (nad 20 %) lahko razredčijo reaktivne komponente v smoli ter s tem zavrejo hitrost in podaljšajo čas utrjevanja (Wang in sod., 1994).

Glede na to, da UL vsebuje določen delež vode, nezreagiranih glikolov in drugih tekočih produktov hkrati s povečanjem deleža UL v lepilni mešanici povečamo vlažnost iveri, kar lahko pomeni, da zaradi tega med stiskanjem plošče več vlage preide iz zunanega sloja iverne plošče v srednjega in je s tem prenos toplote večji. Večji prenos toplote pa pomeni hitrejšo in boljše utrjevanje. Sklepamo, da se to zgodi do 20 % deleža UL v lepilni mešanici, pri večjem deležu (nad 20 %) UL pa je vnos vode, nezreagiranih glikolov in drugih tekočih produktov prevelik in prične motiti reakcijo. Čas utrjevanja se podaljša, tako da v 3 minutah stiskanja iverne plošče lepilna mešanica ne uspe zadostno utrditi, posledica česar so slabše mehanske lastnosti ivernih plošč. Tudi DSC meritve so pokazale, da UL v lepilni mešanici zmanjša reaktivnost lepilne smole in stopnjo zamreženja (poglavje 4.2.3.2). Na vsebnost prostega formaldehida v kombinaciji z UL vpliva tudi vrsta komercialne lepilne smole, saj smo nižje vrednosti vsebnosti zaznali pri uporabi MF lepilne smole. Da dodajanje melamina v lepilno smolo oziroma večanje deleža melamina v lepilni smoli zniža vsebnost prostega formaldehida iz lesnih plošč, so ugotovili tudi nekateri drugi avtorji. Lee in sod. (1994) so že z dodatkom 10 % deleža melamina UF smoli pri izdelavi ivernih plošč dosegli znižanje vsebnosti prostega formaldehida. Tudi Kim in sod. (2006b) so pri določanju vsebnosti prostega formaldehida MDF plošč ugotovili, da se je z večanjem količine UF smoli dodanega melamina vsebnost prostega formaldehida bistveno znižala, namreč že pri 20 % dodanega melamina se je vsebnost zmanjšala za polovico. Nižja vsebnost prostega formaldehida pri MF smoli naj bi bila posledica hitrejši reakcije formaldehida z melaminom zaradi večje vsebnosti -NH skupin.

Glede na to, da smo ugotavljali vpliv deleža UL v lepilni mešanici za izdelavo ivernih plošč, kjer smo uporabili kombinacije dveh različnih lepilnih smol (MF in MUF) in dveh različnih utrjevalcev (AF in AS), lahko trdimo, da se z deležem UL v lepilni mešanici do 20 %, lastnosti ivernih plošč izboljšajo, pri večjih deležih pa poslabšajo. Kljub temu, da smo najboljše lastnosti ivernih plošč dosegli pri 20 % deležu UL v lepilni mešanici, lahko do 30 % lepilne smole nadomestimo z UL in ohranimo ali celo izboljšamo lastnosti ivernih plošč v primerjavi z ivernimi ploščami brez UL. Vrsta utrjevalca najbolj vpliva na razslojno trdnost in vsebnost prostega formaldehida, medtem ko vrsta lepilne smole najbolj vpliva na upogibno trdnost, modul elastičnosti in vsebnost prostega formaldehida. Ugotovili smo, da boljše lastnosti ivernih plošč dosežemo, če v lepilni mešanici v kombinaciji z UL uporabimo utrjevalec AF in MF lepilno smolo. Za doseganje najboljših

lastnosti ivernih plošč, kjer želimo z UL nadomestiti čimvečji delež smole, priporočamo uporabo MF lepilne smole in AF utrjevalca ter 30 % delež UL.

4.3.3.2 Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca

Za ugotavljanje lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca v lepilni mešanici iz UL, so bili parametri izdelave plošč naslednji:

- lepilna smola: MF
- utrjevalec: 0 – 4 % AF in 0 – 4 % AS
- delež UL: 30 %
- gostota_{H=0%}: 0,600 g/cm³
- delež lepila (ZS): 10,5 %
- delež lepila (SS): 6,5 %
- temperatura stiskanja: 180 °C
- čas stiskanja: 3 min
- tlak stiskanja: 3 N/mm²

Rezultati testiranj ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL pri različnih deležih dodanega utrjevalca (AF in AS), so prikazani v preglednicah 17 in 18.

Preglednica 17: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL z različnimi deleži AF utrjevalca

Table 17: The properties of particleboards made by use of the adhesive mixtures with LW and different amount of AF hardener

Lastnosti	Delež utrjevalca AF (%)			
	1	2	3	4
Debelina (mm)	15,58	15,70	15,64	15,69
Gostota (g/cm ³)	0,658	0,643	0,627	0,660
Vsebnost vlage (%)	7,80	7,55	7,98	8,27
Upogibna trdnost (N/mm ²)	12,37	12,71	13,42	12,70
Modul elastičnosti (N/mm ²)	2286	2327	2322	2240
Razslojna trdnost (N/mm ²)	0,40	0,54	0,47	0,47
Čvrstost površine (N/mm ²)	1,22	1,22	1,28	1,18
Debelinski nabrek (%)	20,82	18,77	19,51	18,20
Vsebnost prostega formaldehida (mg/100g)	2,51	2,06	1,40	1,22

Ugotovili smo, da so se lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, do določenega deleža AF (2 % oziroma 3 %) izboljšale, pri večjem deležu pa zopet poslabšale (preglednica 17). Upogibna trdnost je s povečevanjem deleža AF narasla iz 12,37 N/mm² pri 1 % deležu na največjo vrednost 13,42 N/mm² pri 3 % deležu in se nato zopet zmanjšala. Delež AF ni imel posebnega vpliva na modul elastičnosti, namreč le-ta se je gibal med 2240 in 2330 N/mm². Razslojna trdnost je bila najnižja pri 1 % deležu AF in se je povečala na 0,54 N/mm² pri 2 % deležu, nato je padla na 0,47 N/mm² pri 3 % in 4 % deležu. Delež AF ni bistveno vplival na čvrstost površine, katere vrednosti so se gibale med 1,18 in 1,28 N/mm², kar pa ni presenetljivo, saj utrjevalca v lepilno mešanico za zunanji sloj iverne plošče nismo dodajali. Debelinski nabrek je bil največji pri 1 % AF in se je nato pri večjem deležu zmanjšal ter pri 4 % deležu dosegel vrednost 18,20 %, kar pomeni približno 12,5 % zmanjšanje. Vsebnost prostega formaldehida se je s povečanjem deleža AF v lepilni mešanici močno zmanjšala. Pri 1 % deležu AF je znašala 2,51 mg/100g in se nato zmanjšala na 1,22 mg/100g pri 4 % deležu, kar pomeni zmanjšanje za dobrih 50 %.

Preglednica 18: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL z različnimi deleži AS utrjevalca

Table 18: The properties of particleboards made by use of the adhesive mixtures with LW and different amount of AS hardener

Lastnosti	Delež utrjevalca AS (%)			
	1	2	3	4
Debelina (mm)	16,13	15,83	15,53	15,71
Gostota (g/cm ³)	0,637	0,642	0,659	0,651
Vsebnost vlage (%)	8,23	7,49	7,18	7,08
Upogibna trdnost (N/mm ²)	10,48	11,96	12,98	11,71
Modul elastičnosti (N/mm ²)	2091	2193	2404	2321
Razslojna trdnost (N/mm ²)	0,34	0,40	0,46	0,39
Čvrstost površine (N/mm ²)	1,01	1,09	1,14	1,24
Debelinski nabrek (%)	21,62	20,74	21,33	22,00
Vsebnost prostega formaldehida (mg/100g)	3,44	2,85	2,71	2,25

Iz preglednice 18 je razvidno, da so se lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, s povečanjem deleža AS kot utrjevalca na splošno do deleža 3 % izboljšale, pri deležu 4 % pa zopet poslabšale. Upogibna trdnost je pri deležu AS 1 % znašala 10,48 N/mm² in se s povečanjem deleža izboljšala, kjer je pri deležu 3 % dosegla največjo vrednost in sicer 12,98 N/mm². Skladno z upogibno trdnostjo se je z deležem AS povečal

tudi modul elastičnosti, ki je pri 3 % deležu AS dosegel najvišjo vrednost in sicer 2404 N/mm^2 . Razslojna trdnost je bila pri 1 % deležu AS $0,34 \text{ N/mm}^2$ in se je pri nadaljnjem povečanju količine utrjevalca izboljšala. Najvišjo vrednost je dosegla pri 3 % deležu in sicer $0,46 \text{ N/mm}^2$. Za razliko od rezultatov za čvrstost površine pri uporabi AF, se je čvrstost površine pri AS z večanje deleža utrjevalca povečala in sicer je bila čvrstost površine pri 4 % deležu skoraj 23 % višja kot pri 1 % deležu. Delež AS ni bistveno vplival na debelinski nabrek, vsebnost prostega formaldehida pa se je s povečanjem deleža AS zmanjšala. Pri 1 % deležu je bila vsebnost prostega formaldehida $3,44 \text{ mg/100g}$ in se je potem postopoma zmanjševala dokler ni pri deležu 4 % dosegla vrednosti $2,25 \text{ mg/100g}$, kar pomeni zmanjšanje za skoraj 35 %.

Če primerjamo rezultate testiranja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, pri uporabi različnih utrjevalcev, AF in AS, vidimo, da so nastale razlike v lastnostih plošč v odvisnosti od vrste in deleža dodanega utrjevalca. Na splošno so se z naraščanjem deleža obeh utrjevalcev lastnosti ivernih plošč do 3 % deleža izboljšale, pri nadaljnjem povečanju pa poslabšale. Lastnosti ivernih plošč so bile, pri istem deležu utrjevalca, boljše ko smo uporabili AF, hkrati pa smo opazili, da je za doseg ustreznih lastnosti iverne plošče pri AF potreben manjši delež kot pri AS. Upogibna trdnost je bila pri istem deležu utrjevalca pri AF do približno 18 % boljša kot pri AS, za doseganje približno enake upogibne trdnosti pa smo potrebovali 2 % AF in 3 % AS ($12,71 \text{ N/mm}^2$ in $12,98 \text{ N/mm}^2$). Pri obeh utrjevalcih je upogibna trdnost s povečanjem deleža iz 1 % na 3 % narasla in pri tem deležu dosegla največjo vrednost in sicer $13,42 \text{ N/mm}^2$ pri AF in $12,98 \text{ N/mm}^2$ pri AS, ter se nato pri 4 % deležu poslabšala. Medtem ko se je modul elastičnosti z večanjem deleža AS počasi povečeval in pri 3 % dosegel največjo vrednost, je bil modul elastičnosti pri AF pri vseh deležih približno konstanten. Če primerjamo vrednosti modula elastičnosti za oba utrjevalca pri istem deležu, ugotovimo, da je bil sicer modul elastičnosti pri 1 % deležu utrjevalca za okoli 10 % večji pri AF, vendar se razlike pri večjih deležih utrjevalca zmanjšajo oziroma razlik skoraj ni več. Najbolj opazne razlike v mehanskih lastnostih ivernih plošč med obema utrjevalcema, so bile v razslojni trdnosti, ki je tudi najbolj kritična in najbolj pomembna lastnosti ivernih plošč. Razslojna trdnost je bila boljša pri uporabi AF kot utrjevalca. Največjo razslojno trdnost smo pri AF dosegli pri deležu 2 % in je znašala $0,54 \text{ N/mm}^2$, pri AS pa pri 3 % deležu, kjer je znašala $0,46 \text{ N/mm}^2$. Vidimo, da smo potrebovali manjši delež AF v primerjavi z AS za doseganje najboljše razslojne trdnosti. Pri utrjevalcu AF delež ni vplival na čvrstost površine, vrednosti so se gibale med $1,18$ in $1,28 \text{ N/mm}^2$, medtem ko se je s povečanjem deleža AS čvrstost površine izboljšala in pri 4 % deležu dosegla največjo vrednost in sicer $1,24 \text{ N/mm}^2$. Pri istem deležu utrjevalca je bila čvrstost površine večja pri AF, pri čemer so bile razlike med utrjevalcema največje pri 1 % deležu in so se nato s povečanjem deleža utrjevalca manjšale.

Debelinski nabrek ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, je bil v povprečju za več kot 10 % večji pri uporabi utrjevalca AS. Delež utrjevalca ni imel bistvenega vpliva na debelinski nabrek, čeprav smo pri AF utrjevalcu opazili, da je bil največji pri 1 % deležu in se nato z večanjem deleža nekoliko zmanjšal. Medtem ko delež AF ni imel bistvenega vpliva na vsebnost vlage plošče oziroma se je vsebnost vlage nekoliko povečala, je bilo pri AS drugače, namreč s povečanjem deleža se je vsebnost vlage v iverni plošči zmanjšala. Pri 1 % deležu AS je bila vsebnost vlage 8,23 % in se je potem znižala na 7,08 % pri deležu AS 4 %, kar pomeni zmanjšanje za skoraj 14 %.

Vsebnost vlage pri AF se je pri različnih deležih gibala med 7,55 in 8,27 %. Vrsta in delež utrjevalca sta imela velik vpliv na vsebnost prostega formaldehida, le-ta se je namreč s povečevanjem deleža obeh utrjevalcev zmanjšala in je bila pri istem deležu pri AF v povprečju za več kot 60 % nižja v primerjavi z AS. Vsebnost prostega formaldehida se je pri povečanju deleža AF zmanjšala za okoli 50 %, ko smo delež AF povečali iz 1 % na 4 %, pri AS pa se je vsebnost prostega formaldehida pri povečanju deleža utrjevalca iz 1 % na 4 % znižala za približno 35 %.

Vrsta in delež utrjevalca v lepilni mešanici iz UL, za izdelavo ivernih plošč, sta imela največji vpliv na upogibno in razslojno trdnost ter vsebnost prostega formaldehida, medtem ko je bil vpliv na modul elastičnosti, čvrstost površine, vsebnost vlage in debelinski nabrek manjši. Najboljše lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, smo dosegli pri deležu utrjevalca 3 %, čeprav je pri AF možno uporabiti delež 2 %, saj smo pri tem deležu dosegli najboljšo razslojno trdnost, ki je kritična in ena najpomembnejših lastnosti ivernih plošč. Lastnosti ivernih plošč so bile boljše, ko smo kot utrjevalec uporabili AF. Predvidevamo, da je razlog za večjo učinkovitost utrjevalca AF v tem, da z njim v prisotnosti UL dosežemo nižjo pH vrednost (poglavje 4.2.1) ter s tem optimalne pogoje za utrjevanje lepila. Posledično je pri utrjevalcu AF okolje, v katerem pride do utrjevanja bolj kislo in reakcija lahko poteče hitreje in v večji meri, kar se odraža v boljših mehanskih lastnostih ivernih plošč in nižji vsebnosti prostega formaldehida. Takšno trditev potrjujejo tudi meritve časa želiranja in DSC meritve, ki so pokazale, da ima lepilna smola pri dodanem AF utrjevalcu, v primerjavi z AS, krajši čas želiranja, nižjo temperaturo utrjevanja in večjo stopnjo zamreženja (poglavje 4.2.2 in 4.2.3).

Tudi Akyüz in sod. (2010) so ugotavljali vpliv deleža utrjevalca na fizikalne in mehanske lastnosti ivernih plošč, pri čemer so uporabili UF lepilo in AS kot utrjevalec. Ugotovili so, da so se z večanjem deleža utrjevalca do določene točke, lastnosti ivernih plošč izboljšale, pri nadaljnjem povečanju pa poslabšale. Takšen pojav so razložili z dejstvom, da do dobre adhezije med ivermi in uspešnega utrjevanja lepila pride pri pH vrednosti oblepljenega iverja 4-5. Z dodatkom utrjevalca v lepilno mešanico se pH oblepljenega iverja zniža, vendar pri veliki količini utrjevalca ta lahko pade pod 4-5. To ima lahko negativen vpliv na lastnosti izdelanih ivernih plošč, saj lahko pride do delne utrditve lepila še pred stiskanjem. Posledica so šibke vezi med ivermi, krhke oblepljene iveri in degradacija utrjenega lepilnega spoja (Nemli in sod., 2004). Razlog za poslabšanje mehanskih lastnosti pri preveliki količini utrjevalca v lepilni mešanici je lahko tudi ta, da količina utrjevalca preseže mejo stehiometričnega ekvivalanta funkcionalnih skupin, ki reagirajo. Presežek utrjevalca tako ostane v lepilnem spoju, ki postane bolj higrofilen, koncentrirana kislost pa lahko privede do degradacije lepilnega spoja in posledično do izgube mehanskih lastnosti (Wu in Lee, 2011). Kislost v območju lepilnega spoja se zaradi UL lahko še dodatno poveča glede na to, da ima le-ta nizko pH vrednost, pod 1 (poglavje 4.1). Poleg degradacije lepilnega spoja prevelika koncentracija kisline lahko povzroči tudi hidrolizo celičnih sten lesa ob lepilnem spoju (Gamage in sod., 2009).

Količino utrjevalca moramo vedno prilagoditi pogojem utrjevanja (temperaturi, času) in je ne smemo nenadzorovano manjšati oziroma večati, saj ima premajhna oziroma prevelika količina lahko negativen vpliv na kakovost plošče. Premajhna količina utrjevalca vodi v počasno utrjevanje lepila, rezultat pa so slabe mehanske lastnosti izdelanih kompozitov.

Premajhno količino utrjevalca lahko nadomestimo z večjim deležem lepila ali daljšim časom stiskanja, vendar takšna korekcija vpliva na povečanje stroškov oziroma na znižanje produktivnosti (Gao in sod., 2009). Na drugi strani pa prevelik dodatek kislega utrjevalca lahko povzroči kratek čas skladiščenja, prevelik delež ostanka kisline v lepilnem spoju, delno utrjenost lepila še pred stiskanjem ali pa preveliko utrjenost po stiskanju in s tem krhkost lepilnega spoja. To lahko privede do degradacije utrjenega lepilnega spoja in do izgube mehanske trdnosti (Akyüz in sod., 2010; Marra, 1992; Pizzi in Mittal, 2003; Moslemi, 1974a). Višji delež utrjevalca lahko po eni strani pospeši stopnjo utrjevanja lepila, po drugi strani pa lahko tudi pospeši hidrolizo utrjenega lepilnega spoja (Xing in sod., 2007).

4.3.3.3 Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od formulacije sinteze UL

Za ugotavljanje lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od formulacije sinteze UL, ki smo ga uporabili v lepilni mešanici, so bili parametri izdelave plošč naslednji:

- lepilna smola: MF
- utrjevalec: 3 % AF
- delež UL: 30 %
- gostota_{H=0%}: 0,600 g/cm³
- delež lepila (ZS): 10,5 %
- delež lepila (SS): 6,5 %
- temperatura stiskanja: 180°C
- čas stiskanja: 3 min
- tlak stiskanja: 3 N/mm²

Rezultati testiranja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL različnih formulacij sinteze, so prikazani v preglednici 19. Pri sintezi UL smo kot reagent uporabili različne kombinacije glicerola in DEG (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 0/100), kjer je bilo razmerje med lesom in reagentom 1:3, ter razmerje med lesom in reagentom 1:2, kjer je bil reagent sestavljen iz 80 % glicerola in 20 % DEG.

Iz rezultatov je razvidno, da je formulacija sinteze UL, s katerim smo nadomestili del MF lepilne smole, vplivala na lastnosti izdelanih ivernih plošč. Upogibna trdnost je bila najslabša pri ivernih ploščah, pri katerih smo uporabili UL, kjer je bil kot reagent za utekočinjanje uporabljen 100 % glicerol (100/0), 100 % DEG (0/100) in kjer je bilo razmerje med lesom in glikoli spremenjeno na 1:2. Najnižja upogibna trdnost je bila dosežena pri iverni plošči, kjer smo uporabili UL s formulacijo sinteze 1:2, torej s spremenjenim razmerjem med lesom in reagentom, in je znašala 9,06 N/mm². Upogibna trdnost ivernih plošč pri katerih so bile uporabljene formulacije UL s kombinacijo glikolov (90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50) se je gibala med 12 N/mm² in 12,30 N/mm². Skladno z upogibno trdnostjo, je bil tudi modul elastičnosti najslabši pri ivernih ploščah, kjer smo uporabili UL formulacij 100/0, 0/100 in 1:2 (pod 1850 N/mm²). Pri ivernih ploščah, kjer smo uporabili UL, pri katerem je bil reagent sestavljen iz kombinacije obeh glikolov, je bil modul elastičnosti nad 2020 N/mm². Zelo nizko razslojno trdnost smo dosegli pri ivernih ploščah, kjer smo uporabili UL s formulacijo sinteze 1:2, in sicer je znašala 0,31 N/mm². Pri ivernih ploščah, kjer smo v lepilni mešanici uporabili UL formulacije 100/0 in 0/100 je

bila razslojna trdnost $0,47 \text{ N/mm}^2$ oziroma $0,46 \text{ N/mm}^2$, medtem ko je pri uporabi UL ostalih formulacij, torej pri uporabi kombinacij glicerola in DEG kot reagenta za utekočinjanje, razslojna trdnost znašala nad $0,50 \text{ N/mm}^2$. Čvrstost površine je bila najslabša pri ivernih ploščah, kjer smo uporabili UL s formulacijo sinteze 0/100 in 1:2, kjer smo določili vrednosti $0,81 \text{ N/mm}^2$ in $0,88 \text{ N/mm}^2$. Pri ivernih ploščah, kjer je bil uporabljen UL ostalih formulacij, je čvrstost površine znašala $1,00 \text{ N/mm}^2$ in več. Debelinski nabrek je pri ivernih ploščah, pri katerih smo uporabili UL s formulacijo sinteze 100/0 ter kombinacije glicerola in DEG, znašal od 22 do 25 %, pri ivernih ploščah z UL formulacij 0/100 in 1:2 pa je bil bistveno večji in je dosegel vrednosti okoli 30 in 37 %. Pri določanju vsebnosti prostega formaldehida nismo ugotovili posebne korelacije med ivernimi ploščami v odvisnosti od formulacije dodanega UL, smo pa najnižje vrednosti zaznali pri ivernih ploščah, kjer smo uporabili UL, sintetiziran s kombinacijami glicerola in DEG in sicer 90/10, 80/20 in 70/30.

Preglednica 19: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL različnih formulacij sinteze

Table 19: The properties of particleboards made by use of the adhesive mixtures with LW of different synthesis formulations

Lastnosti	Formulacija sinteze UL							
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	0/100	1:2
Debelina (mm)	15,96	15,85	16,02	15,69	15,80	15,83	16,28	16,03
Gostota (g/cm^3)	0,642	0,661	0,648	0,659	0,658	0,661	0,649	0,644
Vsebnost vlage (%)	6,06	6,81	6,57	6,26	6,62	6,60	6,37	6,76
Upogibna trdnost (N/mm^2)	10,72	12,03	12,30	12,28	12,27	12,22	9,95	9,06
Modul elastičnosti (N/mm^2)	1844	2146	2020	2047	2146	2254	1658	1733
Razslojna trdnost (N/mm^2)	0,47	0,51	0,51	0,51	0,52	0,52	0,46	0,31
Čvrstost površine (N/mm^2)	1,00	1,18	1,13	1,14	1,09	1,16	0,81	0,88
Debelinski nabrek (%)	24,18	23,43	23,52	23,79	24,57	21,77	29,89	37,17
Vsebnost prostega formaldehida (mg/100g)	1,43	1,00	0,97	1,09	1,33	1,29	1,26	1,15

Najslabše lastnosti smo ugotovili pri ivernih ploščah, pri katerih smo uporabili UL formulacij sinteze 100/0, 0/100 in 1:2. Vzrok za slabše mehanske lastnosti ivernih plošč, kjer je bil uporabljen UL s formulacijo sinteze 100/0 in 1:2, bi lahko bila prevelika viskoznost UL (glej poglavje 4.1) in posledično neenakomerna razporeditev lepila po iverih, slabša penetracija v les, omočenje in sidranje lepilne mešanice v pore v lesu ter s tem slabša kakovost lepilnih vezi (Maloney, 1977). Pri ivernih ploščah, kjer smo uporabili

UL s formulacijo sinteze 0/100 pa bi bil lahko vzrok ravno nasproten, prenizka viskoznost, posledica česar je lahko prevelika penetracija v les. S tem na površini iveri ostane premajhna količina lepila in posledica so slabše lepilne vezi. Poleg tega je imel UL s formulacijo sinteze 0/100 tudi največji delež netopnega ostanka lesa, ki lahko moti oziroma upočasni proces utrjevanja in kar lahko pripelje do slabše utrjenosti lepila. Podobno so ugotovili Xing in sod. (2005), ki so lepilni smoli dodali različne vrste manj kakovostnega lesa v obliki prahu in ugotavljali vpliv na utrjevanje UF lepilne smole. Ugotovili so, da je dodan les zmanjšal reaktivnost in stopnjo zamreženja lepilne smole. Večji delež netopnega ostanka lesa, ki ga z UL vnesemo v lepilno mešanico, ima tako lahko podoben vpliv kot v primeru dodatka lesnega prahu. Reaktivnost in stopnja zamreženja lepilne mešanice se zmanjšata, posledično pa se poslabšajo mehanske lastnosti izdelanih ivernih plošč.

4.3.3.4 Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od gostote plošče

Za ugotavljanje lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od gostote plošče, so bili parametri izdelave naslednji:

- lepilna smola: MF
- utrjevalec: 3 % AF
- delež UL: 30 %
- gostota_{končna}: 0,600-0,800 g/cm³
- delež lepila (ZS): 10,5 %
- delež lepila (SS): 6,5 %
- temperatura stiskanja: 180 °C
- čas stiskanja: 3 min
- tlak stiskanja: 3 N/mm²

Rezultati testiranja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepila iz UL, v odvisnosti od gostote plošče, so prikazani v preglednici 20.

Ugotavljali smo vpliv gostote plošče na lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL. Naše ciljne gostote so bile 0,600, 0,650, 0,700, 0,750 in 0,800 g/cm³. V primeru ciljne gostote 0,800 g/cm³ le-te pri enakih ostalih pogojih nismo mogli doseči, saj je bila takšna gostota za izbrano debelino plošče pri izbranih pogojih stiskanja prevelika in je prišlo do porušitve strukture plošče, ki ji nismo mogli določiti mehanskih lastnosti. Vzrok za nedoseganje želene gostote je bilo preveliko zgoščevanje iveri, posledica česar je porušitev lepilnih vezi. S tem se poveča »spring back« efekt, posledično pa se poveča tudi debelina plošče. Dejanska dosežena gostota je znašala 0,717 g/cm³, pri čemer je bila debelina plošče bistveno večja od 16 mm, znašala je namreč skoraj 20 mm. Tudi sicer smo opazili trend naraščanja debeline z naraščajočo gostoto, kar pomeni, da je z večanjem gostote pri isti debelini plošče, po odprtju stiskalnice prišlo do sproščanja vedno večjih napetosti, ki so v plošči nastale med stiskanjem. Posledica sprostitve večjih napetosti pri višji gostoti je večji »spring back« efekt in s tem večje povečanje debeline plošče.

Rezultati so pokazali, da so se z naraščajočo gostoto lastnosti izdelanih ivernih plošč izboljšale, vendar le do gostote 0,700 ali 0,750 g/cm³, nakar so se pri nadaljnjem povečanju

zopet poslabšale. Upogibna trdnost je pri plošči z gostoto $0,600 \text{ g/cm}^3$ znašala $9,35 \text{ N/mm}^2$ in se nato postopno povečevala in pri gostoti $0,750 \text{ g/cm}^3$ dosegla najvišjo vrednost $12,92 \text{ N/mm}^2$, kar pomeni 40 % izboljšanje. Modul elastičnosti se je na tem intervalu gostote povečal za dobrih 20 %. Razslojna trdnost je naraščala do gostote $0,700 \text{ g/cm}^3$, kjer je dosegla vrednost $0,44 \text{ N/mm}^2$, nato se je poslabšala. Opazili smo, da je bila razslojna trdnost pri gostoti $0,600 \text{ g/cm}^3$ zelo nizka, saj je znašala le $0,28 \text{ N/mm}^2$. Pri ugotavljanju čvrstosti površine smo ugotovili podoben trend kot v primeru razslojne trdnosti, namreč pri gostoti $0,600 \text{ g/cm}^3$ smo ugotovili najslabšo čvrstost površine, ki pa se je do gostote $0,700 \text{ g/cm}^3$ povečala za skoraj 20 % na $1,24 \text{ N/mm}^2$, kjer je tudi dosegla najvišjo vrednost.

Preglednica 20: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od gostote plošče

Table 20: The properties of particleboards made by use of the adhesive mixtures with LW, depending on the board density

Lastnosti	Ciljna gostota (g/cm^3)			
	0,600	0,650	0,700	0,750
Debelina (mm)	16,84	17,00	17,25	17,62
Gostota (g/cm^3)	0,602	0,672	0,695	0,724
Vsebnost vlage (%)	8,02	7,76	7,93	8,11
Upogibna trdnost (N/mm^2)	9,35	11,31	12,00	12,92
Modul elastičnosti (N/mm^2)	1896	2108	2297	2297
Razslojna trdnost (N/mm^2)	0,28	0,42	0,44	0,40
Čvrstost površine (N/mm^2)	1,04	1,11	1,24	1,10
Debelinski nabrek (%)	20,27	24,94	25,81	24,50
Vsebnost prostega formaldehida (mg/100g)	1,46	1,27	1,21	1,14

Z naraščanjem gostote plošče se je vsebnost prostega formaldehida znižala in sicer iz $1,46 \text{ mg/100g}$ pri plošči z gostoto $0,600 \text{ g/cm}^3$ na $1,14 \text{ mg/100g}$ pri gostoti $0,750 \text{ g/cm}^3$. Skladno z naraščanjem gostote iverne plošče, se je debelinski nabrek povečal in sicer do gostote $0,700 \text{ g/cm}^3$, kjer je dosegel vrednost blizu 26 %, nato se je zopet zmanjšal. Podatke o debelinskem nabreku za plošče različnih gostot med seboj težko primerjamo, saj so debeline plošč različne. Kljub temu lahko ugotovimo, da se z naraščajočo gostoto debelinski nabrek povečuje, namreč pri stiskanju plošč z večjo željeno gostoto se v ploščo vnesejo večje napetosti. Ko se te napetosti pod vplivom vode oziroma vlage sprostijo, to pri ploščah z večjo gostoto povzroči večji nabrek v primerjavi z ploščami nižje gostote, pri katerih so te napetosti manjše (Halligan, 1970). Poleg tega je debelinski nabrek pri višji

gostoti lahko večji tudi zaradi večje količine lesa, kateri pri absorpciji vode nabrekne bolj v primerjavi s ploščo nižje gostote, ki vsebuje količinsko manj lesa (Moslemi, 1974a; Maloney, 1977). Vpliv gostote na lastnosti lesnih plošč sta ugotavljala tudi Xu in Winistorfer (1995), ki sta ugotovila boljšo razslojno trdnost pri MDF in OSB ploščah z večjo gostoto, hkrati z višanjem gostote pa se je povečal tudi debelinski nabrek.

Gostota je eden najpomembnejših dejavnikov, ki vplivajo na lastnosti iverne plošče. Končna gostota iverne plošče naj bi bila večje od gostote lesa iz katerega so iveri, saj tako lahko dosežemo dober kontakt med ivermi, s čim manj praznimi vmesnimi prostori. S tem zagotovimo optimalno povezanost med ivermi, saj v primeru prisotnosti vmesnih praznih prostorov, lepilo polimerizira v teh prostorih, medtem ko je povezanost med ivermi slabša. S povečanjem gostote iverne plošče se poveča kontakt med ivermi, posledica česar so dobre vezi in ustrezna trdnost plošče. Če je gostota dovolj velika, da zagotovi dober kontakt med ivermi, nadaljnje povečevanje gostote ne zagotovi tudi boljše trdnosti. Povečanje gostote plošče je najlažji in tam, kjer je cena lesnega materiala nizka, tudi najcenejši način izboljšanja mehanskih lastnosti plošč, saj povečanje gostote plošče pomeni povečanje razslojne in upogibne trdnosti ter modula elastičnosti. Kljub vsem prednostim pa višja gostota pomeni večjo težo plošče, s katero rokavanje je oteženo, hkrati pa je težavnejša za razrezovanje in strojno obdelavo. Poleg tega je s prekomernim povečanjem gostote povezana tudi porušitev celične stene lesa in posledično slabše lastnosti ivernih plošč (Gamage in sod., 2009; Sun in Arima, 1999; Prasittisopin in Li, 2010; Kollman in sod., 1975).

Gostoto plošče je potrebno prilagoditi debelini plošče, sicer lahko previsoka gostota tudi negativno vpliva na kakovost lepilnih vezi in s tem na mehanske lastnosti plošče. Gostoto je hkrati potrebno prilagoditi tudi uporabi ivernih plošč, saj ni smiselno, da jo povečujemo tam, kjer to ni upravičeno, namreč povečana gostota plošče pomeni večjo količino lesnega materiala in lepilne smole, kar pa poveča stroške izdelave ivernih plošč. Glede na to, da smo pri iverni plošči z gostoto $0,600 \text{ g/cm}^3$ dosegli najslabše lastnosti, priporočamo, da imajo iverne plošče, izdelane z uporabo lepilne mešanice iz UL pri navedenih parametrih izdelave, končno gostoto $0,650$ ali $0,700 \text{ g/cm}^3$.

4.3.3.5 Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od deleža lepila

4.3.3.5.1 Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od deleža lepila v zunanem sloju (ZS) iverne plošče

Za ugotavljanje lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od deleža lepila v zunanem sloju iverne plošče, so bili parametri izdelave plošč naslednji:

- lepilna smola: MF
- utrjevalec: 3 % AF
- delež UL: 30 %
- $\text{gostota}_{H=0\%}$: $0,600 \text{ g/cm}^3$
- delež lepila (ZS): 9,0-12,0 %
- delež lepila (SS): 6,5 %

- temperatura stiskanja: 180 °C
- čas stiskanja: 3 min
- tlak stiskanja: 3 N/mm²

Rezultati testiranja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od deleža lepila v zunanjem sloju iverne plošče, so prikazani v preglednici 21.

Preglednica 21: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od deleža lepila v zunanjem sloju iverne plošče

Table 21: The properties of particleboards made by use of the adhesive mixtures with LW, depending on the amount of the adhesive in the surface layer of the particleboard

Lastnosti	Delež lepila v zunanjem sloju (%)			
	9,0	10,5	11,0	12,0
Debelina (mm)	15,61	15,67	15,44	15,56
Gostota (g/cm ³)	0,659	0,659	0,649	0,665
Vsebnost vlage (%)	8,12	8,00	8,11	7,84
Upogibna trdnost (N/mm ²)	10,82	10,55	10,19	10,57
Modul elastičnosti (N/mm ²)	2311	2513	2414	2459
Razslojna trdnost (N/mm ²)	0,52	0,50	0,50	0,55
Čvrstost površine (N/mm ²)	1,06	1,12	1,12	1,27
Debelinski nabrek (%)	18,77	18,17	17,64	16,36
Vsebnost prostega formaldehida (mg/100g)	3,79	4,29	4,38	4,55

Iz preglednice vidimo, da so se s povečanjem deleža lepila v zunanjem sloju iverne plošče nekatere mehanske lastnosti izboljšale, medtem ko so druge ostale nespremenjene. Čeprav so nekateri avtorji ugotovili, da naj bi delež lepila v zunanjem sloju plošče vplival predvsem na upogibno trdnost in modul elastičnosti (Gamage in sod, 2009), mi takšne povezave ne moremo potrditi. Ugotovili smo namreč, da delež lepila v zunanjem sloju ni bistveno vplival na upogibno trdnost, pa tudi na modul elastičnosti ne. Vrednosti razslojne trdnosti so bile neodvisne od deleža lepila v zunanjem sloju plošče in so znašale med 10,19 in 10,82 N/mm², vrednosti modula elastičnosti pa med 2311 in 2513 N/mm². S povečanjem deleža lepila v zunanjem sloju plošče, so se izboljšale razslojna trdnost, čvrstost površine in debelinski nabrek, vendar se je hkrati povečala tudi vsebnost prostega formaldehida.

Razslojna trdnost se je s povečanjem deleža lepila iz 9,0 % na 12,0 % povečala za okoli 6 % iz 0,52 na 0,55 N/mm², čvrstost površine za okoli 20 % iz 1,06 na 1,27 N/mm²,

debelinski nabrek se je zmanjšal za približno 13 % in sicer iz 18,77 na 16,36 %, vsebnost prostega formaldehida pa se je povečala za približno 20 % iz 3,79 na 4,55 mg/100g. Debelinski nabrek je pri večjem deležu lepila v zunanem sloju, zaradi boljše utrjenosti lepila, manjši, saj kakovostne lepilne vezi preprečujejo preveliko absorpcijo vode in s tem raztezanje strukture iveri iverne plošče po debelini. Vpliv deleža lepila v zunanem sloju na izboljšano razslojno trdnost, ki sicer nakazuje kakovost lepilnih vezi v srednjem sloju, sta Prasittisopin in Li (2010) pojasnila s tem, da se s povečanjem deleža lepila v zunanem sloju poveča vlažnost iverja v zunanem sloju, posledica česar je pospešen prenos toplote v srednji sloj plošče in s tem pospešeno utrjevanje lepila v tem sloju. Ista avtorja sta s povečanjem deleža lepila v zunanem sloju iverne plošče prav tako dosegla izboljšanje razslojne trdnosti iverne plošče izdelane z dodano sojino moko v lepilni mešanici, vendar se je pri 13,0 % deležu lepila v primerjavi z 12,0 % deležem zopet poslabšala. Tako v naši kot tudi v njuni raziskavi, delež lepila v zunanem sloju na modul elastičnosti ni imel posebnega vpliva. Pri enoslojnih ploščah sta Ashori in Nourbakhsh (2008) s povečanjem deleža lepila izboljšala kakovost ivernih plošč iz manj kakovostnih lignoceluloznih materialov.

Hkrati s povečanjem deleža lepila v zunanem sloju plošče, se je povečala vsebnost prostega formaldehida, kajti že s samim lepilom, ki vsebuje določeno količino prostega formaldehida, smo pri večji količini lepila v ploščo vnesli večjo količino formaldehida. Rezultati so skladni z raziskavo, ki jo je naredil Nemli (2002), ki je pri večjem deležu lepila v zunanem sloju sicer dosegel boljše mehanske lastnosti, manjši debelinski nabrek, vendar hkrati večjo vsebnost prostega formaldehida.

Na podlagi pridobljenih rezultatov sklepamo, da bi lahko delež lepila v zunanem sloju iverne plošče, izdelane z uporabo lepila iz UL, zmanjšali na 9,0 % in kljub temu ohranili dobre fizikalne in mehanske lastnosti plošč. Z zmanjšanjem količine vnešenega lepila bi posledično lahko zmanjšali stroške izdelave ivernih plošč, saj cena lepila navadno predstavlja največji strošek v proizvodnji ivernih plošč.

4.3.3.5.2 Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od deleža lepila v srednjem sloju (SS) iverne plošče

Za ugotavljanje lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od deleža lepila v srednjem sloju iverne plošče, so bili parametri izdelave plošč naslednji:

- lepilna smola: MF
- utrjevalec: 3 % AF
- delež UL: 30 %
- gostota_{H=0%}: 0,600 g/cm³
- delež lepila (ZS): 10,5 %
- delež lepila (SS): 4,5-9,0 %
- temperatura stiskanja: 180 °C
- čas stiskanja: 3 min
- tlak stiskanja: 3 N/mm²

Rezultati testiranja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od deleža lepila v srednjem sloju iverne plošče, so prikazani v preglednici 22.

Preglednica 22: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od deleža lepila v srednjem sloju iverne plošče

Table 22: The properties of particleboards made by use of the adhesive mixtures with LW, depending on the amount of the adhesive in the core layer of the particleboard

Lastnosti	Delež lepila v srednjem sloju (%)				
	4,5	5,5	6,5	7,5	9,0
Debelina (mm)	15,53	15,51	15,67	15,61	15,51
Gostota (g/cm ³)	0,670	0,661	0,659	0,661	0,655
Vsebnost vlage (%)	7,66	7,47	8,00	7,60	7,65
Upogibna trdnost (N/mm ²)	11,17	11,65	10,55	11,13	10,98
Modul elastičnosti (N/mm ²)	2497	2580	2513	2462	2415
Razslojna trdnost (N/mm ²)	0,20	0,37	0,50	0,51	0,56
Čvrstost površine (N/mm ²)	0,88	1,16	1,12	1,17	1,23
Debelinski nabrek (%)	26,08	19,71	18,17	17,22	15,84
Vsebnost prostega formaldehida (mg/100g)	3,88	4,10	4,29	3,95	3,97

Rezultati so pokazali, da delež lepila v srednjem sloju iverne plošče ni imel posebnega vpliva na upogibno trdnost, modul elastičnosti in vsebnost prostega formaldehida, je pa vplival na razslojno trdnost, čvrstost površine in debelinski nabrek. Pri 4,5 % deležu lepila v srednjem sloju je bila razslojna trdnost majhna in sicer 0,20 N/mm² in se je z večanjem deleža lepila povečala. Pri 9,0 % deležu je dosegla največjo vrednosti in sicer 0,56 N/mm². Čvrstost površine ivernih plošč je bila pri deležu lepila v srednjem sloju 4,5 % najnižja, znašala je 0,88 N/mm², medtem ko je bila pri večjih deležih lepila približno konstantna in se je gibala med vrednostima 1,12 N/mm² in 1,23 N/mm². Debelinski nabrek je pri deležu lepila 4,5 % znašal okoli 26 %, s povečanjem deleža lepila pa se je močno zmanjšal in pri deležu lepila v srednjem sloju 9,0 %, znašal približno 15,84 %, kar je 40 % manj. Predvidevamo, da je pri 4,5 % deležu lepila v srednjem sloju iverne plošče, količina lepila premajhna, da bi prišlo do ustrezne zlepljenosti iveri in s tem do ustreznih mehanskih lastnosti plošče. Z večanjem deleža lepila se zlepljenost iveri izboljšuje, posledično pa se izboljšajo tudi mehanske lastnosti plošče. Do podobnih rezultatov so prišli tudi nekateri drugi avtorji. Prasittisopin in Li (2010) sta z večanjem deleža lepila v srednjem sloju prav tako dosegla boljšo razslojno trdnost iverne plošče, izdelane z dodano sojino moko v lepilni mešanici, medtem ko nista dosegla posebnega vpliva na upogibno trdnost in modul elastičnosti. Znano je, da sta upogibna trdnost in modul elastičnosti povezana s trdnostjo

zunanjega sloja, tako da srednji sloj na njiju nima neposrednega vpliva. V primerjavi z zunanjim slojem pa srednji sloj močno vpliva na razslojno trdnost, kar se je izkazalo tudi v naši raziskavi (Prasittisopin in Li, 2010; Gamage in sod., 2009).

Iz rezultatov testiranj ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, smo ugotovili, da je 4,5 % delež lepila v srednjem sloju premajhen za izdelavo kakovostnih ivernih plošč, ki bi imele ustrezne mehanske lastnosti. Ugotovili smo, da ima delež lepila v srednjem sloju plošče večji vpliv na lastnosti celotne iverne plošče kot pa delež lepila v zunanjem sloju. Sklepamo, da je to posledica dejstva, da je srednji sloj kritičen sloj, za katerega je, za doseg ustreznih mehanskih lastnosti plošče, pomembno, da zagotovimo dober prenos toplote, ki zagotavlja pogoje za dobro utrjevanje lepila. Delež lepila v srednjem sloju je najbolj vplival na razslojno trdnost, čvrstost debeline in debelinski nabrek, medtem ko je delež lepila v zunanjem sloju poleg razslojne trdnosti, čvrstosti površine in debelinskega nabreka, vplival tudi na vsebnost prostega formaldehida.

V splošnem se s povečanjem deleža lepila pri izdelavi ivernih plošč fizikalne in mehanske lastnosti ivernih plošč izboljšajo. Razslojna trdnost je predvsem odvisna od deleža lepila v srednjem sloju iverne plošče in se s povečanjem deleža lepila poveča. Prav tako se poveča upogibna trdnost, debelinski nabrek pa se zmanjša. Poveča se torej dimenzijska stabilnost, hkrati pa tudi trajnost plošče. Pri izpostavljenosti plošče zunanjim vplivom naj bi delež lepila v zunanjem sloju znašal vsaj 9,0 %. Ostale lastnosti, ki so še povezane z deležem lepila v plošči so izgled površine, gladkost in enostavnost strojne obdelave, ki se s povečanjem deleža lepila v plošči oziroma v zunanjem sloju, izboljšajo. Kljub temu moramo pri povečanju deleža lepila biti pozorni zaradi ekonomskega vidika, saj lepilo zaradi visoke cene predstavlja velik strošek (Moslemi, 1974a; Maloney, 1977).

4.3.3.6 Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od temperature stiskanja

Za ugotavljanje lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od temperature stiskanja, so bili parametri izdelave plošč naslednji:

- lepilna smola: MF
- utrjevalec: 3 % AF
- delež UL: 30 %
- gostota_{H=0%}: 0,600 g/cm³
- delež lepila (ZS): 10,5 %
- delež lepila (SS): 6,5 %
- temperatura stiskanja: 140-220 °C
- čas stiskanja: 3 min
- tlak stiskanja: 3 N/mm²

Rezultati testiranj ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepila iz UL, v odvisnosti od temperature stiskanja, so prikazani v preglednici 23.

Rezultati so pokazali, da so se z višanjem temperature stiskanja mehanske lastnosti ivernih plošč izboljšale do temperature 180 °C, pri višji temperaturi so se začele slabšati. Takšen trend je bil najbolj opazen pri ugotavljanju upogibne in razslojne trdnosti, nekoliko manj

pri modulu elastičnosti, medtem ko poviševanje temperature ni imelo bistvenega vpliva na čvrstost površine in debelinski nabrek. Upogibna trdnost iverne plošče, stisnjene pri 140 °C je znašala 10,98 N/mm² in se nato s temperaturo povišala, kjer je pri 180 °C dosegla najvišjo vrednost in sicer 12,65 N/mm². Z nadaljnjim povišanjem temperature, se je upogibna trdnost zmanjšala in pri 220 °C znašala 11,42 N/mm². Modul elastičnosti je bil pri vsem temperaturah stiskanja visok in se je gibal med 2380 in 2670 N/mm². Razslojna trdnost je bila največja pri 180 °C, kjer je dosegla vrednost 0,63 N/mm², čvrstost površine pa je bila pri vseh temperaturah stiskanja približno konstantna, saj so se vrednosti gibale med okoli 1,20 in 1,30 N/mm².

Preglednica 23: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, stisnjenih pri različnih temperaturah

Table 23: The properties of the particelboards made by use of the adhesive mixtures with LW, pressed at different temperatures

Lastnosti	Temperatura stiskanja (°C)				
	140	160	180	200	220
Debelina (mm)	15,76	15,58	15,37	15,39	15,34
Gostota (g/cm ³)	0,668	0,658	0,666	0,663	0,665
Vsebnost vlage (%)	7,73	7,30	7,01	6,56	6,15
Upogibna trdnost (N/mm ²)	10,98	12,52	12,65	12,05	11,42
Modul elastičnosti (N/mm ²)	2381	2601	2663	2673	2491
Razslojna trdnost (N/mm ²)	0,52	0,63	0,63	0,54	0,51
Čvrstost površine (N/mm ²)	1,23	1,23	1,28	1,24	1,18
Debelinski nabrek (%)	19,64	19,20	18,67	19,94	19,09
Vsebnost prostega formaldehida (mg/100g)	4,60	4,14	3,69	3,31	2,73

Debelinski nabrek je dosegel najnižjo vrednost pri 180 °C in sicer 18,67 %, čeprav tudi pri ostalih vrednostih ni presegel vrednosti 20 %. Z naraščajočo temperaturo stiskanja se je vsebnost prostega formaldehida zmanjšala in sicer iz 4,60 mg/100g pri temperaturi 140 °C na 2,73 mg/100g pri temperaturi 220 °C, kar pomeni znižanje za okoli 40 %. Opazili smo, da se je s povišanjem temperature stiskanja ivernih plošč zmanjšala vsebnost vlage v plošči in sicer iz 7,73 % pri temperaturi stiskanja 140 °C na 6,15 % pri temperaturi 220 °C. To ni presentljivo, saj višja temperatura stiskanja pomeni večje izhlapevanje vlage iz plošče, hkrati pa tudi večje izhlapevanje prostega formaldehida med samim stiskanjem, kar posledično pomeni nižjo vsebnost prostega formaldehida v končnem produktu (Kollman in sod., 1975). Poleg tega pri višji temperaturi pride do večjega in hitrejšega prenosa toplote v srednji sloj plošče, s tem do boljšega utrjevanja lepila v srednjem sloju, pri čemer se porabi

več formaldehida in ga manj ostane nezreagirane. Posledično je vsebnost prostega formaldehida iz plošče manjša. Sklepamo, da se lastnosti ivernih plošč z naraščajočo temperaturo izboljšajo zaradi boljšega prenosa toplote v srednji sloj iverne plošče, ki je najbolj kritičen. Pri višji temperaturi stiskanja, ustrezno temperaturo v srednjem sloju dosežemo dovolj hitro, kar pomeni v času stiskanja plošče. S tem se zagotovi ustrezno utrjevanje lepila v srednjem sloju.

Kot optimalno temperaturo stiskanja smo določili temperaturo 180 °C. Pri temperaturah stiskanja 200 °C in 220 °C smo opazili poslabšanje mehanskih lastnosti ivernih plošč. Razlog za to bi lahko bilo zmanjšanje trdnosti polimernih vezi, ki se pojavi kot posledica delovanja visokih temperatur. Poleg tega temperatura lahko še poveča vpliv kislosti, ki jo v lepilnem sloju povzročata utrjevalec in utekočinjen les (Angles in sod., 1999; Pizzi in Mittal, 2003). Ocenjujemo, da bi temperaturo stiskanja ivernih plošč, ki jih izdelamo z uporabo lepilnih mešanic iz UL, lahko znižali na 160 °C in hkrati obdržali ustrezne mehanske lastnosti. Običajno se v industriji uporablja temperatura stiskanja 180 °C in utrjevalec AS, mi pa smo poleg UL uporabili utrjevalec AF. Kot so pokazale DSC meritve (poglavje 4.2.3) je bila za utrjevanje lepilne smole pri utrjevalcu AF v primerjavi z AS potrebna nižja temperatura, stopnja zamreženja pa je bilo večja.

Vpliv temperature stiskanja na lastnosti lesnih plošč so ugotavljali tudi nekateri drugi avtorji. Lee in Liu (2003) sta za izdelavo ivernih plošč uporabila lepilo na osnovi utekočinjene drevesne skorje in ugotovila, da so se z višanjem temperature stiskanja mehanske lastnosti ivernih plošč izboljšale, predvsem sta se povečali upogibna in razslojna trdnost, medtem ko se je debelinski nabrek zmanjšal. Nemli (2002) je z naraščajočo temperaturo stiskanja dosegel boljšo upogibno in razslojno trdnost, manjši debelinski nabrek ter nižjo vsebnost prostega formaldehida. Prasittisopin in Li (2010) sta s povišanjem temperature stiskanja sicer dosegla boljšo razslojno in upogibno trdnost ter modul elastičnosti iverne plošče, izdelane z dodano sojino moko v lepilni mešanici, vendar le do določene temperature. Pri nadaljnjem višanju temperature so se mehanske lastnosti poslabšale. V raziskavi, ki so jo naredili Gamage in sod. (2009) je bilo ugotovljeno, da je temperatura imela velik vpliv na upogibno trdnost, modul elastičnosti in debelinski nabrek, medtem ko na druge lastnosti ni imela bistvenega vpliva. Hashim in sod. (2011) so pri ugotavljanju vpliva temperature stiskanja na lastnosti ivernih plošč, ki so jih izdelali brez veziva, ugotovili, da se je sicer upogibna trdnost plošč z naraščajočo temperaturo izboljšala, vendar se je hkrati razslojna trdnost poslabšala. Po drugi strani pa so Angles in sod. (1999) ugotovili, da se absorpcija vode in debelinski nabrek s povečanjem temperature ter podaljšanjem časa stiskanja sicer zmanjšata, vendar pa ni nujno, da se izboljšajo tudi mehanske lastnosti kot so razslojna trdnost, upogibna trdnost in modul elastičnosti. To so pripisali domnevi, da se trdnost polimernih vezi s časom in temperaturo zmanjša, kar je lahko posledica temperature steklastega prehoda treh osnovnih komponent lesa: celuloze ~220 °C, hemiceluloz ~170 °C in lignina ~200 °C. Na primer, pri temperaturi 200 °C in vlažnosti iverja 7 % se lignin lahko zmehča in obda vlakna, pri čemer hidrofilnim skupinam celuloze in hemiceluloz prepreči navzem vode.

Temperaturo stiskanja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, bi lahko znižali, kar je zelo pomembno iz vidika znižanja stroškov proizvodnje ivernih plošč, vendar bi bilo potrebno izvesti dodatne raziskave, da bi lahko potrdili to predpostavko.

Temperatura stiskanja je v veliki meri odvisna od vrste uporabljenega lepila kot tudi od vrste materiala in pogojev stiskanja. Na primer, s povišanjem temperature lahko skrajšamo čas stiskanja plošče, s tem pa posledično povečamo produktivnost. Kljub temu moramo pri zvišanju temperature stiskanja biti pazljivi, saj lahko s previsoko temperaturo povzročimo termično degradacijo komponent lesa, čeprav je vpliv visoke temperature odvisen tudi od časa stiskanja (Moslemi, 1974b). Višja temperatura plošč stiskalnice pospeši izhlapevanje vlage iz iverne pogače in pospeši utrjevanje lepila. Čeprav se termična razgradnja lesa začne že pri 170 °C, pa do razgradnje in s tem vpliva na lastnosti ivernih plošč, pride le pri daljši izpostavljenosti visoki temperaturi in v časih stiskanja, ki so značilni za stiskanje ivernih plošč, do tega načeloma ne pride (Kollman in sod., 1975).

4.3.3.7 Lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od časa stiskanja

Za ugotavljanje lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od časa stiskanja, so bili parametri izdelave plošč naslednji:

- lepilna smola: MF
- utrjevalec: 3 % AF
- delež UL: 30 %
- gostota_{H=0%}: 0,600 g/cm³
- delež lepila (ZS): 10,5 %
- delež lepila (SS): 6,5 %
- temperatura stiskanja: 180 °C
- čas stiskanja: 2,5-3,5 min
- tlak stiskanja: 3 N/mm²

Rezultati testiranja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, v odvisnosti od časa stiskanja, so prikazani v preglednici 24.

Iz rezultatov je razvidno, da je čas stiskanja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, vplival na fizikalne in mehanske lastnosti plošč. S podaljšanjem časa stiskanja do 3 minute so se izboljšali upogibna in razslojna trdnost, čvrstost površine in modul elastičnosti. Poleg tega sta se zmanjšali vsebnost vlage in vsebnost prostega formaldehida, medtem ko na debelinski nabrek podaljšanje časa stiskanja ni imelo posebnega vpliva. Upogibna trdnost se je povečala iz 10,61 N/mm² pri času stiskanja 2 minuti na 12,65 N/mm² pri času stiskanja 3 minute, nato pa z nadaljnjim daljšanjem časa obdržala približno konstantno vrednost. Modul elastičnosti se z naraščajočim časom prav tako povečal in sicer je pri 3 minutah stiskanja dosegel največjo vrednost, 2663 N/mm², po tem času pa se je zopet zmanjšal. Razslojna trdnost je pri času stiskanja 2 minuti znašala 0,46 N/mm² in se povečala na 0,62 N/mm² pri času stiskanja 3 minute. Po tem času se je zmanjšala in dosegala vrednosti med 0,51 in 0,56 N/mm². Čvrstost površine je bila manjša pri ivernih ploščah, kjer je bil čas stiskanja 2, 2,5 in 6 minut in je znašala od 1,12 do 1,15 N/mm². Pri časih stiskanja 3, 3,5 in 4 je bila vrednost čvrstosti površine 1,23 oziroma 1,24 N/mm².

Preglednica 24: Lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, stisnjenih pri različnih časih

Table 24: The properties of the particleboards made by use of the adhesive mixtures with LW, pressed at different times

Lastnosti	Čas stiskanja (min)					
	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	6,0
Debelina (mm)	15,68	15,52	15,37	15,52	15,34	15,23
Gostota (g/cm ³)	0,646	0,649	0,666	0,661	0,667	0,663
Vsebnost vlage (%)	7,56	7,19	7,01	6,72	6,50	5,88
Upogibna trdnost (N/mm ²)	10,61	11,84	12,65	12,41	12,74	12,43
Modul elastičnosti (N/mm ²)	2336	2403	2663	2564	2472	2486
Razslojna trdnost (N/mm ²)	0,46	0,56	0,62	0,53	0,51	0,56
Čvrstost površine (N/mm ²)	1,15	1,15	1,23	1,24	1,23	1,12
Debelinski nabrek (%)	16,71	17,92	18,67	17,21	17,84	18,11
Vsebnost prostega formaldehida (mg/100g)	4,81	4,54	3,69	3,21	2,81	2,24

Ugotovili smo, da se je s časom stiskanja zmanjšala vsebnost vlage v plošči, prav tako pa vsebnost prostega formaldehida. Vsebnost vlage se je zmanjšala iz 7,56 % pri času stiskanja 2 minuti na 5,88 % pri času stiskanja 6 minut, kar pomeni zmanjšanje nekaj več kot 20 %, vsebnost prostega formaldehida pa se je znižala iz 4,81 mg/100g pri času stiskanja 2 minuti na 2,24 mg/100g pri času stiskanja 6 minut, kar ustreza več kot 50 % zmanjšanju. Razlog za zmanjšanje vsebnosti vlage in vsebnosti prostega formaldehida z naraščajočim časom stiskanja lahko, podobno kot pri naraščajoči temperaturi, pripišemo dejstvu, da pri daljšem času stiskanja iz plošče izhlapi več vlage v primerjavi s krajšim časom, hkrati pa se med stiskanjem sprosti tudi več formaldehida, katerega je potem manj v končnem produktu. Poleg tega z daljšim stiskanja zagotovimo dovolj časa, da lepilo utrdi, kar pomeni, da se pri tem porabi (veže) več formaldehida. Posledica je manj nezreagiranega formaldehida in njegova manjša vsebnost v izdelani iverni plošči. Z naraščajočim časom reakcije se vsebnost prostega formaldehida sicer zmanjša, vendar moramo biti pazljivi, saj daljšanje časa stiskanja zmanjša obseg proizvodnje, s tem pa se povečajo stroški na enoto. Primerno dolgi čas stiskanja (oziroma višja temperatura stiskanja) doprinese k nižji vsebnosti vlage v plošči. Posledično to pomeni manjšo sprostitev napetosti po stiskanju in bolj kakovostne spoje. Časa stiskanja ne smemo pretirano skrajšati, saj to lahko vpliva na kakovost plošče. Optimalen čas stiskanja je čas, v katerem pride do zadostne utrditve lepila in dovolj vodne pare odpari, tako da končna vsebnost vlage znaša 8 ± 2 °C (Moslemi, 1974a). Z naraščanjem časa stiskanja naj bi se

izboljšale lastnosti ivernih plošč; zmanjšal naj bi se »spring back« efekt, hkrati pa tudi debelinski nabrek (Kollman in sod, 1975).

V nasprotju z našimi zaključki so Carlson in sod. (1995) pri izdelavi in testiranju OSB plošč ugotovili, da se je s temperaturo in časom reakcije vsebnost prostega formaldehida povečala. Do podobnih zaključkov so prišli tudi Wolcott in sod. (1996) pri izdelavi ivernih plošč zlepljenih z UF lepilno smolo. V naši raziskavi čas stiskanja plošče ni imel bistvenega vpliva na debelinski nabrek. Nasprotno je Nemli (2002) ugotovil, je čas stiskanja plošče vplival tudi na debelinski nabrek, ki se je poleg izboljšanja upogibne in razslojne trdnosti ter znižanja vsebnosti prostega formaldehida, zmanjšal. Podobno sta ugotovila Lee in Liu (2003) za iverne plošče, pri katerih sta uporabila lepilo na osnovi utekočinjene drevesne skorje.

Kot optimalen čas stiskanja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepila iz UL, smo določili čas 3 minute, saj so se do tega časa mehanske lastnosti plošč izboljšale, po tem času pa zopet poslabšale. Podobno so Boquillon in sod. (2004) ugotovili, da so se pri ivernih ploščah iz pšenične slame s časom stiskanja mehanske lastnosti plošč izboljšale, vendar le do določenega časa. Po tem času so se zopet poslabšale. Prasittisopin in Li (2010) sta s podaljšanjem časa stiskanja sicer dosegla boljšo razslojno in upogibno trdnost ter modul elastičnosti iverne plošče, izdelane z dodano sojino moko v lepilni mešanici, vendar le do določenega časa. Po tem času so se mehanske lastnosti poslabšale. Razlog za poslabšanje lastnosti ivernih plošč po določenem času lahko pripišemo temu, da predolg čas stiskanja povzroči preveč utrjene lepilne vezi, ki zato postanejo krhke in se lahko porušijo. Posledica je slabša kakovost iverne plošče.

Glede na rezultate testiranj ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, stisnjenih pri različnih časih, sklepamo, da bi čas stiskanja lahko skrajšali na 2,5 minute. S tem bi lahko povečali produktivnost in posledično znižali stroške na proizvodno enoto. Kljub temu je pri skrajšanju časa stiskanja potrebna pozornost, saj lahko pri neustreznem času negativno vplivamo na kakovost lepilnih vezi in s tem na kakovost celotne plošče. Možnost skrajšanja časa stiskanja ivernih plošč, izdelanih z uporabo UL v lepilni mešanici, nakazujejo tudi rezultati, ki smo jih dobili pri določanju časa želiranja različnih lepilnih mešanic v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca (poglavje 4.2.2.1). Ugotovili smo namreč, da je bil čas želiranja krajši pri AF v primerjavi z AS utrjevalcem, ki se običajno uporablja v proizvodnji ivernih plošč, hkrati pa so bile tudi razlike med MF in MUF lepilno smolo pri uporabi AF utrjevalca manjše.

Za doseganje večje produktivnosti v proizvodnji ivernih plošč je pomembno skrajšanje časa stiskanja, kar pa dodatno lahko dosežemo tudi, če spremenimo kakšnega izmed drugih parametrov izdelave:

- vrsto lepila;
- vrsto in količino utrjevalca;
- temperaturo stiskanja;
- skrajšamo zapiralni čas stiskalnice;
- navlaževanje površine plošče pred vročim stiskanjem (Kollman in sod., 1975).

Pri stiskanju plošče je pomemben predvsem vzajemni vpliv temperature in časa stiskanja. Namreč med stiskanjem plošče se iveri stisnejo in imajo tendenco, da se pri odpiranju stiskalnice zopet raztegnejo. To je posledica sprostitve notranjih napetosti, ki se v iverih pojavijo med stiskanjem in se imenuje »spring back« efekt. Dodatno se napetosti v plošči pojavijo tudi zaradi vlage v obliki vodne pare, ki nastane v plošči, saj je temperatura stiskanja plošče nad 100 °C, torej nad točko vrelišča vode. Notranja napetost kot posledica nastanka vodne pare v plošči lahko zmoti proces utrjevanja lepila in povzroči razslojitev plošče po odprtju stiskalnice. Količina nastale vodne pare oziroma moč notranje napetosti je odvisna predvsem od vpliva temperature in časa stiskanja. Pri isti temperaturi se s časom stiskanja notranja napetost poveča, prav tako pa se poveča tudi z večanjem temperature pri enakem času stiskanja. »Spring back« učinek se zmanjša in trdnost iverne plošče ostane visoka, če so lepilne vezi znotraj plošče dovolj močne, da se uprejo notranji napetosti oziroma da v plošči ostane zadostna količina lepila, medtem ko se notranja napetost sprosti. Razvoj kakovostnih lepilnih vezi tako zahteva primeren čas in temperaturo stiskanja (Prasittisopin in Li, 2010). Temperatura in čas stikanja sta pomembna parametra pri izdelavi ivernih plošč, saj zagotavljata toploto in čas, ki sta potrebna za utrjevanje lepila in ustvarjanje zamrežene strukture, ki preprečuje »spring back« efekt in prevelik debelinski nabrek (Gamage in sod., 2009). Da dosežemo optimalno trdnost lepilnega spoja, morata biti čas in temperatura stiskanja prilagojena pH vrednosti okolja. Če prilagoditev ni natančna, bo lepilni sloj bodisi premalo utrjen bodisi preveč utrjen in posledica tega je slabša trdnost lepilnega spoja (Xing in sod., 2004).

5 SKLEPI

V doktorski disertaciji smo proučevali možnosti uporabe UL za pripravo lepilnih mešanic za izdelavo ivernih plošč. Z ugotavljanjem lastnosti UL, lastnosti lepilnih mešanic in lastnosti izdelanih ivernih plošč smo potrdili skoraj vse postavljene hipoteze.

Glede na rezultate, ki smo jih v raziskavi dobili, lahko zaključimo naslednje:

- Sestava reagenta (razmerje med glicerolom in DEG) za utekočinjanje lesa ter razmerje med lesom in reagentom vplivata na lastnosti UL. Sestava reagenta bistveno ne vpliva na delež netopnega ostanka lesa, razen v primeru, ko kot reagent uporabimo samo glicerol ali samo DEG, pri čemer pri glicerolu dosežemo manjši netopen ostanek lesa. OH število UL se z zmanjšanjem deleža glicerola v reagentu in povečanjem razmerja med lesom in reagentom, zmanjša. Viskoznost UL se z zmanjšanjem deleža glicerola v reagentu zmanjša, s povečanjem razmerja med lesom in reagentom pa poveča. pH vrednost UL je nižja od 1 in je neodvisna od sestave reagenta ter razmerja med lesom in reagentom.
- pH vrednost lepilne mešanice se že z najmanjšim dodatkom utrjevalca močno zniža, medtem ko nadaljnji dodatki utrjevalca na pH vrednost vplivajo manj. pH vrednost je tako pri MF kot MUF lepilni smoli nižja, ko kot utrjevalec uporabimo AF. Razlik v pH vrednosti med MF in MUF lepilno smolo pri uporabi AF skoraj ni, medtem ko je pri uporabi AS nižja pri MF lepilni smoli. Z večanjem deleža UL se pH vrednost lepilne mešanice zniža, ne glede na vrsto lepilne smole in utrjevalca, čeprav se razlike v pH vrednosti med obema utrjevalcema pri isti lepilni smoli z večanjem deleža UL, manjšajo.
- Čas želiranja se z dodatkom utrjevalca skrajša, pri čemer je vpliv utrjevalca na čas želiranja večji pri nižjih deležih, in je krajši v primeru uporabe AF. V primeru uporabe AF utrjevalca so razlike v času želiranja med MF in MUF lepilno smolo bistveno manjše kot pri uporabi AS, kjer je čas želiranja krajši pri MF lepilni smoli. Čas želiranja se z večanjem deleža UL v lepilni mešanici daljša, z višanjem temperature segrevanja pa se skrajša. Povezava med pH vrednostjo in časom želiranja kaže na to, da se čas želiranja z znižanjem pH vrednosti močno skrajša. Glede na to, da nižje pH vrednosti lepilnih mešanic dosežemo z utrjevalcem AF, je posledično tudi čas želiranja krajši.
- Utrjevanje MF in MUF lepilne smole v odvisnosti od vrste in deleža dodanega utrjevalca ter v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici, smo spremljali s pomočjo DSC analize, s katero smo določili temperaturo (T_{utr}) in entalpijo (ΔH) utrjevanja. ugotovili smo, da se T_{utr} tako pri MF kot tudi pri MUF lepilni smoli s povečanjem deleža utrjevalca zniža. Največje znižanje zaznamo že pri deležu 0,1 %, medtem ko je pri večjih deležih vpliv vedno manjši. Tako pri AF kot tudi pri AS utrjevalcu je T_{utr} v primerjavi z MUF lepilno smolo nižja pri MF lepilni smoli. Pri isti lepilni smoli je T_{utr} nižja v primeru, ko kot utrjevalec uporabimo AF. Vrsta utrjevalca je tako bistvenega pomena za hitrost utrjevanja, pri čemer je AF bolj učinkovit utrjevalec, kar potrjuje tudi krajši čas želiranja. ΔH se pri dodatku do 0,1 % AF in 0,2 % AS MF in MUF lepilni

smoli močno poveča, medtem ko nadaljnje povišanje deleža utrjevalca nima bistvenega vpliva na ΔH . ΔH je večja pri MF lepilni smoli, kar pomeni, da dosežemo večjo stopnjo zamreženja kot pri MUF lepilni smoli. Pri MF lepilni smoli razlik v ΔH med obema utrjevalcema skoraj ni, medtem ko je pri MUF lepilni smoli ΔH nekoliko večja pri AS. Večanje deleža UL v lepilni mešanici zakasni reakcijo utrjevanja oziroma zviša T_{utr} , hkrati pa vpliva tudi na stopnjo zamreženja oziroma ΔH , ki se z večanjem deleža UL zmanjša.

- Termično stabilnost lepilnih mešanic smo ugotavljali s TGA analizo in ugotovili, da je odvisna predvsem od vrste uporabljene lepilne smole ter deleža UL v lepilni mešanici, ter neodvisna od vrste in deleža uporabljenega utrjevalca. Termična stabilnost lepilnih mešanic je boljša pri MF lepilni smoli, pri kateri je tudi izguba mase manjša. Z večanjem deleža UL v lepilni mešanici se temperatura, pri kateri pride do največje izgube mase, zniža, hkrati pa se tudi močno poveča izguba mase. Pri ivernih ploščah, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, vrsta lepilne smole in delež UL v lepilni mešanici nimata bistvenega vpliva na termično stabilnost plošč.
- Na podlagi FTIR meritev utrjenih lepilnih mešanic smo ugotovili, da vrsta in delež utrjevalca ne vplivata na sestavo utrjenega lepilnega sistema. Utrjeni MF in MUF lepilni smoli je skupna večina absorpcijskih trakov, se pa pri MUF lepilni smoli pojavita še dva dodatna trakova. Eden nakazuje prisotnost C=O vezi, ki je značilna za ureo, drugi za C-O-C vez metilen etrskega mostička. Ugotovili smo tudi, da se s povečanjem deleža UL v lepilni mešanici poveča prisotnost -OH skupin, C-H vezi, aromatskih obročev in C-O-C vezi. FTIR meritve vzorcev ivernih plošč niso pokazale razlik v spektrih med vzorci ivernih plošč, ki smo jih izdelali z lepilnimi mešanicami z različnimi deleži UL, prav tako ni bilo razlik glede na vrsto uporabljene lepilne smole.
- Na lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, vplivajo številni dejavniki. Lastnosti ivernih plošč se pri vseh lepilnih mešanicah (MF-AF, MF-AS, MUF-AF in MUF-AS) z večanjem deleža UL do 20 % izboljšajo, pri večjem deležu pa poslabšajo. Tako pri uporabi MF kot tudi MUF lepilne smole v kombinaciji z UL, boljše lastnosti ivernih plošč dosežemo pri utrjevalcu AF, razlike pa so najbolj opazne pri razslojni trdnosti in vsebnosti prostega formaldehida. Vrsta lepilne smole najbolj vpliva na upogibno trdnost, modul elastičnosti in vsebnost prostega formaldehida, pri čemer boljše lastnosti dosežemo pri MF-UL lepilnih mešanicah. Ne glede na vrsto utrjevalca lahko v primerjavi z ivernimi ploščami brez UL, za dosego enakih ali celo boljših lastnosti plošč, 30 % MF in MUF lepilne smole nadomestimo z UL. Priporočamo uporabo MF lepilne smole, AF utrjevalca in 30 % delež UL v lepilni mešanici.
- Formulacija sinteze UL vpliva na lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL. Iverne plošče s slabšimi lastnostmi dobimo, če uporabimo UL, sintetiziran z uporabo samo glicerola ali samo DEG kot reagenta ter z večjim razmerjem med lesom in reagentom. Za izdelavo ivernih plošč priporočamo uporabo UL, kjer kot reagent za utekočinjanje uporabimo kombinacijo glicerola in DEG s prevladujočim deležem glicerola ter razmerje med lesom in reagentom 1:3.

- Na splošno velja, da se lastnosti ivernih plošč s povečanjem deleža utrjevalca sicer izboljšajo, vendar le do določenega deleža, medtem ko se pri nadaljnjem povečanju poslabšajo. Vrsta in delež utrjevalca v lepilni mešanici imata največji vpliv na upogibno in razslojno trdnost ivernih plošč ter vsebnost prostega formaldehida, medtem je vpliv na ostale lastnosti plošč, manjši. Boljše lastnosti ivernih plošč dosežemo pri uporabi utrjevalca AF. Najboljše lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, dosežemo pri deležu utrjevalca 3 %, čeprav bi bilo možno pri utrjevalcu AF uporabiti delež 2 %.
- Mehanske lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, kot so upogibna trdnost, modul elastičnosti, razslojna trdnost in čvrstost površine se z večanjem gostote plošče izboljšajo, vendar le do gostote plošče $0,700 \text{ g/cm}^3$, nato se poslabšajo. Z naraščajočo gostoto se poveča debelinski nabrek, medtem ko se vsebnost prostega formaldehida zmanjša.
- Delež lepila, predvsem v srednjem sloju plošče, vpliva na lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL. Večji delež lepila v zunanem sloju plošče vpliva na izboljšanje razslojne trdnosti in čvrstosti površine ter na zmanjšanje debelinskega nabreka. Vsebnost prostega formaldehida se poveča. Večji delež lepila v srednjem sloju plošče vpliva predvsem na izboljšanje razslojne trdnosti in čvrstosti površine ter na zmanjšanje debelinskega nabreka. Delež lepila v iverni plošči bi bilo možno zmanjšati na 9,0 % v zunanem sloju in 5,5 % v srednjem sloju plošče.
- Temperatura stiskanja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepila iz UL, ima vpliv predvsem na upogibno in razslojno trdnost plošč ter vsebnost prostega formaldehida, medtem ko bistveno ne vpliva na modul elastičnosti, čvrstost površine in debelinski nabrek. Upogibna in razslojna trdnost se z naraščajočo temperaturo izboljšata, vsebnost prostega formaldehida se zmanjša, ostale lastnosti pa imajo približno konstantne vrednosti pri vseh temperaturah stiskanja. Kot optimalno temperaturo stiskanja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, smo določili 180°C , vendar sklepamo, da bi bilo možno temperaturo stiskanja znižati na 160°C .
- Čas stiskanja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepila iz UL, vpliva na lastnosti ivernih plošč in sicer se mehanske lastnosti, kot so upogibna in razslojna trdnost, modul elastičnosti in čvrstost površine, z naraščajočim časom do 3 minute, izboljšajo, po tem času pa poslabšajo. Prav tako naraščajoči čas vpliva na zmanjšanje vsebnosti prostega formaldehida, medtem ko nima bistvenega vpliva na debelinski nabrek. Kot optimalni čas stiskanja smo določili čas 3 minute, sklepamo pa, da ga je možno skrajšati na čas stiskanja 2,5 minute.
- UL lahko uspešno uporabimo za pripravo lepilnih mešanic za izdelavo ivernih plošč z dobrimi mehanskimi lastnostmi za notranjo uporabo. Pri tem lahko z UL nadomestimo do 30 % komercialne lepilne smole in s tem zmanjšamo porabo komercialnih lepil. Hkrati se z uporabo UL za pripravo lepilnih mešanic zmanjša vsebnost prostega formaldehida v ivernih ploščah, kar pripomore k izboljšanju kakovosti bivanja. Prav tako obstaja možnost znižanja temperature in skrajšanja časa stiskanja iverne plošče ter zmanjšanja deleža lepila tako v srednjem kot zunanem sloju plošče, kar posledično

lahko pomeni večjo produktivnost in manjše stroške proizvodnje. Pomembno dejstvo pri utekočinjanju lesa in uporabi UL, je možnost uporabe glicerola kot odpadnega produkta pri izdelavi biodiesla in lesnih ostankov, ki jih vse preveč ostaja na odlagališčih odpadkov. Lesne ostanke, ki jih sicer največkrat sežgejo, tako lahko uporabimo za sintezo novega polimernega materiala, ki nadomesti del komercialnih lepil v proizvodnji ivernih plošč.

6 POVZETEK

V raziskavi smo ugotavljali kakšne so možnosti uporabe utekočinjenega lesa (UL) za pripravo lepila za iverne plošče. Želeli smo ugotoviti kakšne so lastnosti lepilnih mešanic iz UL in kako različni parametri vplivajo na lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL. V prvi fazi smo les utekočinili, pri čemer smo uporabili različno sestavo reagenta (razmerje med glicerolom in DEG) ter različno razmerje med lesom in reagentom. V drugi fazi smo iz UL, ki smo ga sintetizirali z optimalno formulacijo, pripravili različne lepilne mešanice. V odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca, vrste lepilne smole ter deleža UL v lepilni mešanici, smo ugotavljali pH vrednost in čas želiranja lepilnih mešanic. Z DSC analizo smo spremljali potek utrjevanja lepilnih mešanic, s TGA analizo smo ugotavljali termično stabilnost utrjenih lepilnih mešanic ter s FTIR spektroskopijo spremembe v funkcionalnih skupinah. V tretji fazi smo določili optimalen delež UL v lepilni mešanici za izdelavo ivernih plošč in nato za te plošče ugotavljali fizikalne in mehanske lastnosti odvisno od formulacije sinteze uporabljenega UL, vrste in deleža utrjevalca v lepilni mešanici, gostote plošče, deleža lepila v zunanem in srednjem sloju plošče ter temperature in časa stiskanja.

Najprej smo po različnih formulacijah, odvisno od sestave reagenta (razmerje med glicerolom in DEG) ter razmerja med lesom in reagentom, sintetizirali UL. Sintetiziranemu UL smo določili delež netopnega ostanka lesa, OH število, viskoznost in pH vrednost. Rezultati so pokazali, da sta sestava reagenta ter razmerje med lesom in reagentom vplivala na delež netopnega ostanka lesa, OH število in viskoznost, medtem ko nista imela bistvenega vpliva na pH vrednost. Ugotovili smo, da je sestava reagenta vplivala na delež netopnega ostanka lesa le v primeru, ko smo kot reagent uporabili samo glicerol ali samo DEG, pri čemer smo pri glicerolu dosegli manjši delež netopnega ostanka lesa. Na delež netopnega ostanka lesa ni vplivalo razmerje med lesom in reagentom. OH število UL se je z zmanjšanjem deleža glicerola v reagentu zmanjšalo, prav tako pa je bilo OH število nižje pri višjem razmerju med lesom in reagentom. Pri določanju viskoznosti smo ugotovili, da se je le-ta z zmanjšanjem deleža glicerola v reagentu zmanjšala, medtem ko se je pri spremembi razmerja med lesom in reagentom iz 1:3 na 1:2, povečala. Sestava reagenta ter razmerje med lesom in reagentom nista imela bistvenega vpliva na pH vrednost UL, namreč pri vseh formulacijah je bila pH vrednost nižja od 1.

Ugotavljali smo različne lastnosti lepilnih mešanic v odvisnosti od vrste lepilne smole, vrste in deleža utrjevalca ter deleža UL v lepilni mešanici. Lepilni smoli, ki smo ju pri tem uporabili sta bili melamin-formaldehidna (MF) in melamin-urea-formaldehidna (MUF) lepilna smola, kot utrjevalec pa smo uporabili amonijev formiat (AF) in amonijev sulfat (AS). Pri določanju pH vrednosti smo ugotovili, da je bila le-ta tako pri MF kot MUF lepilni smoli nižja, ko smo kot utrjevalec uporabili AF. Za oba utrjevalca smo največji padec pH vrednosti zaznali že pri najmanjšem dodanem deležu, to je 0,1 % utrjevalca, medtem ko je bil vpliv utrjevalca pri večjih deležih, manjši. Razlik v pH vrednosti med lepilnima smolama pri uporabi utrjevalca AF skoraj ni bilo, medtem ko je bila pH vrednost pri uporabi utrjevalca AS nižja pri MF lepilni smoli. Z večanjem deleža UL v lepilni mešanici se je pH vrednost znižala, saj ima UL zelo nizko pH vrednost (pod 1). Razlike v

pH vrednosti med obema utrjevalcema so se pri isti lepilni smoli z večanjem deleža UL v lepilni mešanici, manjšale.

Ugotavljali smo vpliv vrste in deleža utrjevalca, deleža UL in temperature na čas želiranja MF in MUF lepilne smole. Rezultati so pokazali, da se je z dodatkom utrjevalca čas želiranja skrajšal, pri čemer je bil čas želiranja krajši pri utrjevalcu AF tako pri MF kot tudi pri MUF lepilni smoli. Večji vpliv na čas želiranja smo opazili pri nižjih deležih dodanega utrjevalca. Ko smo kot utrjevalec uporabili AF razlik v času želiranja pri MF in MUF lepilni smoli skoraj ni bilo, medtem ko je bil čas želiranja pri uporabi utrjevalca AS krajši pri MF lepilni smoli. V primeru 0,1 % in 0,2 % dodatka AS MUF lepilni smoli do utrditve lepilne mešanice ni prišlo. Z večanjem deleža UL v lepilni mešanici se je čas želiranja podaljšal, z višanjem temperature pa se je skrajšal, kar pomeni da je reakcija kondenzacije pri višjih temperaturah potekala hitreje. Temperatura je imela večji vpliv do 120 °C, pri višjih temperaturah se je njen vpliv zmanjšal.

Reakcijo utrjevanja MF in MUF lepilne smole v odvisnosti od vrste in deleža dodanega utrjevalca ter v odvisnosti od deleža UL, smo spremljali s pomočjo DSC analize. Ugotavljali smo temperaturo, pri kateri pride do utrjevanja (T_{utr}) in entalpijo utrjevanja (ΔH). Rezultati so pokazali, da se je T_{utr} tako pri MF kot tudi pri MUF lepilni smoli s večanjem deleža utrjevalca znižala. Največje znižanje smo zaznali že pri najmanjšem dodatku utrjevalca, to je pri deležu 0,1 %, medtem ko je bil pri večjih deležih vpliv vedno manjši. T_{utr} je bila tako pri uporabi AF kot AS utrjevalca nižja pri MF lepilni smoli. Ko smo kot utrjevalec uporabili AF je bila T_{utr} pri MF lepilni smoli v primerjavi z MUF lepilno smolo v povprečju nižja za skoraj 10 °C, medtem ko je bila pri utrjevalcu AS pri MF lepilni smoli v povprečju nižja za skoraj 19 °C. Pri isti lepilni smoli je bila T_{utr} nižja ko smo kot utrjevalec uporabili AF in sicer pri MF lepilni smoli v povprečju za dobrih 23 °C in pri MUF lepilni smoli povprečno za okoli 32 °C. Vrsta utrjevalca je torej bistvenega pomena za hitrost utrjevanja, pri čemer je AF bolj učinkovit utrjevalec, kar potrjuje tudi krajši čas želiranja. ΔH se je pri dodatku do 0,1 % AF in 0,2 % AS MF in MUF lepilni smoli močno povečala, medtem ko nadaljnje povečanje deleža utrjevalca ni imelo bistvenega vpliva na ΔH . ΔH je bila večja pri MF lepilni smoli, kar pomeni, da smo dosegli večjo stopnjo zamreženja kot pri MUF lepilni smoli. Opazili smo, da so bile razlike v ΔH med obema utrjevalcema pri MF lepilni smoli razmeroma majhne, medtem ko je bila pri MUF lepilni smoli ΔH nekoliko večja pri AS. Pri ugotavljanju vpliva deleža UL v lepilni mešanici na T_{utr} in ΔH , smo ugotovili, da je večanje deleža UL zakasnilo reakcijo utrjevanja oziroma zvišalo T_{utr} , tako pri MF kot pri MUF lepilni smoli. T_{utr} je bila nižja pri MF-UL lepilnih mešanicah. Večanje deleža UL je vplivalo tudi na ΔH , katera se je z večanjem deleža UL zmanjšala, kar nakazuje na to, da se je zmanjšala stopnja zamreženja.

Ugotavljali smo termično stabilnost MF in MUF lepilnih mešanic v odvisnosti od vrste in deleža utrjevalca ter deleža UL v lepilni mešanici. Ugotovili smo, da je imela na termično stabilnost utrjenega lepila brez UL, večji vpliv vrsta lepilne smole kot pa vrsta in delež utrjevalca. Ne glede na vrsto in delež utrjevalca, smo do 47 °C nižjo temperaturo termične razgradnje in do 12 % večjo izgubo mase, ugotovili pri MUF lepilni smoli, kar pomeni, da je MUF lepilna smola termično manj stabilna oziroma da pri njej do termične razgradnje v primerjavi z MF lepilno smolo, pride pri nižji temperaturi, pri čemer pa je tudi izguba mase večja. Pri določanju vpliva deleža UL v lepilni mešanici na termično stabilnost utrjenega

lepila smo ugotovili, da se je temperatura termične razgradnje z večanjem deleža UL v lepilni mešanici znižala, hkrati pa se je močno povečala tudi izguba mase. Pri MF lepilni smoli se je temperatura, pri kateri je prišlo do največje izgube mase znižala iz 371 °C pri lepilni mešanici brez UL na 313 °C pri lepilni mešanici s 50 % deležem UL. Izguba mase do temperature 430 °C je znašala pri lepilni mešanici brez UL 48,8 % in se s povečanjem deleža UL v lepilni mešanici povečala ter pri 50 % deležu UL v lepilni mešanici dosegla vrednost 70,5 %. Pri MUF lepilni smoli se je temperatura, pri kateri je prišlo do največje izgube mase, z večanjem UL v lepilni mešanici znižala iz 320 °C pri lepilni mešanici brez UL na 255 °C pri lepilni mešanici s 50 % deležem UL. Izguba mase do temperature 430 °C je znašala pri lepilni mešanici brez UL 61,0 % in se s povečanjem deleža UL v lepilni mešanici povečala ter pri 50 % deležu dosegla vrednost 75,7 %. Poleg termične stabilnosti lepilnih mešanic, smo ugotavljali tudi termično stabilnost vzorcev ivernih plošč, ki smo jih izdelali z uporabo MF in MUF lepilnih mešanic v kombinaciji z različnimi deleži UL. Ugotovili smo, da vrsta lepilne smole ter delež UL v lepilni mešanici bistveno ne vplivata na termično stabilnost ivernih plošč, kar pripisujemo dejstvu, da je glede na celotno maso iverne plošče delež lepila premajhen, da bi pomembno vplival na termično stabilnost celotne plošče.

Opravili smo FTIR meritve različnih utrjenih lepilnih mešanic in vzorcev ivernih plošč. Ugotovili smo, da vrsta in delež utrjevalca nista vplivala na spremembo funkcionalnih skupin in iz tega sklepamo, da utrjevalec ne vpliva na sestavo utrjenega lepilnega sistema. Ne glede na utrjevalec je bila utrjeni MF in MUF lepilni smoli skupna večina absorpcijskih trakov, sta se pa pri MUF smoli pojavila dva dodatna trakova. Eden je nakazoval prisotnost C=O vezi, ki je značilna za ureo, drugi C-O-C vez metilen etrskega mostička. Na podlagi FTIR spektrov smo ugotovili, da se je z večanjem deleža UL v lepilni mešanici povečala prisotnost -OH skupin, C-H vezi, aromatskih obročev in C-O-C vezi. UL vsebuje veliko -OH skupin, kar je posledica vsebnosti nezreagiranih glikolov, ki smo jih uporabili kot reagent za utekočinjanje ter depolimeriziranih komponent lesa, število C-H vezi se poveča na račun depolimeriziranih komponent lesa, novonastalih produktov utekočinjenja in nezreagiranih glikolov, število aromatskih obročev pa se poveča zaradi vsebnosti lignina oziroma razpadnih produktov lignina ter p-toluensulfonske kisline, ki smo jo kot katalizator uporabili pri utekočinjanju lesa. Povečana vsebnost C-O-C vezi je lahko posledica prisotnosti teh vezi v celulozi in hemicelulozah. Opravili smo tudi FTIR meritve vzorcev ivernih plošč in ugotovili, da ni bilo razlik v FTIR spektrih med vzorci ivernih plošč, ki smo jih izdelali z lepilnimi mešanicami z različnimi deleži UL, prav tako pa ni bilo razlik glede na vrsto uporabljene lepilne smole. Predvidevamo, da je delež lepila v iverni plošči premajhen v primerjavi s količino lesa in tako bistveno ne vpliva na vsebnost posameznih funkcionalnih skupin v iverni plošči.

Lepilne mešanice iz UL smo uporabili za izdelavo ivernih plošč, pri čemer smo ugotavljali fizikalne in mehanske lastnosti ivernih plošč v odvisnosti od deleža UL v lepilni mešanici, vrste lepilne smole v kombinaciji z UL, vrste in deleža utrjevalca in formulacije sinteze UL, ki smo ga uporabili v lepilni mešanici. Hkrati smo ugotavljali vpliv gostote plošče, deleža lepila ter temperature in časa stiskanja plošče. Lastnosti ivernih plošč so se z večanjem deleža UL do deleža 20 % izboljšale, pri večjem deležu pa poslabšale. Tako pri MF kot tudi pri MUF lepilni smoli v kombinaciji z UL, smo boljše lastnosti ivernih plošč dosegli pri utrjevalcu AF. Razlike med utrjevalcema so bile pri obeh lepilnih smolah

najbolj opazne pri razslojni trdnosti in vsebnosti prostega formaldehida. Pri določanju vpliva lepilne smole na lastnosti ivernih plošč, smo ugotovili, da je vrsta lepilne smole najbolj vplivala na upogibno trdnost, modul elastičnosti in vsebnost prostega formaldehida. Lastnosti ivernih plošč so bile boljše pri uporabi MF-UL lepilnih mešanic. Rezultati so pokazali, da v primerjavi s ploščami brez UL, za doseganje enakih ali celo boljših lastnosti ivernih plošč, ne glede na vrsto utrjevalca lahko 30 % MF in MUF lepilne smole nadomestimo z UL. Za izdelavo ivernih plošč tako priporočamo uporabo MF lepilne smole, AF utrjevalca in 30 % delež UL. Izbrano optimalno lepilno mešanico smo uporabili pri nadaljnji izdelavi ivernih plošč.

Glede na to, da smo v prvi fazi UL sintetizirali po različnih formulacijah in ugotavljali lastnosti končnega produkta, smo želeli ugotoviti tudi vpliv na lastnosti ivernih plošč. Ugotovili smo, da je formulacija sinteze UL, ki smo ga uporabili pri izdelavi ivernih plošč, vplivala na lastnosti plošč. Najslabše lastnosti smo določili pri ploščah, kjer smo uporabili UL, ki smo ga sintetizirali z uporabo samo glicerola ali samo DEG kot reagenta ter pri povečanjem razmerju med lesom in glikoli. Glede na rezultate tako za izdelavo ivernih plošč priporočamo uporabo UL, kjer kot reagent za utekočinjanje uporabimo kombinacijo glicerola in DEG, s prevladujočim deležem glicerola, ter razmerjem med lesom in reagentom 1:3. Pri ugotavljanju vpliva vrste in deleža utrjevalca smo ugotovili, da so se lastnosti ivernih plošč z večanjem deleža utrjevalca sicer izboljšale, vendar le do določenega deleža, medtem ko so se pri nadaljnjem povečanju zopet poslabšale. Vrsta in delež utrjevalca sta imela največji vpliv na upogibno in razslojno trdnost ivernih plošč ter vsebnost prostega formaldehida, medtem ko je bil vpliv na ostale lastnosti, manjši. Boljše lastnosti ivernih plošč smo dosegli pri AF utrjevalcu. Najboljše lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, smo dosegli pri deležu utrjevalca 3 %, čeprav je pri utrjevalcu AF možno uporabiti delež 2 %.

Pri določanju vpliva gostote plošče na lastnosti ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, smo ugotovili, da so se mehanske lastnosti kot so upogibna trdnost, modul elastičnosti, razslojna trdnost in čvrstost površine, do gostote plošče $0,700 \text{ g/cm}^3$ izboljšale, nato pa poslabšale. Z naraščajočo gostoto se je povečal debelinski nabrek, medtem ko se je vsebnost prostega formaldehida zmanjšala. Plošča, pri kateri smo želeli doseči gostoto $0,800 \text{ g/cm}^3$, ni imela ustreznih mehanskih lastnosti in za nadaljnjo uporabo ne bi bila primerna. Ugotovili smo, da je takšna gostota pri debelini plošče 16 mm previsoka, saj pride do prevelike zgostitve iveri, posledica česar so porušene lepilne vezi in s tem slabe mehanske lastnosti. Spreminjali smo tudi vpliv deleža lepila v zunanjem in srednjem sloju ivernih plošč, ki smo jih izdelali z uporabo lepilnih mešanic iz UL. Ugotovili smo, da je imel delež lepila v srednjem sloju iverne plošče večji vpliv na lastnosti plošče kot pa delež lepila v zunanjem sloju iverne plošče. Večji delež lepila v zunanjem sloju je vplival na izboljšanje razslojne trdnosti in čvrstosti površine ter na zmanjšanje debelinskega nabreka, ni pa imel vpliva na upogibno trdnost in modul elastičnosti. Hkrati s povečanjem deleža lepila v zunanjem sloju se je povečala tudi vsebnost prostega formaldehida. Opazili smo, da bi bilo delež lepila v zunanjem sloju možno zmanjšati na 9,0 % in s tem znižati stroške proizvodnje ivernih plošč. Večji delež lepila v srednjem sloju je vplival predvsem na izboljšanje razslojne trdnosti in čvrstosti površine, medtem ko ni imel vpliva na upogibno trdnost in modul elastičnosti, hkrati pa tudi ne na vsebnost prostega formaldehida.

Ugotovili smo, da je delež lepila v srednjem sloju 4,5 % premajhen za izdelavo kakovostnih ivernih plošč, medtem ko bi pogojno lahko uporabili delež lepila 5,5 %.

Temperatura stiskanja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepila iz UL, je vplivala predvsem na upogibno in razslojno trdnost plošč ter vsebnost prostega formaldehida, medtem ko bistveno ni vplivala na modul elastičnosti, čvrstost površine in debelinski nabrek. Upogibna in razslojna trdnost sta se z naraščajočo temperaturo izboljšali, vsebnost prostega formaldehida se je zmanjšala, ostale lastnosti pa so imele približno konstantne vrednosti pri vseh temperaturah stiskanja. S povišanjem temperature se je znižala vsebnost vlage v plošči. Kot optimalno temperaturo stiskanja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepilnih mešanic iz UL, smo določili 180 °C, vendar sklepamo, da bi temperaturo lahko znižali na 160 °C. S tem bi znižali stroške energije in ohranili mehanske lastnosti plošč. Čas stiskanja ivernih plošč, izdelanih z uporabo lepila iz UL, je vplival na lastnosti ivernih plošč in sicer so se mehanske lastnosti, kot so upogibna in razslojna trdnost, modul elastičnosti in čvrstost površine, z naraščajočim časom do 3 minute, izboljšale, po tem času pa zopet poslabšale. Prav tako je naraščajoči čas vplival na zmanjšanje vsebnosti vlage v plošči in vsebnosti prostega formaldehida, medtem ko na debelinski nabrek ni imel bistvenega vpliva. Optimalni čas stiskanja smo določili čas 3 minute, sklepamo pa, da bi ga lahko skrajšali na čas stiskanja 2,5 minute. S tem bi povečali produktivnost in znižali stroške na proizvodno enoto.

V raziskavi smo ugotovili, da je UL, v kombinaciji s komercialnimi formaldehidnimi smolami, možno uporabiti kot lepilo za iverne plošče. Rezultati so pokazali, da lahko kakovostne iverne plošče za notranjo uporabo izdelamo, če v lepilni mešanici do 30 % lepilne smole nadomestimo z UL in kot utrjevalec uporabimo AF. Zelo pomemben dosežek naše raziskave je poleg znižanja vsebnosti prostega formaldehida tudi možnost skrajšanja časa ali znižanja temperature stiskanja plošč ter zmanjšanja deleža lepila, kar lahko pomeni povečanje produktivnosti in zmanjšanje stroškov proizvodnje ivernih plošč. Poleg tega lahko namesto sicer najbolj uporabljenega utrjevalca v proizvodnji ivernih plošč, AS, uporabimo bolj učinkovit utrjevalec AF. Ugotovili smo, da so pri uporabi AF kot utrjevalca razlike med MF in MUF lepilno smolo zelo majhne, medtem ko pri uporabi AS boljše lastnosti lepilnih mešanic in ivernih plošč izdelanih iz teh lepilnih mešanic, dosežemo pri MF lepilni smoli. Delež UL v lepilni mešanici lahko znaša do 30 %, kar pomeni za 30 % zmanjšano porabo komercialnih lepilnih smol in s tem zmanjšanje stroškov. Prav tako je pomembno, da za sintezo UL lahko uporabimo glicerol, ki nastane kot stranski produkt v proizvodnji biodiesla in lesne ostanke, ki jih vse preveč ostaja na odlagališčih odpadkov. Lesne ostanke, ki jih sicer največkrat sežgejo, tako lahko uporabimo za sintezo novega polimernega materiala, ki nadomesti del komercialnih lepil v proizvodnji ivernih plošč. Utekočinjanje lesa in lesnih ostankov ter uporaba utekočinjenega lesa za pripravo lepila za iverne plošče tako predstavljata nov korak k smotni predelavi ostankov, k izrabi obnovljivih virov, hkrati pa se zmanjša uporaba surovin, pridobljenih iz surove nafte.

7 SUMMARY

The aim of our research was to investigate the possibility of using the liquefied wood (LW) as an adhesive in particleboard production, to determine the properties of adhesive mixtures from LW and to check the influence of different parameters on the properties of particleboards produced by use of the adhesive from LW. Firstly, we liquefied wood using different synthesis formulations, namely different liquefaction reagent compositions (ratio between glycerol and DEG) and different ratio between wood and reagent. Secondly, we prepared various adhesive mixtures using LW of most optimal synthesis formulation. We determined pH value and gel time for different adhesive mixtures depending on the type and the amount of the hardener, the type of the resin and the amount of the LW in an adhesive mixture. We followed the curing behaviour of adhesive mixtures using DSC analysis, evaluated thermal stability of cured adhesive mixtures using TGA method and determined the changes in functional groups of cured adhesive mixtures using FTIR spectroscopy. Our third step was to establish the properties of particleboards made by use of adhesive mixtures with different amounts of LW and determined the optimal amount of LW in the adhesive mixture. Finally, we determined physical and mechanical properties of particleboards made by use of adhesive mixtures with LW, depending on the LW synthesis formulation, the type and the amount of the hardener, board density, the amount of the adhesive, press temperature and press time.

In the first stage, we synthesised LW according to the various formulations, depending on the reagent composition (e.g. ratio between glycerol and DEG) and ratio between wood and reagent. For all synthesised products we determined the amount of wood residue, OH number, viscosity and pH value. Results showed that the reagent composition and the ratio between wood and reagent influenced the amount of wood residue, OH number and viscosity. However, no influence on pH value was discovered. We found out that the reagent composition only influences the amount of wood residue when glycerol or DEG alone are used, where the amount of wood residue is lower when glycerol is used. The ratio between wood and reagent had no influence on the amount of wood residue. OH number of LW decreased with decreasing amount of the glycerol in the liquefaction reagent and was lower when the ratio between wood and reagent was higher. In determination of the viscosity, we found that by reducing the proportion of glycerol in the reagent the viscosity decreased. At a ratio between wood and reagent 1:2, the viscosity was higher in comparison with the ratio 1:3. Reagent composition and the ratio between wood and reagent did not have a significant impact on the pH value of LW. The pH value of all formulations was lower than 1.

In the next stage, we determined different properties of adhesive mixtures depending on the type of adhesive resin, the type and the amount of the hardener and LW loading. Two commercial resins were used: melamine-formaldehyde (MF) and melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin and ammonium formate (AF) and ammonium sulphate (AS) were used as a hardener. In determining the pH value, we found out that the pH value was lower when AF was used as a hardener for both MF and MUF adhesive resin. In both cases, we detected the largest drop of pH value when only small amount of the hardener was added (0,1%). When the amount of AS was increased above 0,1% pH value remained

almost constant, whereas with AF pH value was gradually decreasing. When comparing the pH value of both adhesive resins, we discovered that when AF was used as a hardener there was almost no difference in pH value between resins, while pH value was lower for MF resin when we used AS as a hardener. Moreover, pH value decreased when LW loading in an adhesive mixture increased since LW has pH value of less than 1. When LW loading increased the differences between both hardeners decreased.

We determined the influence of the type and the amount of the hardener, LW loading and temperature on gel time in the case of MF and MUF adhesive resins. Results showed that gel time decreased with increasing amount of the hardener and was shorter when AF was used. The impact of the hardener was greater with smaller amounts. When AF was used as a hardener there was almost no difference in gel time between MF and MUF resin. However, when AS was used gel time was shorter for MF resin. With the addition of 0,1% and 0,2% of AS to MUF adhesive resin the adhesive mixture did not harden. With increasing amount of LW in the adhesive mixture, gel time increased. Gel time decreased with increasing temperature meaning that the condensation reaction was faster at higher temperatures. The influence of the temperature was greatest up to 120°C, while at higher temperature its impact was less evident.

Using DSC analysis we investigated the curing behaviour of MF and MUF adhesive mixtures depending on the type and the amount of the hardener and LW loading. We determined the temperature needed for the curing of the adhesive mixture (T_p) and curing enthalpy (ΔH). Results showed that T_p for MF as well as for MUF adhesive resin decreased as the amount of the hardener increased. The highest decrease was recorded already with the smallest addition of the hardener, e.g. 0,1%, while the influence of a higher amount of the hardener was less evident. T_p was lower at MF adhesive resin for both hardeners used. When AF was used as a hardener T_p was lower for MF resin in comparison to MUF resin averagely for almost 10°C, while when AS was used T_p was lower for MF resin for almost 19°C. At the same adhesive resin T_p was lower when AF was used as a hardener, namely on average for 23°C at MF resin and for around 32°C at MUF resin. Therefore, the type of the hardener is crucial for the speed of the curing and AF could be considered much more effective. This has also been confirmed by shorter gel time of the adhesive mixtures with addition of AF, in comparison with the adhesive mixture with the addition of AS. ΔH increased greatly when 0,1% amount of AF and 0,2% amount of AS was added to MF or MUF adhesive resin, while the influence of greater level of the hardener on ΔH was less evident. ΔH was higher for MF resin and that means that greater curing degree was achieved than with MUF resin. We noticed that the differences in ΔH between both hardeners were relatively small for MF adhesive resin, while for MUF resin ΔH was little higher when AS was used as a hardener. When determining the influence of the LW loading on T_p and ΔH , we found out that the addition of the LW delayed the curing reaction, e.g. increased T_p , and that was for MF and MUF adhesive resin. T_p was lower for MF-LW adhesive mixtures. The addition of the LW also influenced ΔH , which decreased by increasing the amount of LW in the adhesive mixture, meaning that curing degree decreased.

We determined thermal stability of MF and MUF adhesive mixtures depending on the type and the amount of the hardener and LW loading. We found out that the thermal stability of

cured resin without LW is much more influenced by the type of the adhesive resin than by the type and the amount of the hardener. Regardless of the type and the amount of the hardener, we determined up to 47°C lower temperature of thermal decomposition and up to 12% greater mass loss for MUF adhesive resin, meaning that MUF adhesive resin is thermally less stable, e.g. that its thermal decomposition occurs at lower temperature with greater mass loss in comparison to MF adhesive resin. When determining the influence of the amount of LW in the adhesive mixture on thermal stability of cured resin, we found out that the temperature of thermal decomposition decreased and mass loss increased as the amount of the LW in an adhesive mixture increased. For MF adhesive resin the temperature at which the greatest mass loss occurred plunged from 371°C for adhesive mixture without LW to 313°C for adhesive mixture with 50% LW loading. At temperature up to 430°C the mass loss was 48,8% for adhesive mixture without LW and then increased with the amount of LW until it reached mass loss of 70,5% for adhesive mixture with 50% LW loading. For MUF adhesive resin the temperature at which the greatest mass loss occurred, decreased from 320°C for adhesive mixture without LW to 255°C for adhesive mixture with 50% LW loading. At temperature up to 430°C the mass loss was 61,0% for adhesive mixture without LW and then increased with the addition of LW until it reached mass loss of 75,7% for adhesive mixture with 50% LW loading. Besides the thermal stability of adhesive mixtures we also investigated thermal stability of samples of particleboards made by use of the adhesive mixtures of MF and MUF adhesive resins with different LW loadings. We found out that the type of the adhesive resin and LW loading do not significantly affect the thermal stability of the whole particleboard. It can be concluded, that according to the mass of the particleboard, the amount of adhesive is too small to have relevant influence on the thermal stability of the particleboard.

We performed FTIR measurements of cured adhesive mixtures and of particleboard samples. We found out that the type and the amount of the hardener did not have any effect on the presence of functional groups. From this, we can conclude that the hardener does not affect the composition of cured adhesive system. Cured MF and MUF adhesive resins had in common most of the absorption bands, nevertheless, in MUF adhesive resin spectra two additional absorption bands occurred. One pointed to the presence of C=O bond which is distinctive of urea, the other to C-O-C of methylene ether bridges. Based on FTIR spectra we also found out that with increasing amount of LW in the adhesive mixture the presence of -OH groups, C-H bonds, aromatic rings and C-O-C bonds increased. LW contains lots of -OH groups due to unreacted glycols that were used as a liquefaction reagent and depolymerized wood components. The presence of C-H groups increased at the expense of depolymerized wood components, newly formed liquefaction products and unreacted glycols, the presence of aromatic rings increased due to lignin and/or lignin derivatives present in LW and p-toluenesulphonic acid that was used as a catalyst in liquefaction process. The presence of C-O-C bonds also increased with the addition of LW and this might be because of the presence of this bonds in cellulose and hemicellulose. Furthermore, we performed FTIR measurements of particleboard samples and found there were no differences in FTIR spectra of particleboards, made by use of the adhesive with different LW loadings. There was also no difference according to the type of the adhesive resin used. We assume that the amount of the adhesive in particleboard was too low in comparison to the amount of the wood particles to affect the presence of individual functional groups and bonds of the particleboard.

Adhesive mixtures with LW were used in particleboard production, where physical and mechanical properties of particleboards were determined depending on LW loading in an adhesive mixture, type and amount of the hardener, type of the resin in combination with LW and LW synthesis formulation. We also determined the influence of board density, amount of the adhesive, press temperature and press time. Properties of particleboards improved with the addition of LW up to 20%, while at higher levels properties deteriorated. In the case of MF as well as MUF adhesive resin in combination with LW, better properties of the particleboards were achieved when AF was used as a hardener. The differences between both hardeners were most noticeable for internal bond strength and free formaldehyde content. The type of the hardener did not affect the modulus of elasticity and surface soundness. When we determined the impact of the type of the adhesive resin in combination with LW on the properties of particleboard, we found out that the type of the resin had the greatest influence on bending strength, modulus of elasticity and free formaldehyde content, which were better at MF adhesive resin. Results showed that to achieve the same or even better properties of the particleboards in comparison with particleboards without LW, we can substitute 30% of MF or MUF adhesive resin with LW regardless of the type of the hardener. For the production of particleboards with LW we recommend using MF adhesive resin, AF as a hardener and 30% amount of LW in the adhesive mixture.

We have also investigated the effect of the LW synthesis formulation on the properties of particleboards, made by use of the adhesive with LW. Results showed that the formulation of LW synthesis affected mechanical properties of the particleboards. The properties were the worst when we used LW synthesised using glycerol or DEG alone and when the ratio between wood and reagent was increased. According to the results we obtained we suggest using LW synthesised with the combination of glycerol and DEG as a reagent with greater amount of the glycerol and the ratio between the wood and the reagent 1:3. Further we investigated the influence of the type and the amount of the hardener in adhesive mixture on the properties of the particleboards. We found out that the properties of the particleboards improved with increasing amount of the hardener to some level, while at higher levels the properties deteriorated. The type and the amount of the hardener had the greatest influence on bending strength, internal bond strength and free formaldehyde content. The best properties of the particleboard were achieved when AF was used as a hardener. The optimal amount of the hardener in particleboard production is 3%, whereas in the case of AF 2% amount could be used.

When determining the influence of the board density on the mechanical properties of particleboards, made by use of adhesive from LW, we found out that mechanical properties like bending strength, modulus of elasticity, internal bond strength and surface soundness improved up to board density of $0,700 \text{ g/cm}^3$ and were worse at higher densities. With increasing density thickness swelling increased and free formaldehyde content decreased. Particleboard with density of $0,800 \text{ g/cm}^3$ did not reach proper mechanical properties and would be unsuitable for further application. The reason lies in the fact that this kind of density is too high for the particleboard with thickness of 16 mm. Consequently, the densification of the particles is too high and this leads to demolished adhesive bonds and poor mechanical strength. We varied the amount of the adhesive in surface layer and core layer of the particleboards, where adhesive from LW was used. We found out that the

amount of the adhesive in core layer of the particleboard had greater impact on the properties of the particleboards in comparison to the amount of the adhesive in surface layer, especially on internal bond strength. Greater amount of the adhesive in surface layer improved internal bond strength and surface soundness and reduced thickness swelling, but had no influence on bending strength and modulus of elasticity. With increasing amount of the adhesive in surface layer free formaldehyde content increased. We noticed that the amount of the adhesive in surface layer of the particleboard could be reduced to 9,0%, and consequently, costs of the particleboard production could be reduced. Greater amount of the adhesive in core layer of the particleboard improved internal bond strength and surface soundness, but had no influence on bending strength, modulus of elasticity, as well as free formaldehyde content. We found out that the amount of the adhesive of 4,5% is too low for the production of quality particleboards, while potentially the amount of the adhesive of 5,5% could be used.

Press temperature of particleboards, where adhesive with LW was used, affected bending strength, internal bond strength and free formaldehyde content. However, no influence on modulus of elasticity, surface soundness and thickness swelling was noticed. With increasing press temperature bending strength and internal bond strength improved, free formaldehyde content lowered, but other properties remained almost constant. Higher press temperature caused lower moisture content. As optimal press temperature in production of particleboards, made by use of adhesive from LW, we suggest the temperature of 180°C. Press temperature could be reduced to 160°C and consequently some energy could be saved and costs of the production reduced. We found out that press time of particleboards affected mechanical properties of particleboards, such as bending strength, internal bond strength, modulus of elasticity and surface soundness until up to press time of 3 minutes. Longer press time reduced moisture content and free formaldehyde content, while it had no influence on thickness swelling. We suggest press time of 3 minutes as optimal time, supposing it could be reduced to 2,5 minutes. Consequently, the productivity could be increased and costs of production per unit could be reduced.

In our research we successfully used LW in combination with commercial formaldehyde resins as an adhesive in particleboard production. Results showed that we can produce quality particleboards for internal use, when up to 30% of MF adhesive resins is replaced by LW and AF is used as a hardener. An important achievement of our research in addition to the reduction of free formaldehyde content from particleboards, is the possibility of press time and press temperature reduction and decrease of the amount of the adhesive. Consequently, this could mean the increase of productivity and the reduction of production costs. In addition, more effective AF could be used as a hardener instead of most commonly used AS. We found out that when AF is used as a hardener the differences between MF and MUF adhesive resins are relatively small, while when AS is used the properties of adhesive mixtures and particleboards are better at MF adhesive resin. The amount of LW in the adhesive mixture may be as high as 30%, which means 30% reduction of commercial adhesive resins consumption and thereby reduced costs. Additionally, important fact is that glycerol from biodiesel production and wood residues that remain on landfills can be used for the synthesis of LW. Wood residues which are normally burned, can therefore be used for the synthesis of new polymer material that can replace part of the commercial adhesive resins used in the particleboard production. With

the liquefaction of wood and wood residues and the application of LW in an adhesive mixture for particleboard production we can increase wood biomass exploitation and reduce the use of raw materials originating from crude oil.

8 VIRI

- Akyüz K.C., Nemli G., Baharoglu M., Zekovic E. 2010. Effects of acidity of the articles and amount of hardener on the physical and mechanical properties of particleboards bonded with urea formaldehyde. *International journal of adhesion & adhesives*, 30:166-169
- Alma M.H., Kalaycıoglu H., Bektaş I., Tutus A. 2005. Properties of cotton carpel-based particleboards. *Industrial crops and products*, 22: 141-149
- Alma M.H., Basturk M.A. 2006. Liquefaction of grapevine cane (*Vitis vinisera* L.) waste and its application to phenol-formaldehyde type adhesive. *Industrial crops and products*, 24: 171-176
- Ammonium formate. Wikipedia.
http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_formate (23.10.2012)
- Ammonium sulfate. Wikipedia.
http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_sulfate (23.10.2012)
- Anderson I.H., Cawley M., Steedman W. 1971. Melamine-formaldehyde resins. II.*-Thermal degradation of model compounds and resins. *British polymer journal*, 3: 86-92
- Angles M.N., Reguant J., Montane D., Ferrando F., Farriol X., Salvado J. 1999. Binderless composites from pretreated residual softwood. *Journal of applied polymer science*, 73: 2485-2491
- Antonović A., Jambreković V., Kljak J., Španić N., Medved S. 2010. Influence of urea-formaldehyde resin modification with liquefied wood on particleboard properties. *Drvena industrija*, 61: 5-14
- Ashori A., Nourbakhsh A. 2008. Effect of press cycle time and resin content on physical and mechanical properties of particleboard panels made from underutilized low-quality raw materials. *Industrial crops and products*, 28: 225-230
- ASTM D4274-05. Standard test methods for testing polyurethane raw materials: determination of hydroxyl numbers of polyols. 2005: 9 str.
- Belgacem M.N., Gandini A. 2008. Monomers, polymers and composites from renewable resources. Oxford, Elsevier: 552 str.

- Boquillon N., Elbez G., Schönfeld U. 2004. Properties of wheat straw particleboards bonded with different types of resin. *Journal of wood science*, 50: 230-235
- Bouchard J., Lacelle S., Chornet E., Vidal P.F., Overend R.P. 1993. Mechanism of depolymerization of cellulose by ethylene glycol solvolysis. *Holzforschung*, 47: 291-296
- Bouvier J.M., Gelus M., Maugendre S. 1988. Wood liquefaction - an overview. *Applied energy*, 30: 85-98
- Brebu M., Vasile C. 2010. Thermal degradation of lignin – a review. *Cellulose chemistry and technology*, 44: 353-363
- Brelid P.L., Simonson R., Bergman Ö., Nilsson T. 2000. Resistance of acetylated wood to biological degradation. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 58: 331-337
- Budija F., Tavzes Č., Zupančič-Kralj L., Petrič M. 2009a. Self-crosslinking and film formation ability of liquefied black poplar. *Bioresource technology*, 100: 3316-3323
- Budija F., Bradeško D., Kričej B., Tavzes Č., Sever Škapin A., Petrič M. 2009b. Priprava in karakterizacija dvokomponentnega poliuretanskega površinskega sistema na vodni osnovi iz utekočinjenega topolovega lesa. *Les*, 61: 274-281
- Carlson F.E., Phillips E.K., Tenhaeff S.C., Detlefsen W.D. 1995. A study of formaldehyde and other emissions from pressing of laboratory oriented strandboard. *Forest products journal*, 45: 71-77
- Cerc Korošec R., Županc Mežnar L., Bukovec P. 2009. High pressure DSC of phenolformaldehyde moulding compounds. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 95: 235-240
- Cheng S., D'cruz I., Wang M., Leitch M., Xu C.C. 2010. Highly efficient liquefaction of woody biomass in hot-compressed alcohol-water co-solvents. *Energy fuels*, 24: 4659-4667
- Christiansen A.W., Follensbee R.A., Geimer R.L., Koutsky J.A., Myers G.E. 1993. Phenol-formaldehyde adhesive curing and bonding in steam-injection pressing. Part II. Differences between rates of chemical and mechanical responses to adhesive cure. *Holzforschung*, 47: 76-82
- Ciannamea E.M., Stefani P.M., Ruseckaite R.A. 2010. Medium-density particleboards from modified rice husks and soybean protein concentrate-based adhesives. *Bioresource technology*, 101: 818-825

- Cobley A.J., Mason T.J. 2010. Ultrasound is not just for cleaning!
<http://www.pcb007.com/pages/zone.cgi?a=57265> (20.7.2012)
- Čufar K. 2002. Anatomija lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 120 str.
- Čufar K. 2001. Opisi lesnih vrst. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 55 str.
- Čuk N., Kunaver M., Medved S. 2011. Properties of particleboards made by using an adhesive with added liquefied wood. *Materials and technology*, 45: 241-245
- Demirbaş A. 2000. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy conversion & management*, 41: 633-646
- Demirbaş A. 2008. Liquefaction of biomass using glycerol. *Energy sources, part A: recovery, utilization and environmental effects*, 30: 1120-1126
- Devallencourt C., Saiter J.M., Fafet A., Ubrich E. 1995. Thermogravimetry/Fourier transform infrared coupling investigations to study the thermal stability of melamine formaldehyde resin. *Thermochimica acta*, 259: 143-151
- Diethylene glycol. Wikipedia.
http://en.wikipedia.org/wiki/Diethylene_glycol (17.10.2012)
- Dunky M. 1998. Urea-formaldehyde (UF) adhesive adhesives for wood. *International journal of adhesion and adhesives*, 18: 95-107
- EN 310. Wood-based panels – Determination of modulus of elasticity in bending and of bending strength. 1993: 16 str.
- EN 311. Wood-based panels – Surface soundness – Test method. 2002: 12 str.
- EN 317. Particleboards and fibreboards – Determination of swelling in thickness after immersion in water. 1993: 12 str.
- EN 319. Particleboards and fibreboards – Determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board. 1993: 12 str.
- EN 322. Wood-based panels – Determination of moisture content. 1993: 12 str.
- EN 323. Wood-based panels – Determination of density. 1993: 12 str.

- EN 120. Wood-based panels – Determination of formaldehyde content – Extraction method called the perforator method. 1992: 18 str.
- Eom Y.G., Xu G.Z., Lee Y.K., Kim H.J. 2008. Effects of hardener and extender contents on curing behaviour of urea-melamine-formaldehyde adhesive. *Mokchae Konghak*, 36: 42-48
- Erakhrumen A.A., Areghan S.E., Ogunleye M.B., Larinde S.L., Odeyale O.O. 2008. Selected physico-mechanical properties of cement-bonded particleboard made from pine (*Pinus caribaea* M.) sawdust-coir (*Cocos nucifera* L.) mixture. *Scientific research and essay*, 3: 197-203
- EPF. 2011. European panel federation Annual report 2010-2011. Brussels, Kris Wijnendaele: 320 str.
- Fengel D., Wegener G. 1984. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin, Walter de Gruyter: 613 str.
- Ferra J.M.M., Ohlmeyer M., Mendes A.M., Costa M.R.N., Carvalho L.H., Magalhães F.D. 2011. Evaluation of urea-formaldehyde adhesives performance by recently developed mechanical tests. *International journal of adhesion and adhesives*, 31: 127-134
- Fu S., Ma L., Li W., Cheng S. 2006. Liquefaction of bamboo, preparation of liquefied bamboo adhesives, and properties of the adhesives. *Frontiers in forestry in China*, 2: 219-224
- Gamage N., Setunge S., Jollands M., Hague J. 2009. Properties of hardwood saw mill residue-based particleboards as affected by processing parameters. *Industrial crops and products*, 29: 248-254
- Gao Z., Wang X.M., Wan H., Liu Y. 2008. Curing characteristics of urea-formaldehyde adhesive in the presence of various amounts of wood extracts and catalysts. *Journal of applied polymer science*, 107: 1555-1562
- Gao Z., Wang X.M., Wan H., Liu Z.M. 2009. DSC characterization of urea-formaldehyde (UF) adhesive curing. *Pigment & resin technology*, 38: 3-9
- Girisuta B., Janssen L.P.B.M., Heeres H.J. 2006. A kinetic study on the conversion of glucose to levulinic acid. *Chemical engineering research and design*, 84: 339-349
- Gornik Bučar D., Medved S. 2000. Ugotavljanje prostega formaldehida v lesnih tvorivih. *Zbornik gozdarstva in lesarstva*, 63: 27-46

- Grigoriou A.H., Ntalos G.A. 2001. The potential use of *Ricinus Communis* L. (Castor) stalks as a lignocellulosic resource for particleboards. *Industrial crops and products*, 13: 209-218
- Guler C., Copur Y., Tascioglu C. 2008. The manufacture of particleboard using mixture of peanut hull (*Arachis hypoqaea* L.) and European Black pine (*Pinus nigra* Arnold) wood chips. *Bioresource technology*, 99: 2893-2897
- Gürü M., Tekeli S., Bilici I. 2006. Manufacturing of urea-formaldehyde-based composite particleboard from almond shell. *Materials & design*, 27: 1148-1151
- Hagstrand P.O., Klason C., Svensson L., Lundmark S. 1999. Rheokinetic behavior of melamine-formaldehyde resins. *Polymer engineering and science*, 39: 2019-2029
- Halligan A.F. 1970. A review of thickness swelling in particelboard. *Wood science and technology*, 4: 301-312
- Hashim R., Said N., Lamaming J., Baskaran M., Sulaiman O., Sato M., Hiziroglu S., Sugimoto T. 2011. Influence of press temperature on the properties of binderless particleboard made from oil palm trunk. *Materials and design*, 32: 2520-2525
- Hassan E.B.M., Shukry N. 2008. Polyhydric acohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. *Industrial crops and products*, 27: 33-38
- Honglu X., Tiejun S. 2006. Wood liquefaction by ionic liquids. *Holzforschung*, 60: 509-512
- Honglu X. Tiejun S. 2010. Liquefaction of wood (*Metasequoia glyptostroboides*) in allyl alkyl imidazolium ionic liquids. *Wood science and technology*, 44: 119-128
- Hse C.Y., Fu F., Pan H. 2008. Melamine-modified urea formaldehyde adhesive for bonding particleboards. *Forest products journal*, 58: 56-61
- Hu S., Wan C., Li Y. 2012. Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw. *Bioresource technology*, 103: 227-233
- Humar M. 2002. Interakcije bakrovih zaščitnih pripravkov z lesom in z lesnimi glivami. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 254 str.
- Imamura Y., Subiyanto B., Rowell R.M., Nilsson T. 1989. Dimensional stability and biological resistance of particleboard from acetylated albizzia wood particles. *Wood research*, 76: 49-58

Infrardeča spektroskopija.

<http://www.fkkt.uni-lj.si/attachments/dsk6496/03-infra.pdf> (30.11.2012)

Islam M.N., Mahfuz A.A., Hannan M.O., Islam M.A. 2006. Manufacture and properties of particleboard from dhaincha (*Sesbania aculeata*). Journal of biological sciences, 6: 417-419

Jasiukaitytė E. 2009. Identification of products obtained by acid-catalyzed cellulose and lignin liquefaction with polyfunctional alcohols. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 137 str.

Jasiukaitytė E., Kunaver M., Strlič M. 2009. Cellulose liquefaction in acidified ethylene glycol. Cellulose, 16: 393-405

Jasiukaitytė E., Kunaver M., Crestini C. 2010. Lignin behaviour during wood liquefaction-Characterization by quantitative ^{31}P , ^{13}C NMR and size-exclusion chromatography. Catalysis today, 156: 23-30

Jež B. 2011. Izdelava opažne plošče z lepilom na osnovi utekočinjenega lesa. Diplomski projekt. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 30 str.

Kalaycıoglu H., Nemli G. 2006. Producing composite particleboard from kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) stalks. Industrial crops and products, 24: 177-180

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

Kim S., Kim H.J., Kim H.S., Lee H.H. 2006a. Effect of bio-scavengers on the curing behavior and bonding properties of melamine-formaldehyde adhesives. Macromolecular materials and engineering, 291: 1027-1034

Kim S., Kim H.J., Kim H.S., Lee Y.K., Yang H.S. 2006b. Thermal analysis study of viscoelastic properties and activation energy of melamine-modified urea-formaldehyde resins. Journal of adhesion science and technology, 20: 803-816

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: 2285-2292

Kobayashi M., Asano T., Kajiyama M., Tomita B. 2004. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohols. Journal of wood science, 50: 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: 93-97
- Kohl W.S., Frei J., Trethewey B.R. 1996. Characterization of the cure process in melamine-formaldehyde laminating resins using high-pressure differential scanning calorimetry. *Tappi journal*, 79: 199-205
- Kollmann F.F.P., Kuenzi E.W., Stamm A.J. 1975. Principles of wood science and technology. Volume II: Wood based materials. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag: 463 str.
- Kržan A., Kunaver M., Tišler V. 2005. Wood liquefaction using dibasic organic acids and glycols. *Acta chimica slovenica*, 52: 253-258
- Kržan A., Kunaver M. 2006. Microwave heating in wood liquefaction. *Journal of applied polymer science*, 101: 1051-1056
- Kržan A., Žagar E. 2009. Microwave driven wood liquefaction with glycols. *Bioresource technology*, 100: 3143-3146
- Kunaver M., Medved S., Čuk N., Jasiukaitytė E., Poljanšek I., Strnad T. 2010a. Application of liquefied wood as a new particle board adhesive system. *Bioresource technology*, 101: 1361-1368
- Kunaver M., Jasiukaitytė E., Čuk N., Guthrie J.T. 2010b. Liquefaction of wood, synthesis and characterization of liquefied wood polyester derivatives. *Journal of applied polymer science*, 115: 1265-1271
- Kunaver M., Jasiukaitytė E., Čuk N. 2011a. Ultrasonically assisted liquefaction of lignocellulosic materials. *Bioresource technology*, 103: 360-366
- Kunaver M., Jasiukaitytė E., Čuk N., Rodman Oprešnik S., Kutrašnik T., Kovač F. 2011b. Method of producing fuel by liquefaction of cellulose-containing solid materials. Patentna prijava EP 11003655.5
- Kurimoto Y., Doi S., Tamura Y. 1999. Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung*, 53: 617-622
- Kurimoto Y., Takeda M., Koizumi A., Yamauchi S., Doi S., Tamura Y. 2000. Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI. *Bioresource technology*, 74: 151-157

- Kurimoto Y., Koizumi A., Doi S., Tamura Y., Ono H. 2001. Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood. *Biomass and bioenergy*, 21: 381-390
- Lee T.W., Roffael E., Dix B., Miertzsch H. 1994. Influence of different catalyst systems on the hydrolytic stability of particleboards bonded with unmodified and modified UF-resins. *Holzforschung*, 48: 101-106
- Lee S.H., Teramoto Y., Shiraishi N. 2002. Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam. *Journal of applied polymer science*, 84: 468-472
- 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: 1837-1841
- Lee W.J., Chen Y.C. 2008. Novolak PF resins prepared from phenol liquefied *Cryptomeria japonica* and used in manufacturing moldings. *Bioresource technology*, 99: 7247-7254
- Leksikon kemije. 2001. Ljubljana, Mladinska knjiga: 245 str.
- Lertsutthiwong P., Khunthon S., Siralermukul K., Noomun K., Chandkrachang S. 2008. New insulating particleboards prepared from mixture of solid wastes from tissues paper manufacturing and corn peel. *Bioresource technology*, 99: 4841-4845
- Li B., Zheng Y., Pan Z., Hartsough B. 2009. Improved properties of medium-density particleboard manufactured from saline creeping wild rye and HDPE plastic. *Industrial crops and products*, 30: 65-71
- Lin L., Yoshioka M., Yao Y., Shiraishi N. 1995. Preparation and properties of phenolated wood/phenol/formaldehyde cocondensed resin. *Journal of applied polymer science*, 58: 1297-1304
- Lin L., Yao Y., Shiraishi N. 2001a. Liquefaction mechanism of β -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis. Part 1: Identification of the reaction products. *Holzforschung*, 55: 617-624
- Lin L., Nakagame S., Yao Y., Yoshioka M., Shiraishi N. 2001b. Liquefaction mechanism of β -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis. Part 2: Reaction behavior and pathways. *Holzforschung*, 55: 625-630
- Lin L., Yao Y., Yoshioka M., Shiraishi N. 2004. Liquefaction mechanism of cellulose in the presence of phenol under acid catalysis. *Carbohydrate polymers*, 57: 123-129

- Lin C.J., Hiziroglu S., Kan S.M., Lai H.W. 2008. Manufacturing particleboard panels from betel palm (*Areca catechu* Linn.). Journal of materials processing technology, 197: 445-448
- Lu X., Pizzi A. 1998. Curing conditions effects on the characteristics of thermosetting adhesives-bonded wood joints. Part 2: Hot postcuring improvement of UF particleboards and its temperature forecasting model. Holz als Roh- und Werkstoff, 56: 393-401
- Ma X., Zhao G. 2010. Preparation of carbon fibers from liquefied wood. Wood science and technology, 44: 3-11
- 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: 917-933
- Maloney T.M. 1977. Modern particleboard & dry-process fiberboard manufacturing. San Francisco, Miller Freeman: 672 str.
- Marashdeh M.W., Hashim R., Tajuddin A.A., Bauk S., Sulaiman O. 2011. Effect of particle size on the characterization of binderless particleboard made from *Rhizophora* spp. mangrove wood for use as phantom material. BioResources: 6: 4028-4044
- Marra A.A. 1992. Technology of wood bonding: principles and practice. New York, Van Nostrand Reinhold: 454 str.
- Mason T.J. 2009. Sonochemistry – beyond synthesis.
<http://www.rsc.org/Education/EiC/issues/2009Sept/SonochemistryBeyondSynthesis.asp>
(20.7.2012)
- Medved S. 2009. Študijsko gradivo za predavanja pri predmetu Vlakninska in iverna lesna tvoriva. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 57 str.
- Medved S., Šega B., Kunaver M., Šernek M. 2009a. Liquefied wood as formaldehyde scavenger for wood-based panels. V: Spear M. (ur.). Proceedings of the International Panel Products Symposium 2009: Nantes, France, 16.-18. september 2009. Bangor: BioComposites Centre: 61-69
- Medved S., Čuk N., Kunaver M. 2009b. Liquefied wood as a raw material for particleboards. V: Irle M. (ur.). Proceedings of the final conference of COST Action E49 Processes and performances of wood-based panels: 14.-15. september, Nantes, France. Nantes: Ecole superieure du bois: 43-49

- Medved S. 2010. Lesni ploščni kompoziti v arhitekturi - uporaba vlaknenk, iverk in OSB plošč. V: Dujič B., Kitek Kuzman M. (ur.). Nove tehnologije v gradnji z lesom. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 42-49
- Medved S., Antonović A., Jambrečević V., Čuk N., Kunaver M. 2010. Wood based panels as material for sustainable use of natural resources. V: Despot R. (ur.). Wood is good - transfer of knowledge in practice as a way out of the crisis: proceedings: 21th international scientific conference, Zagreb, 15. october 2010. Zagreb: Faculty of forestry: 73-80
- Menczel J.D., Prime R.B. 2009. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons: 696 str.
- Minami E., Saka S. 2003. Comparison of the decomposition behaviours of hardwood and softwood in supercritical methanol. Journal of wood science, 49: 73-78
- Mo X., Cheng E., Wang D., Sun X.S. 2003. Physical properties of medium-density wheat straw particleboard using different adhesives. Industrial crops and products, 18: 47-53
- Moslemi A. A. 1974a. Particleboard, Volume 1: Materials. Carbondale, Southern Illinois University Press: 244 str.
- Moslemi A. A. 1974b. Particleboard, Volume 2: Technology. Carbondale, Southern Illinois University Press: 245 str.
- Mun S.P., Hassan E.B.M., Yoon T.H. 2001. Evaluation of organic sulfonic acids as catalyst during cellulose liquefaction using ethylene carbonate. Journal of industrial and engineering chemistry, 6: 430-434
- Mun S.P., Gilmour I.A., Jordan P.J. 2006. Effect of organic sulfonic acids as catalysts during phenol liquefaction of *Pinus radiata* bark. Journal of industrial and engineering chemistry, 12: 720-726
- Myers G.E. 1986. Effects of post-manufacture board treatments on formaldehyde emission: a literature review (1960-1984). Forest products journal, 36: 41-51
- Myers G.E., Koutsky J.A. 1990. Formaldehyde liberation and cure behavior of urea-formaldehyde resins. Holzforschung, 44: 117-126
- Nacar M., Hiziroglu S., Kalaycioglu H. 2005. Some of the properties of particleboard panels made from eucalyptus. American journal of applied sciences (special issue): 5-8
- Nemli G. 2002. Factors affecting the production of E₁ type particleboard. Turkish journal of agriculture and forestry, 26: 31-36

- Nemli G., Kırıcı H., Serdar B., Ay N. 2003. Suitability of kiwi (*Actinidia sinensis* Planch.) prunings for particleboard manufacturing. *Industrial crops and products*, 17: 39-46
- Nemli G., Kırıcı H., Temiz A. 2004. Influence of impregnating wood particles with mimosa bark extract on some properties of particleboard. *Industrial crops and products*, 20: 339-344
- Nemli G., Yıldız S., Gezer E.D. 2008. The potential for using the needle litter of Scotch pine (*Pinus sylvestris* L.) as a raw material for particleboard manufacturing. *Bioresource technology*, 99: 6054-6058
- Nemli G., Demirel S., Gümüşkaya E., Aslan M., Acar C. 2009. Feasibility of incorporating waste grass clippings (*Lolium perenne* L.) in particleboard composites. *Waste management*, 29: 1129-1131
- Niu M., Zhao G.J., Alma M.H. 2011. Polycondensation reaction and its mechanism during lignocellulosic liquefaction by an acid catalyst: a review. *Forestrs studies in China*, 12: 71-79
- No B. Y., Kim M.G. 2005. Curing of low level melamine-modified urea-formaldehyde particleboard binder adhesives studied with dynamic mechanical analysis (DMA). *Journal of applied polymer science*, 97: 377-389
- No B. Y., Kim M.G. 2007. Evaluation of melamine-modified urea-formaldehyde resins as particleboard binders. *Journal of applied polymer science*, 106: 4148-4156
- Ntalos G.A., Grigoriou A.H. 2002. Characterization and utilisation of vine prunings as a wood substitute for particleboard production. *Industrial crops and products*, 16: 59-68
- Ohyama M., Tomita B., Hse C.Y. 1995. Curing property and plywood adhesive performance of resol-type phenol-urea-formaldehyde cocondensed adhesives. *Holzforschung*, 49: 87-91
- Okino E.Y.A., de Souza M.R., Santana M.A.E., Alves M.V. da S., de Sousa M.E., Teixeira D.E. 2004. Evaluation of the physical and biological properties of particleboard and flakeboard made from *Cupressus* spp. *International biodeterioration & biodegradation*, 53: 1-5
- Oven P., Rep G., Vek V. 2009. Strukturni gradniki celične stene in variabilnost kemijske sestave lesa. *Les*, 61: 302-311
- p-Toluenesulfonic acid. Wikipedia.
http://en.wikipedia.org/wiki/P-Toluenesulfonic_acid (17.10.2012)

- Pan Z., Cathcart A., Wang D. 2006. Properties of particleboard bond with rice bran and polymeric methylene diphenyl diisocyanate adhesives. *Industrial crops and products*, 23: 40-45
- Pan H., Shupe T.F., Hse C.Y. 2007. Characterization of liquefied wood residues from different liquefaction conditions. *Journal of applied polymer science*, 105: 3739-3746
- Pan H., Zheng Z., Hse C.Y. 2011. Microwave-assisted liquefaction of wood with polyhydric alcohols and its application in preparation of polyurethane (PU) foams. *European Journal of wood and wood products*, 69, 3: 1-10
- Papadopoulos A.N., Traboulay E.A., Hill C.A.S. 2002. One layer experimental particleboard from coconut chips – (*Cocos nucifera* L.). *Holz als Roh- und Werkstoff*, 60: 394-396
- Papadopoulos A.N., Hague J.R.B. 2003. The potential for using flax (*Linum usitatissimum* L.) shiv as a lignocellulosic raw material for particleboard. *Industrial crops and products*, 17: 143-147
- Park B.D., Riedl B., Bae H.J., Kim Y.S. 1999. Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde (PF) adhesives. *Journal of wood chemistry and technology*, 19: 265-286
- Park B.D., Kang E.C., Park J.Y. 2008. Thermal curing behavior of modified urea-formaldehyde resin adhesives with two formaldehyde scavengers and their influence on adhesion performace. *Journal of applied polymer science*, 110: 1573-1580
- Pizzi A., Panamgama L.A. 1995. Diffusion hindrance vs. wood-induced catalytic activation of MUF adhesive polycondensation. *Journal of applied polymer science*, 58: 109-115
- Pizzi A., Mittal K.L. 2003. *Handbook of adhesive technology*. New York, Marcel Dekker (elektronska knjiga)
- Poljanšek I., Likozar B., Čuk N., Kunaver M. 2013. Curing kinetics study of melamine-urea-formaldehyde adhesive/liquefied wood. *Wood science and technology*, 47: 395-409
- Polymer characterization tests (DSC, TGA, GPC). Arcelor research industry gent – OCAS. <http://www.ocas.be/MC.CH.7> (27.11.2012)
- Popović M., Budinski-Simendić J., Jovičić M., Mursics J., Điporović-Momčilović M., Pavličević J., Ristić I. 2011. Curing kinetics of two commercial urea-formaldehyde adhesives studied by isoconversional method. *Hemijska industrija*, 65: 717-726

- Prasittisopin L., Li K. 2010. A new method of making particleboard with a formaldehyde-free soy-based adhesive. *Composites: Part A*, 41: 1447-1453
- Qiuhui Z., Guangjie Z., Jinpeng C. 2006. Effects of inorganic acid catalysts on liquefaction of wood in phenol. *Frontiers of forestry in China*, 2: 214-218
- Roffael E. 2008. Formaldehyde scavengers in wood-based panels - An overview. 6th European wood-based panel symposium. 8.-10. October, Hanover, Germany.
- Rowell R.M. 2005. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Boca Raton, CRC Press: 487 str.
- Rupnik S. 2012. *Sinteza poliestrov iz utekočinjenega lesa*. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 60 str.
- Salaun F., Vroman I. 2008. Influence of core materials on thermal properties of melamine-formaldehyde microcapsules. *European polymer journal*, 44: 849-860
- Samaržija-Jovanović S., Jovanović V., Konstantinović S., Marković G., Marinović-Cincović M. 2011. Thermal behaviour of modified urea-formaldehyde resins. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 104: 1159-1166
- Schröter W., Lautenschläger K., Bibrack H. 1993. *Kemija: splošni priročnik*. Ljubljana, Tehniška založba Slovenije: 712 str.
- Seljak T., Rodman Oprešnik S., Kunaver M., Katrašnik T. 2012. Wood, liquefied in polyhydroxy alcohols as a fuel for gas turbines. *Applied energy*, 99: 40-49
- Siimer K., Kaljuvee T., Christjanson P. 2003. Thermal behaviour of urea-formaldehyde resins during curing. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 72: 607-617
- Siimer K., Kaljuvee T., Christjanson P., Pehk T. 2005. Changes in curing behaviour of aminoadhesives during storage. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 80: 123-130
- Siimer K., Christjanson P., Kaljuvee T., Pehk T., Lasn I., Saks I. 2008. TG-DTA study of melamine-urea-formaldehyde resins. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 92: 19-27
- Siimer K., Christjanson P., Kaljuvee T., Pehk T., Lasn I. 2010. Thermal behaviour of melamine-modified urea-formaldehyde resins. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 99: 755-762

- Subramanian R., Somasekharan K.N., Johns W.E. 1983. Acidity of wood. *Holzforschung*, 37: 117-120
- Sun Y.G., Arima T. 1999. Structural mechanics of wood composite materials II: Ultrasonic propagation mechanism and internal bonding of particleboard. *Journal of wood science*, 45: 221-226
- Sundqvist B., Karlsson O., Westermarck U. 2006. Determination of formic-acid and acetic acid concentrations formed during hydrothermal treatment of birch wood and its relation to colour, strength and hardness. *Wood science and technology*, 40: 549-561
- Šernek M., Kamke F.A. 2007. Application of dielectric analysis for monitoring the cure process of phenol formaldehyde adhesive. *International journal of adhesion and adhesives*, 27: 562-567
- Šernek M., Dunky M., Pizzi A. 2008. Hardening and gelling behaviour of adhesives and resins – monitoring of the thermosetting adhesive cure process. Dunky M. (ur.). *Bonding of timber: core document of the COST action E34*. Wien: Universität für Bodenkultur Wien: 163-169
- Taramian A., Doosthoseini K., Mirshokraii S.A., Faezipour M. 2007. Particleboard manufacturing: an innovative way to recycle paper sludge. *Waste management*, 27: 1739-1746
- Thompson J.C., He B.B. 2006. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. *Applied engineering in agriculture*, 22, 2: 261-265
- Tišler V., Humar M. 1999. Lignin smrekovega lesa. *Les*, 51: 85-90
- Tišler V., Pavlič M. 2000. Lesne polioze listavcev. *Zbornik gozdarstva in lesarstva*, 61: 121-142
- Tohmura S., Hse C.Y., Higuchi M. 2000. Formaldehyde emission and high-temperature stability of cured urea-formaldehyde resins. *Journal of wood science*, 46: 303-309
- Tohmura S., Li G., Qin T. 2005. Preparation and characterization of wood polyalcohol-based isocyanate adhesives. *Journal of applied polymer science*, 98: 791-795
- Tong X.M., Zhang T., Yang M.Z., Zhang Q. 2010. Preparation and characterization of novel melamine modified poly(urea-formaldehyde) self-repairing microcapsules. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 371: 91-97

- Ugovšek A., Kariž M., Šernek M. 2010. Bonding of wood with adhesive mixtures made of liquefied wood combined with tannin or phenolic resin. V: Ristić R., Madarević M., Popović Z. (ur.). Congress Abstracts of the »Future with forest« - First Serbian forestry congress. Beograd, Serbia, 11.-13. november 2010: 263-264
- Ugovšek A., Šernek M. 2011. Vpliv vrednosti pH utekočinjenega lesa na strižno trdnost in trajnost lepljenih spojev. *Les*, 63: 232-237
- Ugovšek A., Budija F., Kariž M., Šernek M. 2011. The influence of solvent content in liquefied wood and of the addition of condensed tannin on bonding quality. *Drvena industrija*, 62: 87-95
- Ugovšek A., Šernek M. 2012a. Proučevanje vpliva količine katalizatorja na utrjevanje urea-formaldehidnega in melamin-urea-formaldehidnega lepila z diferenčno dinamično kalorimetrijo. *Les*, 64: 6-11
- Ugovšek A., Šernek M. 2012b. Effect of pressing parameters on the shear strength of beech specimens bonded with low solvent liquefied wood. *Journal of adhesion science and technology*, v tisku
- Vázquez G., González-Álvarez J., López-Suevos F., Freire S., Antorrena G. 2002. Curing kinetics of tannin-phenol-formaldehyde adhesives as determined by DSC. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 70: 19-28
- Wagenführ R. 1996. *Holzatlas*. Leipzig, Fachbuchverlag: 688 str.
- Wagner D., Schwarzingen C., Leidl M., Schmidt H., Endesfelder A. 2007. Particleboards from acetylated wood flakes. *Monatshefte für Chemie*, 138: 321-325
- Wang X.M., Riedl B., Christiansen A.W., Geimer R.L. 1994. Differential scanning calorimetry of the effects of temperature and humidity on phenol-formaldehyde resin cure. *Polymer*, 35: 5685-5692
- Wang D., Sun X.S. 2002. Low density particleboard from wheat straw and corn pith. *Industrial crops and products*, 15: 43-50
- Wang H., Chen H.Z. 2007. A novel method of utilizing the biomass resource: Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF). *Journal of the Chinese institute of chemical engineers*, 38: 95-102
- Wang Y., Wu J., Wan Y., Lei H., Yu F., Chen P., Lin X., Liu Y., Ruan R. 2009. Liquefaction of corn stover using industrial biodiesel glycerol. *International journal of agricultural and biological engineering*, 2: 32-40

- Wang R., Li W., Liu S. 2012. A porous carbon foam prepared from liquefied birch sawdust. *Journal of materials science*, 47: 1977-1984
- Wei Y., Cheng F., Li H., Yu J. 2004. Synthesis and properties of polyurethane adhesives based on liquefied wood. *Journal of applied polymer science*, 92: 351-356
- Wescott J.M., Birkeland M.J., Traska A.E., Frihart C.R., Dally B.N. 2007. New method for rapid testing of bond strength for wood adhesives, *Proceedings of 30th annual meeting of The Adhesion Society Inc.*, Tampa Bay, Florida, February 18-21
- Wolcott J.J., Motter W.K., Daisy N.K., Tenhaeff S.C., Detlefsen W.D. 1996. Investigation of variables affecting hot-press formaldehyde and methanol emissions during laboratory production of urea-formaldehyde-bonded particleboard. *Forest products journal*, 46: 62-68
- Wu C.C., Lee W.J. 2011. Curing behavior and adhesion properties of epoxy resin blended with polyhydric alcohol-liquefied *Cryptomeria japonica* wood. *Wood science and technology*, 45: 559-571
- Xing C., Zhang S.Y., Deng J. 2004. Effect of wood acidity and catalyst on UF resin gel time. *Holzforschung*, 58: 408-412
- Xing C., Deng J., Zhang S.Y., Riedl B., Cloutier A. 2005. Differential scanning calorimetry characterization of urea-formaldehyde adhesive curing behavior as affected by less desirable wood material and hardener content. *Journal of applied polymer science*, 98: 2027-2032
- Xing C., Zhang S.Y., Deng J., Wang S. 2007. Urea-formaldehyde adhesive gel time as affected by the pH value, solid content and hardener. *Journal of applied polymer science*, 103: 1566-1569
- Xu W., Winistorfer P.M. 1995. Layer thickness swell and layer internal bond of medium density fiberboard and oriented strandboard. *Forest products journal*, 45: 67-71
- Xu G.Z., Eom Y.G., Lee Y.K., Lim D.H., Lee B.H., Kim H.J. 2009a. Curing behavior and adhesion performance of urea-melamine-formaldehyde (UMF) adhesive by staged addition of melamine. *Journal of Adhesion and Interface*, 10: 84-89
- Xu X., Yao F., Wu Q., Zhou D. 2009b. The influence of wax-sizing on dimension stability and mechanical properties of bagasse particleboard. *Industrial Crops and Products*, 29: 80-85

- Yalinkilic M.K., Imamura Y., Takahashi M., Kalaycıoglu H., Nemli G., Demirci Z., Ozdemir T. 1998. Biological, physical and mechanical properties of particleboard manufactured from waste tea leaves. *International biodeterioration & biodegradation*, 41: 75-84
- Yamada T., Ono H. 1999. Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate. *Bioresource technology*, 70: 61-67
- Yamada T., Ono H. 2001. Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *Journal of wood science*, 47: 458-464
- Yamada T., Aratani M., Kubo S., Ono H. 2007. Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate. *Journal of wood science*, 53: 487-493
- Yamazaki J., Minami E., Saka S. 2006. Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols. *Journal of wood science*, 52: 527-532
- Yan Y., Xu J., Li T., Ren Z. 1999. Liquefaction of sawdust for liquid fuel. *Fuel processing technology*, 60: 135-143
- Yip J., Chen M., Szeto Y.S., Yan S. 2009. Comparative study of liquefaction process and liquefied products from bamboo using different organic solvents. *Bioresource technology*, 100: 6674-6678
- Yu F., Liu Y., Pan X., Lin X., Liu C., Chen P., Ruan R. 2006. Liquefaction of corn stover and preparation of polyester from the liquefied polyol. *Applied biochemistry and biotechnology*, 129-132: 574-585
- Zanetti M., Pizzi A., Kamoun C. 2003. Upgrading of MUF particleboard adhesives and decrease of melamine content by buffer and additives. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 61: 55-65
- Zhang Y., Ikeda A., Hori N., Takemura A., Ono H., Yamada T. 2006. Characterization of liquefied product from cellulose with phenol in the presence of sulfuric acid. *Bioresource technology*, 97: 313-321
- Zhang Q.H., Zhao G.J., Yu L.L., Jie S.J. 2007. Preparation of liquefied wood-based resins and their application in molding material. *Forestry studies in China*, 9: 51-56
- Zorba T., Papadopoulou E., Hatjiissaak A., Paraskevopoulos K.M., Chrissafis K. 2008. Urea-formaldehyde resins characterized by thermal analysis and FTIR method. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 92: 29-33

ZAHVALA

Hvala mentorju doc. dr. Sergeju Medvedu za vodenje, nasvete, konstruktivne pripombe in podporo pri nastajanju doktorske disertacije.

Hvala somentorju izr. prof. dr. Matjažu Kunaverju za pomoč, vodenje, napotke, nasvete, konstruktivne pripombe in podporo pri nastajanju doktorske disertacije.

Hvala predsednici komisije za oceno in zagovor doktorske disertacije doc. dr. Idi Poljanšek za opravljeno recenzijo disertacije.

Hvala recenzentu doc. dr. sc. Alanu Antonoviću za opravljeno recenzijo doktorske disertacije.

Hvala Kemijskemu inštitutu in v okviru tega Laboratoriju za polimerno kemijo in tehnologijo, ki sta omogočila nastanek tega dela. Hvala za dano priložnost spoznavanja sveta raziskovanja, ki sem ga resnično vzljubila. Hvala vsem sodelavcem, posebej Poloni Prosen za opravljene FTIR meritve.

Hvala Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete, ki mi je omogočil eksperimentalni del izdelave in testiranja ivernih plošč ter DSC meritve. Posebna zahvala gre Janezu Renku za tehnično pomoč pri izdelavi ivernih plošč, pripravi vzorcev in določanju vsebnosti prostega formaldehida ter dr. Alešu Ugovšku za pomoč in nasvete pri DSC meritvah.

Hvala Centru odličnosti PoliMaT, ki je omogočil termogravimetrične meritve na TGA/DSC 1 (Mettler Toledo) aparaturi.

Hvala podjetju Gozdno gospodarstvo Postojna za finančno in materialno podporo pri raziskavah utekočinjanja lesa.

Hvala podjetju Melamin d.d., Kočevje, za materialno podporo.

Hvala podjetju LESNA TIP Otiški vrh d.d., Šentjanž pri Dravogradu, za materialno podporo.

Hvala mojim najbližjim, družini in prijateljem, ki ste me v vseh letih študija in raziskovalnega dela spremljali, me vzpodbujali in verjeli vame. Hvala za vašo podporo, trenutke, ki smo jih preživeli skupaj in vašo potrpežljivost. Brez vas bi bilo vse veliko težje. Rada vas imam.