

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Nejc JAN

**SINTEZA IN KARAKTERIZACIJA
POLIURETANSKIH PREMAZOV IZ
UTEKOČINJENE DREVESNE SKORJE**

Magistrsko delo
Magistrski študij – 2. stopnja

Ljubljana, 2013

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Nejc JAN

**SINTEZA IN KARAKTERIZACIJA POLIURETANSKIH
PREMAZOV IZ UTEKOČINJENE DREVESNE SKORJE**

Magistrsko delo
Magistrski študij – 2. stopnja

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE
COATINGS FROM LIQUEFIED BARK**

M. Sc. THESIS
Master study programmes

Ljubljana, 2013

Magistrsko delo je zaključek Magistrskega študija lesarstva – 2. stopnja. Izvedeno je bilo na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, kjer so bile izvršene laboratorijske analize v laboratoriju za obdelavo površin.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja magistrskega dela imenoval prof. dr. Marka Petriča, za somentorja asist. dr. Matjaža Pavliča, za recenzentko pa doc. dr. Ido Poljanšek.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

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

Nejc Jan

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Du2

DK UDK 630*829.1

KG drevesna skorja/utekočinjenje/premazi za les/lastnosti premazov

AV JAN, Nejc

SA PETRIČ, Marko (mentor)/POLJANŠEK, Ida (recenzent)

KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34

ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

LI 2013

IN SINTEZA IN KARAKTERIZACIJA POLIURETANSKIH PREMAZOV
IZ UTEKOČINJENE DREVESNE SKORJE

TD Magistrsko delo (magistrski študij – 2. stopnja)

OP VIII, 50 str., 12 pregl., 23 sl., 51 vir.

IJ sl

JI sl/en

AI V primarni predelavi lesa nastajajo večje količine odstranjene drevesne skorje, ki predstavlja pomemben neizkoriščen ostanek. Zato bi jo bilo v prihodnosti smotrno čim boljše izkoristiti, ne samo v energetske namene temveč predvsem v izdelkih z visoko dodano vrednostjo. Utekočinili smo skorjo smreke (*Picea abies* Karst.) in jo uporabili za pripravo poliuretanskih premazov za les. Skorjo smo utekočinili v glicerolu, zmesi polietilen glikola in glicerola ter v etilen glikolu. Pri nanosu se je najbolje obnesel premaz iz skorje, utekočinjene v zmesi polietilen glikola in glicerola. Poleg premaza iz skorje, utekočinjene v zmesi polietilen glikola in glicerola, smo za primerjavo okarakterizirali tudi komercialni poliuretanski premaz. Vse teste smo opravili po standardnih postopkih. Rezultati so pokazali nekoliko boljše lastnosti premaza iz utekočinjene drevesne skorje od lastnosti komercialnega poliuretanskega premaza, vendar na račun visokega deleža izocianata v premazu.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Du2

DC UDC 630*829.1

CX bark/liquefaction/wood coatings/characteristics of coatings

AU JAN, Nejc

AA PETRIČ, Marko (supervisor)/POLJANŠEK, Ida (co-advisor)

PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34

PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology

PY 2013

TI SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE COATINGS FROM LIQUEFIED BARK

DT M. Sc. Thesis (Master Study Programmes)

NO VIII, 50 p., 12 tab., 23 fig., 51 ref.

LA sl

AL sl/en

AB Primary wood processing results in formation of large amounts of removed bark, representing an important unused residue. In future, it would be more reasonable to use bark not only for energetic purposes, but above all in high added value products. Norway spruce (*Picea abies* Karst.) bark was liquefied and applied for preparation of polyurethane wood coatings. The bark was liquefied in glycerol, the mixture of polyethylene glycol and glycerol, and in ethylene glycol. The best results were obtained using the bark liquefied in the mixture of polyethylene glycol and glycerol. Just to compare, in addition to this coating, commercial polyurethane wood coating was also characterised. All characterisation tests were performed according to standard procedures. Compared to the properties of the commercial polyurethane finish, the results exhibited somewhat better properties of the liquefied bark based coating, due to higher content of isocyanate.

KAZALO VSEBINE

Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key Words Documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VI
Kazalo slik	VII
1 UVOD	1
1.1 PREDSTAVITEV PROBLEMA	2
1.2 DELOVNA HIPOTEZA	2
1.3 CILJ NALOGE	2
2 PREGLED LITERATURE	3
2.1 POVRŠINSKA OBDELAVA LESA	3
2.1.1 Namen površinske obdelave lesa	3
2.2 LES IN NJEGOVA KEMIČNA SESTAVA	4
2.3 PREMAZI ZA LES	4
2.3.1 Klasifikacija premazov	5
2.3.2 Poliuretanska premazna sredstva	5
2.3.2.1 Enokomponentni PU sistemi	6
2.3.2.2 Dvokomponentni PU sistemi	6
2.4 UTEKOČINJEN LES	6
2.4.1 Mehanizem utekočinjanja lesa	7
2.4.2 Uporaba utekočinjenega lesa	9
2.4.2.1 Fenol-formaldehidne smole	9
2.4.2.2 Epoksi smole	9
2.4.2.3 Poliuretanske pene	10
2.4.2.4 Lepila	10
2.4.2.5 Goriva	11
2.5 SKORJA IN NJENA KEMIČNA SESTAVA	11
2.5.1 Kemična sestava skorje	12
2.6 UTEKOČINJENA SKORJA	13
3 MATERIALI IN METODE	16
3.1 MATERIALI	16
3.1.1 Drevesna vrsta	16
3.1.2 Reagenti	16
3.1.2.1 Polietilen glikol 400	16
3.1.2.2 Etilen glikol	16
3.1.2.3 Glicerol	16
3.1.3 Katalizator	17
3.1.4 Izocianat	17
3.1.5 Razredčilo	17
3.1.6 Lesna podlaga	18
3.2 METODE	18
3.2.1 Utekočinjanje skorje	18
3.2.1.1 Delež utekočinjenja	20

3.2.2	Določitev hidroksilnega števila	21
3.2.3	Določitev kislinskega števila	22
3.2.4	Nanašanje premaznih sredstev	24
3.2.5	Uporaba FT-IR analize	26
3.2.6	Preizkušanje lastnosti utrjenih filmov	26
3.2.6.1	Odpornost proti hladnim tekočinam	26
3.2.6.2	Določanje sijaja površine	27
3.2.6.3	Določanje barve po CIE-L* a* b* sistemu	27
3.2.6.4	Določanje oprijemnosti z metodo odtrgovanja pečatov	28
3.2.6.5	Odpornost proti razenju	28
3.2.6.6	Trdota površine	29
4	REZULTATI IN RAZPRAVA	30
4.1	IZRAČUN IZKORISTKA UTEKOČINJENA	30
4.2	IZRAČUN HIDROKSILNEGA IN KISLINSKEGA ŠTEVILA	31
4.3	IZBIRA PREMAZNEGA SREDSTVA	32
4.4	PROUČEVANJE LASTNOSTI TEKOČIH IN UTRJENIH PREMAZOV	32
4.4.1	Spektra FT-IR utekočinjene skorje v glicerolu in utrjenega premaza iz tako utekočinjene skorje	33
4.4.2	Spektra FT-IR utekočinjene skorje v zmesi polietilen glikola in glicerola in utrjenega premaza iz tako utekočinjene skorje	35
4.4.3	Spektra FT-IR utekočinjene skorje v etilen glikolu in utrjenega premaza iz tako utekočinjene skorje	36
4.4.4	Spektra FT-IR tekočega in utrjenega komercialnega poliuretanskega premaza	38
4.4.5	Primerjava med spektri FT-IR utrjenih premazov	39
4.5	REZULTATI POVRŠINSKIH TESTOV	40
4.5.1	Odpornost proti hladnim tekočinam	40
4.5.2	Sijaj površine	40
4.5.3	Barva po CIE-L* a* b* sistemu vrednotenja barv	41
4.5.4	Oprijemnost po metodi z odtrgovanjem pečatov	42
4.5.5	Odpornost površine proti razenju	43
4.5.6	Trdota površine po metodi z dušenim nihanjem	43
5	SKLEPI	44
6	POVZETEK	45
7	VIRI	46

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Kemijska zgradba nekaterih drevesnih skorij.....	12
Preglednica 2: Vrednost pH vodnih ekstraktov skorje in lesa.....	13
Preglednica 3: Tehnične lastnosti premaza Desmodur L 75	17
Preglednica 4: Številčne ocene odpornosti proti hladnim tekočinam, z opisi poškodb	27
Preglednica 5: Izkoristki utekočinjenja skorje	30
Preglednica 6: Hidroksilna števila za zmesi, ki smo jih dobili z utekočinjenjem skorje v različnih reagentih	31
Preglednica 7: Razmerje med utrjevalcem z izocianatom in utekočinjeno skorjo	31
Preglednica 8: Ocene trajnih poškodb vzorcev	40
Preglednica 9: Izmerjene vrednosti sijaja pod vpadnim kotom svetlobe 60°	40
Preglednica 10: Barva po CIE-L* a* b*.....	41
Preglednica 11: Vrednosti oprijema ter vrsta loma	42
Preglednica 12: Čas, potreben za iznihanje nihala	43

KAZALO SLIK

Slika 1: Strukturna formula etilen glikol glukozida	8
Slika 2: Strukturna formula 2-hidroksietil levulinata	8
Slika 3: Nastanek levulinske kisline	8
Slika 4: Lesna podlaga	18
Slika 5: Oljna kad za izvedbo postopka utekočinjenja skorje	19
Slika 6: Vzorci utekočinjene skorje	19
Slika 7: Postopek utekočinjanja skorje	20
Slika 8: Proces določevanja hidroksilnega števila	21
Slika 9: Titriranje in merjenje pH vrednosti	23
Slika 10: Nanos premaza na steklo: zgoraj iz skorje, utekočinjene v zmesi polietilen glikola + glicerola (levo) in v etilen glikolu (desno), spodaj v glicerolu	25
Slika 11: Nanos premaza iz skorje, utekočinjene v polietilen glikolu + glicerolu na leseni podlagi	25
Slika 12: Prikaz preizkušanja odpornosti proti hladnim tekočinam	26
Slika 13: Oprema za izvajanje testa oprijemnosti z odtrgovanjem pečatov	28
Slika 14: Königovo nihalo	29
Slika 15: Nihajni spekter skorje, utekočinjene v glicerolu	33
Slika 16: Nihajni spekter utrjenega premaza iz skorje, utekočinjene z glicerolom	33
Slika 17: Nihajni spekter skorje, utekočinjene v zmesi polietilen glikola in glicerola	35
Slika 18: Nihajni spekter utrjenega premaza iz skorje, utekočinjene z zmesjo polietilen glikola in glicerola	35
Slika 19: Nihajni spekter skorje, utekočinjene z etilen glikolom	36
Slika 20: Nihajni spekter utrjenega premaza iz skorje, utekočinjene v etilen glikolu	37
Slika 21: Nihajni spekter tekočega komercialnega poliuretanskega premaza	38
Slika 22: Nihajni spekter utrjenega komercialnega poliuretanskega premaza	38
Slika 23: Prikaz kohezijskega loma pri premazu iz utekočinjene skorje	43

1 UVOD

Les je najstarejši obnovljiv material, ki ga uporabljamo že tisočletja. Različni materiali, ki jih pridobivajo iz naftnih derivatov so neobnovljivi in zato predstavljajo obremenitev za okolje, zato je pomembno izkoriščati naravne vire, med katere sodi tudi les. Dandanes je uporaba lesa zaradi svojih prednosti po vsem svetu in prav tako v Sloveniji vse bolj pomembna. Potrebe po lesu in lesnih izdelkih iz dneva v dan naraščajo, prav tako pa tudi raznolikost njegove uporabe. Pri primarni predelavi nastaja veliko ostankov, ki jih moramo čim bolj koristno porabiti. Lesne ostanke lahko uporabimo na različne načine, npr. za izdelavo kompozitov, proizvodnjo celuloze in papirja, za pridobivanje energije, novejša možnost pa je utekočinjanje biomase. Biomasa lahko pretvorimo na tri načine: biokemično, kemično in s toplotno kemično pretvorbo, ki je dandanes najpogostejši način.

Med dobro poznanimi postopki za predelavo lesne biomase je utekočinjanje lesa. Poznamo dva različna postopka, in sicer s fenoli ter s polihidričnimi alkoholi. Utekočinjen les lahko uporabimo na različnih področjih, kot npr. za izdelavo poliuretanskih pen, lepil ter za izdelavo površinskih premazov. Poliuretanski površinski premazi so vsestransko uporabni, imajo odlične lastnosti kot so trdota, dobra odpornost proti kemikalijam in obrabi, fleksibilnost ter relativno hitro sušenje. Vedno ostrejšje okoljevarstvene zahteve in direktive za zmanjšanje emisij hlapnih organskih spojin (HOS) so v uporabo uveljavile dvokomponentne poliuretanske premaze na vodni osnovi.

Kot možno surovino za utekočinjanje lahko uporabimo različne lesne ostanke, prah, odpadni les in tudi drevesno skorjo. Skorja je dostopna v velikih količinah kot odpadni material pri primarni predelavi lesa in predstavlja zelo velik delež ostankov pri primarni predelavi lesa, ki je do sedaj še dokaj neizkoriščen. V Sloveniji med drevesnimi vrstami poleg bukve prevladuje smreka, zato njeni ostanki pri predelavi predstavljajo poseben izziv. V našem primeru smo iz utekočinjene skorje smreke izdelali premaz za zaščito lesa, kar doslej v literaturi še ni bilo zaznati.

1.1 PREDSTAVITEV PROBLEMA

Okoljska problematika je dandanes vse večji problem, zato povsod želimo čim bolj vključiti naravne materiale, med katere zagotovo spada les. Za pripravo poliuretanskih premazov smo do sedaj že uporabljali utekočinjen les, ki se je dobro izkazal pri uporabi premazov, kar pa ne drži za drevesno skorjo, ki bi se tudi dala uporabiti. Drevesna skorja predstavlja zelo zanimiv, še neizkoriščen vir, ter velik delež ostankov pri primarni predelavi lesa.

1.2 DELOVNA HIPOTEZA

Predvidevamo, da bo mogoče tako kot iz utekočinjenega lesa pripraviti poliuretanske premaze za les tudi iz utekočinjene skorje smreke, ti premazi pa naj bi imeli zadovoljive lastnosti za uporabo.

1.3 CILJ NALOGE

Poiskati primeren postopek za izdelavo poliuretanskega premaza za les iz utekočinjene drevesne skorje smreke, optimirati sestavo, ter karakterizirati premazno sredstvo.

2 PREGLED LITERATURE

2.1 POVRŠINSKA OBDELAVA LESA

Pojem »površinska obdelava lesa« obsega vse faze tehnološkega procesa, v katerem po določenem sistemu površino izdelka oplemenitimo z brušenjem in glajenjem, nanašanjem različnih tekočih ali pastoznih, barvnih ali brezbarvnih premaznih sredstev, s sušenjem oziroma utrjevanjem in dodelavo končno lakirane površine (Kotnik, 2003).

Površinska obdelava lesa je ena izmed pomembnejših operacij v procesu izdelave in obdelave lesenih izdelkov. Za doseganje želenega učinka je potrebno dobro poznavanje lastnosti nosilnih materialov, ki so bolj ali manj delujoče biološke snovi. Poznavanje anatomske zgradbe lesa, fizikalnih, fizikalno-kemičnih in mehanskih lastnosti lesa in drugih nosilnih materialov je potrebno za uspešno in usklajeno načrtovanje in izvajanje površinske obdelave (Vranjek, 2009).

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

2.1.1 Namen površinske obdelave lesa

- estetski – poudarimo teksturo lesa, spremenimo naravno barvo lesa in njegov videz, dosežemo lahko različne stopnje sijaja ipd.;
- zaščitni – les zaščitimo pred delovanjem visokih temperatur, pred različnimi agresivnimi snovmi, pred delovanjem UV žarkov, pred mehanskimi in kemijskimi vplivi okolja. S površinskimi premazi uravnavamo vlažnost lesa in s tem vplivamo na dimenzijsko stabilnost izdelka. Pri lesu, ki je izpostavljen zunanji klimi (padavinam), preprečimo prodiranje vlage v les, s tem pa zmanjšamo možnost okužb z glivami in propadanje lesa zaradi izpiranja;
- omogočimo lažje čiščenje in vzdrževanje lesnih površin;
- izdelku povečamo njegovo tržno vrednost (Vranjek, 2009).

2.2 LES IN NJEGOVA KEMIČNA SESTAVA

Les je količinsko in tudi sicer že od nekdaj ena najpomembnejših surovin. Botanično je les sekundarni ksilem, ki ga kambij v procesu sekundarne (debelitvene) rasti proizvaja navznoter, t.j. v smeri stržena. Tehnično ga je mogoče definirati kot trdo vlakneno snov pod skorjo debel in vej dreves in grmov. Les je torej biološki material. Je tkivo, sestavljeno iz različnih celic. Nastaja v lesnih rastlinah, drevesih in grmih. Opravlja prevajanje vode, mehansko funkcijo, ter prevajanje in skladiščenje hrane. Večina celic v lesu je mrtvih z izjemo parenhimskih celic v beljavi. Prevajanje vode in mehansko funkcijo opravljajo mrtve celice, prevajanje in skladiščenje hrane pa žive celice (Čufar, 2006).

Les je sestavljen iz približno 50 % ogljika, 44 % kisika, 6 % vodika in majhne količine anorganskih sestavin. Kemijsko se pojavljajo razlike med iglavci in listavci. V splošnem imajo iglavci višji delež lignina in nižji delež pentozanov v primerjavi z listavci, medtem ko je delež celuloze pri iglavcih in listavcih približno enak (Fengel in Wegener, 1984). Les vsebuje naravne polimerne materiale kot so celuloza, hemiceluloza, lignin in druge komponente, te pa vsebujejo pomembne OH skupine, ki se nahajajo v teh sestavinah in so potrebne za tvorbo estrskih, etrskih in uretanskih vezi (Kurimoto in sod., 1999).

2.3 PREMAZI ZA LES

Premazi so praviloma filmotvorne snovi, ki jih v tekoči, pastozni ali praškasti obliki nanašamo na površino lesa ali lesnih tvoriv. Izraz premaz opredeljuje skupino premaznih sredstev, ki jih običajno imenujemo:

- Barve,
- laki, emajli,
- lazurni premazi,
- voski, olja, smole.

2.3.1 Klasifikacija premazov

Glede na lastnosti, ki jih imajo, lahko premaze delimo po: dekorativnem učinku, mestu izpostavitve oz. uporabe, vrsti veziva, vrsti topila in stanju veziva v topilu, načinu nanašanja, načinu utrjevanja, načinu dovajanja energije za sprožitev procesa tvorbe utrjenega filma ter po izgledu površine utrjenih filmov premazov.

Po vrsti veziva, ki prevladuje in vpliva na proces utrjevanja ali po vrsti reakcije delimo premaze na:

- Nitrocelulozne,
- polikondenzacijske s kislim utrjevalcem,
- poliuretanske,
- poliestrske,
- akrilne,
- druge.

2.3.2 Poliuretanska premazna sredstva

Začetki nastanka poliuretanskih premazov segajo v leto 1937, ko je nemški kemik Otto Bayer s sodelavci razvil osnovni proces diizocianatne poliadicije. Poliuretani so se sprva uporabljali kot nadomestek gume, kasneje tudi za impregnacijo papirja, proizvodnjo oblačil, visoko sijajne premaze za letala ter za kemijsko in korozijsko odporne prevleke. Šele konec 50. let so postali komercialno dostopni z razvojem poliuretanskih pen, ki so jih uporabljali v tapetništvu in avtomobilski industriji (Polyurethanes, 2005). Dandanes najdemo poliuretane v različnih oblikah in se uporabljajo za proizvodnjo poliuretanskih pen, lepil, plastičnih mas, premaznih sredstev, itd. Premaze odlikujejo trdota, dobra odpornost proti kemikalijam in obrabi, fleksibilnost, dobra oprijemnost ter relativno hitro sušenje (Bulian in Graystone, 2009).

2.3.2.1 Enokomponentni PU sistemi

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

2.3.2.2 Dvokomponentni PU sistemi

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

2.4 UTEKOČINJEN LES

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

Negativen pojav utekočinjanja lesa je ponovna kondenzacija 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 utekočinjanju same celuloze ali lignina do rekondenzacije ne pride. Domnevno do rekondenzacije pride zaradi medsebojne

reakcije med depolimerizirano celulozo in aromatskimi derivati lignina (Kobayashi in sod., 2004).

Rekondenzacija se odraža v večanju deleža ostanka lesa, na podlagi katerega določamo učinkovitost utekočinjenja. Ne glede na nadaljnjo uporabo utekočinjenega lesa, želimo doseči čim večji izkoristek utekočinjenja in posledično čim manjši ostanek. Le-ta je predvsem pomemben, kadar želimo utekočinjen les uporabiti za proizvodnjo poliuretanskih pen, saj je pri tem potrebno ostanek odstraniti, kar pa povzroči dodatne stroške (Tohmura in sod., 2005).

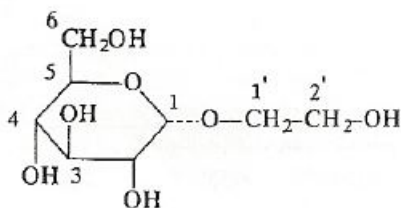
Prevladujoča načina utekočinjanja sta s fenoli in s polioli oz. polihidričnimi alkoholi. Utekočinjanje je možno tudi z uporabo mikrovalovnega sevanja, pri katerem z uporabo enostavnih glikolov in organskih kislinskih anhidridov z dodatkom fosforjeve(V) kisline in katalizatorja že v 20 min dosežemo popolno utekočinjanje lesa (Kržan in Kunaver, 2006).

2.4.1 Mehanizem utekočinjanja lesa

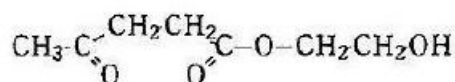
Mehanizem utekočinjanja lesa še vedno ni popolnoma pojasnjen. Potek reakcije je opisan za celulozo in polioze, medtem ko reakcije lignina še niso povsem definirane. Dokazane so nekatere hipoteze:

- Utekočinjanje polisaharidov, ki predstavljajo glavnino lesne mase, poteka z alkoholi oz. s fenolom ob uporabi H_2SO_4 z alkoholizo oz. fenolizo glukozidne vezi.
- Hitrost utekočinjenja polisaharidov je odvisna od temperature ter količine dodanega glikola in kisline. Utekočinjanje amorfne polisaharida je zelo hitro, medtem ko je utekočinjanje kristalinične celuloze počasnejše (Tišler, 2002).
- Ob uporabi etilenglikola in p-toluensulfonske kisline (PTSA) se je izkazalo, da začetna razgradnja lignina vodi do cepitve fenilkumaranskih in resinolnih enot. Temu pa sledi reakcija kondenzacije razgrajenega lignina in etilenglikola do netopnega polimera (Jasiukaityte in sod., 2010).
- Hemiceluloze med procesom utekočinjanja lesa s hidrolizo razpadejo v očetno kislino, sladkorje in furfural (Bouvier in sod., 1988).
- Pri utekočinjanju polisaharidov z alkoholi ali fenoli najprej nastanejo ustrezni glukozidi. Pri poteku utekočinjenja celuloze z etilen glikolom najprej celuloza

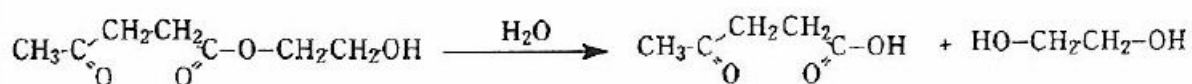
razpade na monomerne glukozide (slika 1), ki po minimalno 60 minutah nadalje razpadejo na 2-hidroksietil levulinat (slika 2). S hidrolizo 2-hidroksietil levulinata nastane levulinska kislina (slika 3). Na začetku reakcije nastane veliko glukozidov, s časom pa se njihov delež zmanjšuje, delež levulinske kisline pa se veča (Yamada in Ono, 2001).



Slika 1: Strukturna formula etilen glikol glukozida (Yamada in Ono, 2001)



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



Slika 3: Nastanek levulinske kisline (Yamada in Ono, 2001)

- Homolizo močno pospešimo, če kot katalizator dodamo očetno kislino. Če jo dodamo modelni substanci gvajacil-glicerol etru (GG), poteče že pri 150 °C, produkti pa so podobni tistim, ki jih dobimo pri visoki temperaturi in brez katalizatorja. Če pa kot katalizator uporabimo žveplovo(VI) kislino, nastopajo razgradne reakcije in kondenzacijske reakcije razgradnih produktov z dodanim fenolom (Tišler, 2002).

2.4.2 Uporaba utekočinjenega lesa

2.4.2.1 Fenol-formaldehidne smole

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

Če v alkalnem mediju les utekočinimo s fenolom in mu dodamo formaldehid, dobimo dokaj viskozne rezol smole. Pene, izdelane iz takšnih smol so imele večjo gostoto kot pene, ki so bile izdelane iz komercialnih rezol smol, prav tako pa so imele boljše mehanske lastnosti (Lee in sod., 2002).

2.4.2.2 Epoksi smole

Kadar utekočinjen les reagira z epoksidnimi spojinami, dobimo nove vrste smol. Pri proučevanju utrjevanja in lastnosti dobljenih produktov, so utekočinjali les z mešanico polietilen glikola in glicerola, kot katalizator so uporabili H_2SO_4 . Epoksidne komponente so bile tetraeten glikol diglicidil eter (TEGDGE), dieten glikol diglicidil eter (DEGDGE), eten glikol diglicidil eter (EGDGE) in diglicidil eter bisfenola A (DGEBA). Kot utrjevalec so uporabili trieten tetramin (TETA). Pod spreminjajočimi pogoji so dobili smole, katerih lastnosti se izboljšajo s povišanjem deleža utekočinjenega lesa (Kobayashi in sod., 2000).

Kishi in sodelavci (2006) so za izdelavo epoksi smole les utekočinjali z rezorcinolom. Kot katalizator so uporabili H_2SO_4 . Utekočinjenemu lesu so dodali epiklorohidrin in smolo sintetizirali po že znanem postopku. Izdelane smole so imele dobre mehanske in adhezivne lastnosti.

2.4.2.3 Poliuretanske pene

Izdelali so biorazgradljive poliuretanske pene iz utekočinjenega lesa, utekočinjenega odpadnega papirja in škroba. Kot reagent pri utekočinjanju so uporabili zmes polietilen glikola in glicerola, kot katalizator pa žveplovo(VI) kislino. Dodali so polimerni metil difenil diizocianat (pMDI). Izdelane pene so imele dobre mehanske lastnosti ter primerno gostoto (Lee in sod., 2002a).

V kombinaciji glicerola (G) in polietilen glikola (PEG) so utekočinili les vrste *Cryptomeria japonica*. Kot katalizator so dodali žveplovo(VI) kislino (H_2SO_4). Reakcija je potekala pri temperaturi 150 °C, čas reakcije je bil 75 minut. Razmerje med reaktanti G:PEG: H_2SO_4 je bilo 10:90:3. Poliuretanske filme so pripravili iz utekočinjenega lesa, raztopljenega v diklorometanu in z dodanim polimernim metilen difenil diizocianatom (pMDI). Filme so toplotno obdelali pri temperaturi 100 °C in času 8 ur. S povišanjem razmerja med -NCO in -OH z 0,8 na 1,4 sta se povečala Youngov modul ter natezna trdnost filmov. Ugotovili so, da povečevanje deleža utekočinjenega lesa poviša togost poliuretanskega filma (Kurimoto in sod., 2000).

2.4.2.4 Lepila

Ugovšek in sodelavci (2010) so proučevali lastnosti lepilnih spojev bukovih preizkušancev zlepljenih z lepilno mešanico utekočinjenega lesa in fenolne smole. Ko so do največ 25 % fenol-formaldehidnega lepila zamenjali z utekočinjenim lesom je strižna trdnost lepilnih spojev suhih preizkušancev narasla, pri višjih vsebnostih utekočinjenega lesa pa je začela upadati. Strižna trdnost lepilnih spojev je drastično upadla pri vseh vzorcih, ki so vsebovali več kot 25 % utekočinjenega lesa in so bili potopljeni ali kuhani v vodi. Pri višjih vsebnostih utekočinjenega lesa so k višji strižni trdnosti pripomogli daljši časi stiskanja.

Izdelali so izocianatna lepila na osnovi utekočinjenega lesa, ki bi lahko nadomestila lepila na osnovi formaldehida. Kot reagent pri utekočinjanju so uporabili zmes polietilen glikola in glicerola, kot katalizator žveplovo(VI) kislino, dodali so še diizocianat (pMDI). Lepilo so uporabili pri izdelavi vezane plošče. Testi so dosegli vse zahteve japonskega standarda za vezan les, posebej dobra je bila strižna trdnost. Malo je bilo emisij formaldehida in acetaldehida (Tohmura in sod., 2005).

2.4.2.5 Goriva

Utekočinjen les so uporabili kot dodatek komercialnim gorivom in biogorivom. Les je bil v prvem primeru utekočinjen s klasičnim načinom segrevanja v reaktorju, v drugem pa z uporabo mikrovalov, ki se je izkazal za učinkovitejšega. Utekočinjanje je potekalo v glicerolu, kot katalizator so uporabili H_2SO_4 . Ugotovili so, da ima utekočinjen les višjo kurilno vrednost kot suh les, vendar za gorivo ni primeren v takšni obliki. Predvsem visoka stopnja vlage ter visok ostanek po gorenju mu znižujeta kvaliteto. Med gorenjem pa je zaradi vsebnosti vode in žvepla prihajalo do eksplozij (Mikuljan, 2008).

2.5 SKORJA IN NJENA KEMIČNA SESTAVA

Skorja predstavlja 10 % - 20 % debla in 20 % - 35 % drevesa in se od drugih delov drevesa loči po nastanku, anatomski in kemijski sestavi. Kemijska zgradba skorjinih tkiv je povezana z njihovo ontogenijo, okoljskimi razmerami, zgodovino motenj (npr. požari, bolezni), ter s starostjo drevesa (Dermastia, 2007).

Skorja predstavlja vsa tkiva zunaj vaskularnega kambija, ki so rezultat delovanja dveh sekundarnih lateralnih meristemov: vaskularnega in plutnega kambija. Prvi prispeva sekundarni floem, drugi pa felem in feloderm, ki skupaj s felogenom tvorita periderm - sekundarno krovno tkivo. Anatomska zgradba skorje je pri iglavcih in listavcih nekoliko bolj zapletena od zgradbe lesa. Skorja je v primerjavi z lesom manj anizotropna, ima slabše mehanske lastnosti ter nižjo toplotno prevodnost (Torelli, 1990).

Čeprav je drevesna skorja potencialna surovina za izdelavo številnih novih proizvodov, danes žal še vedno velikokrat pomeni samo odpadek, ki je nemalokrat deponiran na ekološko zelo kočljivih lokacijah, oziroma se uporablja kot kurivo, o čemer pa so mnenja deljena. Kuri se pretežno z visokim deležem vlage, kar posledično pomeni manjšo kurilno vrednost. Za primerjavo, pri vlažnosti 80 % je njena kurilna vrednost le še desetino vrednosti, ki jo ima skorja z vlažnostjo 10 % (Gornik Bučar, 1997).

2.5.1 Kemična sestava skorje

Kemična sestava drevesne skorje je zelo zapletena in povezana z morfološkimi elementi, ki jo sestavljajo. Med drevesnimi vrstami se sestava zelo razlikuje. Glavne komponente, ki jih lahko najdemo v elementih skorje, so: ogljikovodiki, lignin in akcesorne substance. Skorja v grobem sestoji iz 25 % - 50 % celuloze, 10 % - 20 % polioz, 38 % - 45 % lignina in 10 % - 20 % akcesornih snovi. Od ogljikovodikov so v skorji prisotni predvsem celuloza, polioze in pektin. Delež celuloz in polioz je bistveno manjši kot v lesu, pa tudi izkoristek monosaharidov pri hidrolizi skorje je dosti nižji kot pri lesu. Glavni sladkor v hidrolizatih skorje je glukoza (16 % - 41 %). Tudi v skorji je celuloza osnovni ogljikovodik in ima enako kristalno zgradbo kot v lesu, le stopnja kristaliničnosti je nižja. Delež polioz v skorji se med drevesnimi vrstami razlikuje. Glavna polioza skorij iglavcev je galaktoglukomanan, skorij listavcev pa metilglukuronoksilan. Drugi sladkorji, ki so v skorji prisotni v nizkih koncentracijah, so: galaktoza, manozna ter v notranjem delu skorje še škrob (Tišler, 1986). V preglednici 1 je prikazana kemijska zgradba nekaterih skorij različnih drevesnih vrst.

Preglednica 1: Kemijska zgradba nekaterih drevesnih skorij (Tišler, 1986)

Drevesna vrsta	Ekstraktivne snovi (%)	Holoceluloza (%)	Celuloza (%)	Polioza (%)	Lignin (%)	Suberin (%)	Pepel (%)
Smreka - <i>Picea abies</i>	21,0	65,3	47,9	17,4	37,8	/	2,1
Bor - <i>Pinus sylvestris</i>	20,7	54,6	37,0	15,6	44,7	/	1,1
Macesen - <i>Larix sibirica</i>	/	51,6	26,6	18,3	39,9	2,7	/
Bukev - <i>Fagus sylvatica</i>	11,4	61,6	38,1	23,1	39,0	/	7,3
	20,3	83,4	23,8	16,9	43,0	4,3	6,3
Hrast - <i>Quercus robur</i>	15,7	63,2	53,9	9,3	38,1	/	2,2

Zgradba lignina je v lesu in skorji podobna. Različna so le razmerja med posameznimi komponentami. V primerjavi z ligninom lesa je v skorji razmerje med siringilnimi in gvajacilnimi enotami nižje. Dostikrat je nižja vsebnost metoksilnih skupin, razmerje med fenolnimi in metoksilnimi skupinami pa je višje kot v lesu. Analitiko lignina v skorji ovirajo številni drugi polifenoli, ki so v njej prisotni (Tišler, 1986).

Sestava akcesornih snovi, ki so prisotne v skorji je zelo pestra in se razlikuje celo znotraj določene drevesne vrste. Te snovi so predvsem voski, suberin, terpeni, polifenoli in mineralne snovi. V skorji nekaterih drevesnih vrst je količina teh snovi tako velika, da akcesorne snovi postanejo osnovne sestavine skorje in predstavljajo tudi do 40 % skupne mase. Mnogo teh snovi je topnih v nevtralnih, organskih topilih ali hladni vodi in jih imenujemo ekstraktivi. V nasprotju z beljakovinami in anorganskimi snovmi, ki so delno ali popolnoma netopne v topilih, v katerih se raztapljajo ekstraktivi (Tišler, 1986).

Preglednica 2: Vrednost pH vodnih ekstraktov skorje in lesa (Tišler, 1987)

Drevesna vrsta	SKORJA		LES	
	pH mrzla voda	pH vroča voda	pH mrzla voda	pH vroča voda
Smreka - <i>Picea abies</i>	3,9	3,6	4,9	4,6
Bor - <i>Pinus sylvestris</i>	3,8	3,5	4,4	4,2
Bukev - <i>Fagus sylvatica</i>	5,4	5	5,5	5,3
Hrast - <i>Quercus robur</i>	4,2	3,9	4,9	4,8

Skorja je bolj kislja od lesa zaradi visoke vsebnosti kisljih spojin, njeni vodni ekstrakti pa imajo nižjo vrednost pH kot ekstrakti iz lesa (Preglednica 2). Skorja vsebuje tudi do 10-krat več mineralov kot les. Količina pepela pri sežigu skorje je približno 10 %, prevladuje kalcij (82 %-95 %), sledita kalij in magnezij. Količina drugih elementov (npr. mangana, cinka, fosforja) je pod 1 % (Tišler, 1986).

2.6 UTEKOČINJENA SKORJA

Utekočinili so skorjo borovega lesa (*Pinus densiflora*). Kot reagent so uporabili mešanico fenola in alkoholnega topila ter metansulfonsko kislino (MSA) kot katalizator. Optimalne pogoje utekočinjenja so določili z različnimi spremenljivkami, kot npr. z razmerjem fenola in alkohola, vsebnostjo vode, koncentracijo kisline, temperaturo in časom. Ugotovili so, da zamenjava približno 60 % fenola z alkoholi nekoliko poveča količino ostanka. Pri

zamenjavi metanola (MeOH) z butanolom (n-BuOH), se je ostanek povečal za 12 %. Minimalen ostanek je bil zabeležen pri deležu vode približno 20 %. Prav tako je ostanek zmanjšalo povišanje temperature s 160 °C na 190 °C ter podaljšanje časa nad 90 minut. Določitev molekulske mase pa je potrdila, da je uporaba alkoholov s krajšimi alikalnimi verigami za ta sistem bolj učinkovita (El - Barbary in Sung, 2002).

Zhao in sodelavci (2011) so utekočinili skorjo širokoigličastega obalnega bora (*Pinus contorta*), okuženega s hrošči (*Dendroctonus ponderosae* Hopkins). Za utekočinjanje so uporabili polietilen glikol ali zmes polietilen glikola in glicerola. Ugotovili so, da dodatek glicerola polietilen glikolu zmanjša ostanek pri utekočinjanju, prav tako pa ta ostanek vsebuje manj lignina in več celuloze. Naredili so različne poliuretanske pene, ki so vsebovale utekočinjeno skorjo in ugotovili, da masno razmerje med utekočinjeno skorjo in PMDI vpliva na gostoto, termično obstojnost, mehanske lastnosti in celično strukturo pen.

Wu in sodelavci (2009) so liste, skorjo in les topola utekočinili v zračno odpornem nerjavečem reaktorju pri različnih temperaturah. Liste pri 350 °C, skorjo pri 400 °C in les pri temperaturi 450 °C. Pridobljena olja iz različnih delov drevesa so bila v sestavi med seboj zelo različna. Olja iz listov so bila bogata z ogljikovodiki ter vsebovala manj fenolov, ravno obratno je bilo z olji iz lesa. Vsebnost ogljikovodikov in fenolov v oljih iz skorje pa je bila povprečna. Delež ogljikovodikov pri oljih iz listov je bil 60,01 %, pri skorji 29,71 % ter pri lesu 11,43 %. Delež fenolov iz olj lesa je bil 64,53 %, pri skorji 47,67 %, pri listih pa le 16,16 %.

Skorji tajvanske akacije (*Acacia confusa*) in kitajske jelke (*Cunninghamia lanceolata*) so utekočinili v fenolu, kot katalizator so uporabili žveplovo(VI) kislino ter klorovodikovo (HCl) kislino. Raziskovali so lastnosti smol, pripravljenih iz utekočinjene skorje in izvedljivost utekočinjanja skorje, ki temelji na rezol smoli pri proizvodnji ivernih plošč. Viskoznost in termične lastnosti rezol smol iz utekočinjene skorje so bile odvisne od vrste skorje in katalizatorja. Rezultati so pokazali, da imajo smole iz utekočinjene skorje kitajske jelke višjo viskoznost, boljše termične lastnosti pa smole iz skorje tajvanske akacije. Smolam, ki so jim kot katalizator dodali žveplovo kislino so imele višjo viskoznost, ko pa so dodali kot katalizator klorovodikovo kislino, pa so dobili boljše termične lastnosti smol (Lee in Liu, 2003).

Mun in sodelavci (2006) so preučevali utekočinjanje skorje bora (*Pinus radiata*), kjer so kot katalizator uporabili pet različnih organskih sulfonskih kislin. Uporabili so benzensulfonsko kislino (BSA), metansulfonsko kislino (MSA), 1,5-naftalen disulfonsko kislino (NDSA), 1-naftalen sulfonsko kislino (NSA), p-toluen sulfonsko kislino (PTSA) ter žveplovo kislino (SA) kot referenco. Z vsemi petimi kislinami so dosegli skoraj popolno utekočinjenje. Povprečna molekulska masa utekočinjene skorje, pridobljene s sistemoma fenol - SA in fenol - PTSA je bila zelo podobna. IR spektroskopija je potrdila, da je bil preostali ostanek po utekočinjanju zelo podoben celulozi. Pri uporabi PTSA kot katalizatorja je bila kristaliničnost celuloze le nekoliko nižja kot pri žveplovni kislini. Rezultati so pokazali, da imajo organske sulfonske kisline velik vpliv pri zaviranju kondenzacijske reakcije med fenolom in sestavinami skorje med utekočinjenjem.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Drevesna vrsta

Za utekočinjene smo uporabili skorjo smreke (*Picea abies* Karst.).

3.1.2 Reagenti

Uporabili smo tri različne reagente, to so polietilen glikol 400, etilen glikol ter glicerol.

3.1.2.1 Polietilen glikol 400

Polietilen glikol 400 je brezbarvna viskozna tekočina. Vrelišče ima pri temperaturi 238 °C, gostota pa znaša 1,128 g/cm³. Veliko se uporablja pri pripravi različnih farmacevtskih pripravkov, od nedavnega pa jo uporabljajo tudi za tekočino v elektronskih cigaretah (Polyethylene glycol, 2013).

3.1.2.2 Etilen glikol

Etilen glikol je brezbarvna strupena tekočina, ki se z vodo meša v poljubnem razmerju. Vrelišče ima pri temperaturi 197,8 °C, gostota pri 20 °C pa znaša 1,113 g/cm³. Uporablja se kot sredstvo za preprečevanje zmrzovanja (antifriz), kot mehčalec, topilo in kot surovina za pridobivanje etrov in estrov (Schröter in sod., 1993).

3.1.2.3 Glicerol

Glicerol je brezbarvna nehlapna tekočina brez vonja, ki jo z vodo mešamo v poljubnem razmerju. Vrelišče ima pri temperaturi 290 °C, gostoto pa 1,26 g/cm³. Uporablja se v kozmetični industriji pri pripravi krem in mil, v papirni in farmacevtski industriji ter kot zaviralec v proizvodnji lakov in epoksi smol (Schröter in sod., 1993; Glicerol, 2013).

3.1.3 Katalizator

Uporabili smo žveplovo(VI) kislino, ki je brezbarvna tekočina z gostoto $1,836 \text{ g/cm}^3$. Njeno tališče je pri $10,3^\circ\text{C}$, vrelišče pa pri 338°C (Stark in Wallace, 1997). Večina se jo uporabi za proizvodnjo umetnih gnojil in v kemični industriji za proizvodnjo detergentov, sintetičnih smol, barvil, farmacevtskih proizvodov, katalizatorjev za naftno industrijo in sredstev proti zmrzovanju. Manjši delež se uporablja tudi za proizvodnjo pigmentov in pigmentnih barvil, emajlov, tiskarskih črnih ter premazovanje tkanin in papirja (Žveplova kislina, 2013).

3.1.4 Izocianat

Uporabili smo izocianat Desmodur L 75 proizvajalca Bayer.

Preglednica 3: Tehnične lastnosti premaza Desmodur L 75 (Desmodur L 75, 2010)

Lastnost	Vrednost
Vsebnost NCO	$13,3 \pm 0,4 \%$
Vsebnost nehlapnih snovi	$75 \pm 2 \%$
Viskoznost pri 23°C	$1600 \pm 400 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
Vrednost barve joda	≤ 2
Gostota pri 20°C	$1,17 \text{ g/ml}$

3.1.5 Razredčilo

Uporabili smo poliuretansko razredčilo proizvajalca Renner.

3.1.6 Poliuretanski premaz

Uporabili smo komercialni enokomponentni poliuretanski premaz AMAL 4002. Je brezbarvni poliuretanski lak za vse notranje lesene površine. Primeren je za parket, pluto, stavbno pohištvo, vrtno pohištvo, in vse ostale lesene površine. Lak je enostaven za nanašanje, je visoko elastičen, odporen na razenje, drgnjenje in blaga čistilna sredstva, ki se uporabljajo v gospodinjstvih. Površina po lakiranju je trdna. V strjenem stanju je fiziološko nevtralen in higiensko neoporečen (Laki za parket, ..., 2013) V nadaljevanju opisujemo premaz s kratico PU1K.

3.1.7 Lesna podlaga

Uporabili smo iverno ploščo debeline 18 mm, ki je oplemenitena z bukovim furnirjem.



Slika 4: Lesna podlaga

3.2 METODE

3.2.1 Utekočinjanje skorje

Za pripravo utekočinjene skorje smo uporabili skorjo smreke (*Picea abies* Karst.). Utekočinili smo jo v treh različnih reagentih, v etilen glikolu, glicerolu ter v zmesi polietilen glikola in glicerola. Pripravili smo 50 g vzorca in dodali 200 g reagenta. Razmerje med polietilen glikolom in glicerolom je bilo 80:20. Glede na maso smo dodali 3 % žveplove kisline in dobro premešali. Oljna kad je bila pri etilen glikolu segreta na 160 °C, pri glicerolu na 180 °C ter pri zmesi polietilen glikola in glicerola na 150 °C. Čas utekočinjanja je bil 2 uri, po koncu reakcije pa smo utekočinjeno skorjo ohlajali v mrzli vodi. Pri vzorcu z etilen glikolom smo razredčili zmes z mešanico dioksana in vode v razmerju 80:20, pri ostalih dveh pa z mešanico acetona in vode v razmerju 70:30. Utekočinjene produkte smo nato filtrirali, ostanek na papirju pa posušili pri 105 °C in vzorce nato stehtali. Utekočinjeno skorjo smo nato rotavapirali pri temperaturi 95 °C in

tlaku 0,120 bar dokler nič več ni izhlapevalo, ter nato utekočinjeno skorjo zaprli v steklene nepredušne posode.

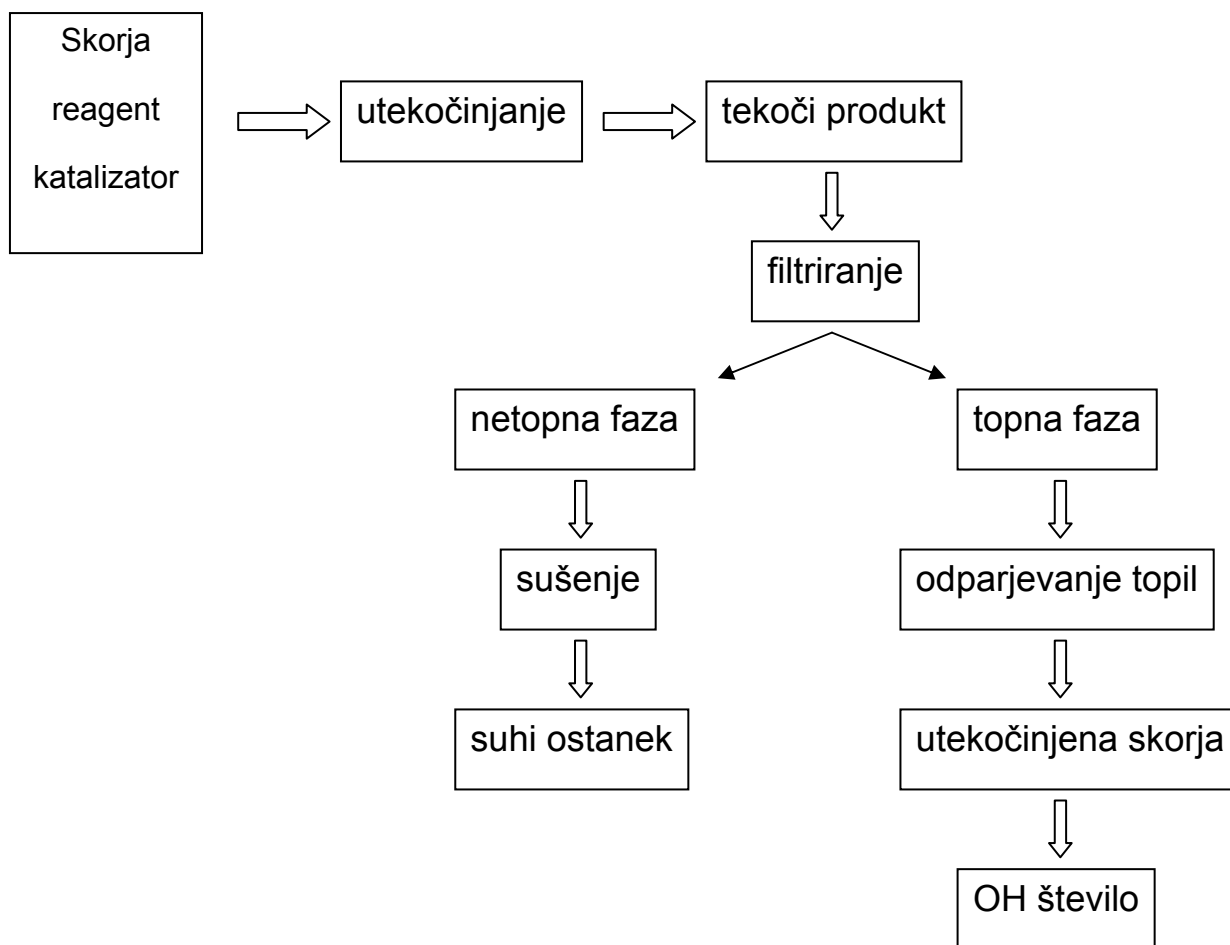


Slika 5: Oljna kad za izvedbo postopka utekočinjenja skorje



Slika 6: Vzorci utekočinjene skorje

Na sliki 7 je prikazan grafični prikaz postopka utekočinjenja:



Slika 7: Postopek utekočinjanja skorje

3.2.1.1 Delež utekočinjenja

Izkoristke utekočinjenja skorje smo izračunali po enačbi:

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

W_1 - masa suhih filtrirnih papirjev s suhim ostankom

W_2 - masa suhih filtrirnih papirjev

W_3 - masa skorje

3.2.2 Določitev hidroksilnega števila

Hidroksilno število smo določili tako, da smo v erlenmajerico zatehtali med 0,5 g in 1 g vzorca utekočinjene skorje in vzorec raztopili v 25 mL ftalanhidridnega reagenta. V drugo erlenmajerico smo dali samo reagent (slepi vzorec). Zmes smo približno 1 uro segrevali pri temperaturi 115 °C. Nato smo raztopini skozi hladilnik dodali 50 mL piridina. Raztopino smo nato titriral pri dodatku 1 % fenolftalina z 0,5 molarno raztopino natrijevega hidroksida (NaOH) do preskoka v rožnato barvo oz. dokler ni vrednost pH preseгла 8,5.



Slika 8: Proces določevanja hidroksilnega števila

Pripomočki:

- Grelnik in posoda z oljem,
- magnetna mešala,
- čaše in erlenmajerice,
- vodni hladilnik,
- bireta.

Reagenti:

- 0,5 molarna raztopina NaOH,
- piridin,
- indikator fenolftalein,
- ftalanhidridni reagent: 115 g ftalanhidrida raztopljenega v 700 mL piridina.

Izračun:

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

OH - hidroksilno število (mgKOH/g)

B - poraba NaOH (mL) za slepi vzorec

A - poraba NaOH (mL) za vzorec

M - molarnost NaOH

m - masa vzorca (g)

AN - kislinsko število (acid number)

3.2.3 Določitev kislinskega števila

Kislinsko število nam pove, koliko prostih karboksilnih skupin je v 1 gramu snovi. V erlenmajerico smo zatehtali 0,4 g vzorca in ga raztopili v 50 mL zmesi, ki je vsebovala dioksan in vodo v razmerju 4:1 (v/v). V vzorec smo nato dodali 0,5 mL fenolftaleina. Vzorec smo titrirali z 0,1 molarno raztopino kalijevega hidroksida (KOH) v etanolu dokler se raztopina ni obarvala rožnato oz. je pH vrednost znašala nad 8,5. Naredili smo tudi slepi vzorec.



Slika 9: Titriranje in merjenje pH vrednosti

Izračun:

$$AN = \frac{(C - B) \times M \times 56,1}{m} \quad \dots(3)$$

AN - kislinsko število (acid number)

C - poraba KOH (mL) za vzorec

B - poraba KOH (mL) za slepi vzorec

M - molarnost KOH

m - masa vzorca

3.2.4 Nanašanje premaznih sredstev

Na osnovi hidroksilnega števila smo določili razmerja med utekočinjeno skorjo in izocianatnim utrjevalcem za zmesi s polietilen glikolom, etilen glikolom ter glicerolom. Primer izračuna razmerja med utekočinjeno skorjo in izocianatom je prikazan v nadaljevanju:

$$x_1 = \frac{OH}{1000 \times M_{KOH}} \quad \dots(4)$$

$$x_2 = \frac{D_{iz}}{x_1} \quad \dots(5)$$

$$IZ = \frac{5g}{1 + x_2} \quad \dots(6)$$

x_1 - število molov OH skupin v 1 g utekočinjene skorje (mol)

OH - hidroksilno število (mgKOH/g)

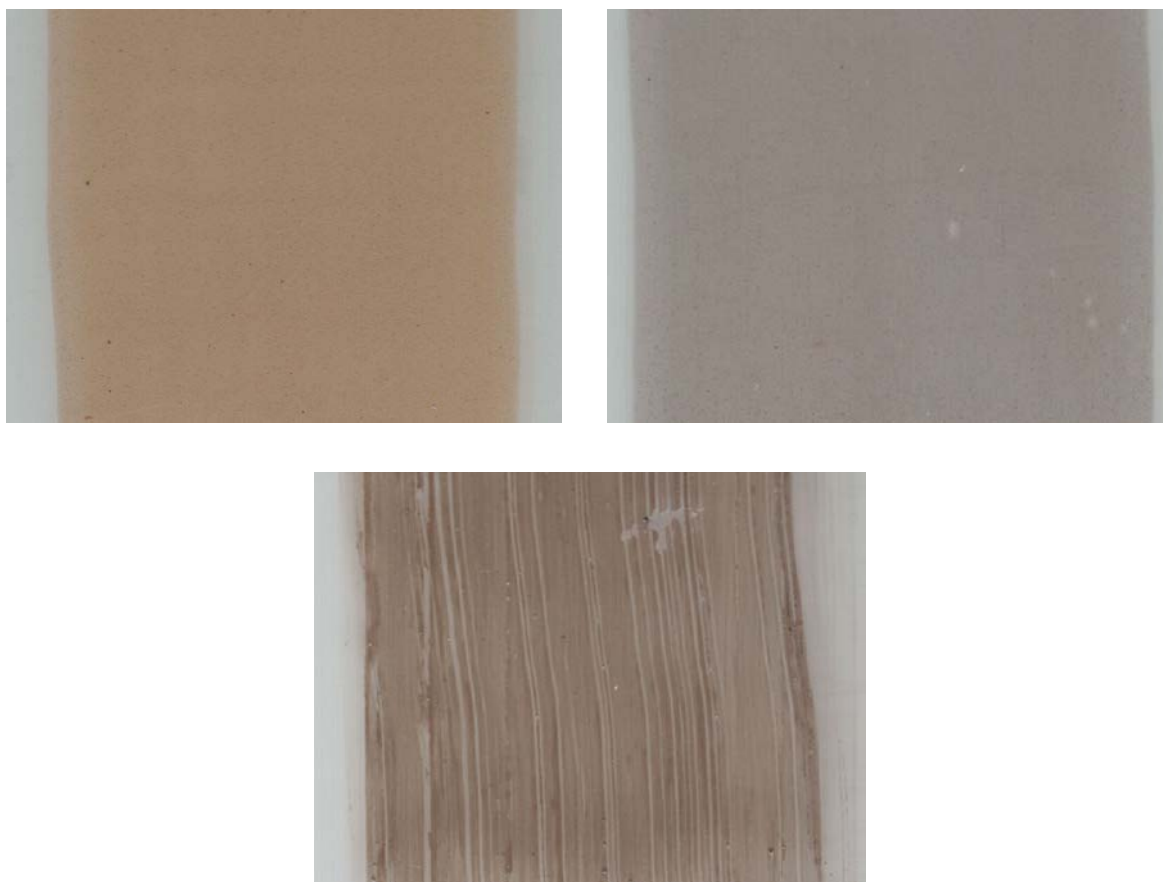
M_{KOH} - molekulska masa KOH (g/mol)

x_2 - razmerje med deležem izocianata in številom molov OH skupin v 1 g ut. skorje

D_{iz} - delež izocianatnih skupin v 1 g utrjevalca

IZ - količina izocianata za pripravo 5 g premaza (g)

Dodali smo še 2 % poliuretanskega razredčila. Premaze smo ročno nanesli na stekleno površino ter na furnirane iverne plošče (bukev) z debelino nanosa 120 μm . Nanašanje je potekalo pri laboratorijskih pogojih, temperaturi 23 °C in 55 % relativni zračni vlagi. Vzorce smo 1 teden zračno sušili pri laboratorijskih pogojih.



Slika 10: Nanos premaza na steklo: zgoraj iz skorje, utekočinjene v zmesi polietilen glikola + glicerola (levo) in v etilen glikolu (desno), spodaj v glicerolu



Slika 11: Nanos premaza iz skorje, utekočinjene v polietilen glikolu + glicerolu na leseni podlagi

3.2.5 FT-IR analiza

Utrjevanje premaznih sredstev smo spremljali z infrardečo spektroskopijo. Pri delu smo uporabili napravo Spectrum One proizvajalca Perkin Elmer. Z metodo smo spremljali razlike med tekočim premazom ter utrjenim filmom. Meritve smo opravili za skorjo, utekočinjeno z etilen glikolom, s polietilen glikolom + glicerolom, z glicerolom ter za komercialni poliuretanski premaz. Nihajne spektre tekočih premazov smo posneli takoj po pripravi, spektre utrjenih filmov pa smo posneli po približno 14 dneh od nanosa. Za vsako meritev je bilo izvedenih po 16 ponovitev, meritve so potekale v območju od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} .

3.2.6 Preizkušanje lastnosti utrjenih filmov

3.2.6.1 Odpornost proti hladnim tekočinam

Po standardu SIST EN 12720 (1997) smo določali odpornost premaznega sredstva proti vodi, acetonu in alkoholu (48 %). Tampon smo namočili v reagent za 30 s, ga odcedili, položili na površino preizkušanca in ga pokrili s stekleno čašo (Slika 12).



Slika 12: Prikaz preizkušanja odpornosti proti hladnim tekočinam

Čas izpostavitve reagentom z vodo in alkoholom je znašal 1 h, čas izpostavitve acetonu pa 2 min. Po preteku časa smo tampone odstranili in izpostavljeno površino previdno očistili. Po 24 urah smo s številčnimi vrednostmi, ki so podane v spodnji preglednici, ovrednotili odpornost sistemov proti izbranim tekočinam.

Preglednica 4: Številčne ocene odpornosti proti hladnim tekočinam, z opisi poškodb

Ocena	Opis poškodbe
5	ni nobenih sprememb
4	majhna sprememba v sijaju ali barvi, vidna le v soju odbite svetlobe ali nekaj izoliranih manj poškodovanih mest
3	manjša poškodba, vidna iz večih zornih kotov; brez sprememb v strukturi površine
2	znatna poškodba, struktura površine večinoma nespremenjena
1	velika poškodba s spremenjeno strukturo površine; površinski sloj popolnoma ali delno odstranjen; filtrirni papir se lepi na površino;

3.2.6.2 Določanje sijaja površine

Sijaj smo izmerili po standardu SIST EN ISO 2813 (1999). Merilec sijaja X-Rite AcuGloss TRI smo predhodno kalibrirali. Na vzorcih smo izvedli po 10 meritev pri kotu vpadne svetlobe 60°. Meritve smo izvajali na naključnih mestih po celotnem premazu, iz meritev pa izračunali povprečje.

3.2.6.3 Določanje barve po CIE-L* a* b* sistemu

Barvo premaza smo določili po CIE-L* a* b* sistemu vrednotenja barv. Uporabili smo spektrofotometer SP62 proizvajalca X-Rite, ki smo ga pred začetkom merjenja ustrezno kalibrirali. Upoštevali smo naslednje parametre: geometrijo merjenja ($d/8^\circ$), vključeno usmerjeno odbito komponento ter standardizirano svetlobo D65. Na vzorcih smo izvedli po 10 meritev na različnih mestih in po sistemu CIE-L* a* b* nato numerično ovrednotili barvo premaznega sistema.

Numerično vrednotenje barve po sistemu CIE-L* a* b* je najpogosteje uporabljen sistem za vrednotenje barv. Z meritvijo dobimo vrednosti komponent L*, a* in b*. Barva v koordinatnem sistemu je opredeljena z naslednjimi vrednostmi:

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

3.2.6.4 Določanje oprijemnosti z metodo odtrgovanja pečatov

Oprijemnost smo določali po metodi z odtrgovanjem pečatov (SIST EN ISO 4624, 2004). Površino smo očistili z brusnim papirjem in nanjo z dvokomponentnim epoksidnim lepilom nalepili po 5 pečatov na vsak vzorec. Po 24 urah smo zarezali okoli pečatov do podlage, da smo razmejili testno površino od ostale. V postopku odtrgovanja smo uporabili napravo za testiranje Defelsko PosiTest AT Adhesion Tester (Slika 13). Pečat smo vstavili v čeljust in ga pravokotno odtrgali od podlage. Poleg maksimalne potrebne sile smo določili tudi vrsto loma, ki je lahko adhezijski (lom med površinama) ali kohezijski (lom znotraj določenega sistema).



Slika 13: Oprema za izvajanje testa oprijemnosti z odtrgovanjem pečatov (Pavlič, 2010)

3.2.6.5 Odpornost proti razenju

Za določanje odpornosti površin proti razenju smo uporabili vzmetni svinčnik. Konica svinčnika ima premer 1 mm, kot določa standard (SIST EN ISO 1518, 2001). Silo, s katero smo pritiskali na podlago smo spreminjali po 1N. Površine smo razili prečno na potek vlaken v podlagi. S pomočjo vodila smo svinčnik pravokotno potegnili po površini, prav tako smo skušali raziti z enakomerno hitrostjo. Z različnimi silami smo naredili več raz in nato z lupo opazovali poškodbe. Odčitali smo silo, pri kateri je premaz razpokal.

3.2.6.6 Trdota površine

Trdoto utrjenega filma smo določali s Königovim nihalom (Slika 14), po metodi z dušenim nihanjem (standard SIST ISO 1522, 2001). Vzorec smo položili na nihalo in merili čas, ko amplituda nihanja s 6° pade na amplitudo 3° .



Slika 14: Königovo nihalo

Čas, ki ga nihalo porabi, da amplituda nihanja s 6° pade na 3° dobimo tako, da število nihajev pomnožimo s frekvenco nihanja ($\nu = 1,4 \text{ s}^{-1}$). Meritve smo opravili na treh že utrjenih premazih, nanesenih na stekleno podlago, na vsakem vzorcu smo opravili po 3 meritve.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 IZRAČUN IZKORISTKA UTEKOČINJENA

Rezultate o deležih utekočinjene skorje dobimo tako, da od celotne mase odštejemo maso snovi, ki jih ujameemo na filtrirnem papirju. Izračun deleža utekočinjenega lesa (DUL) oz. v našem primeru skorje (DUS) je predstavljen v prejšnjem poglavju.

Preglednica 5: Izkoristki utekočinjenja skorje

	EG	PEG+GLI	GLI
W ₁ (g)	42,76	100,60	93,47
W ₂ (g)	21,00	49,80	45,45
W ₃ (g)	50,00	100,00	50,00
DUS (%)	58,00	50,20	9,10

* reagent za utekočinjenje: EG - etilen glikol; PEG+GLI - zmes polietilen glikola in glicerola; GLI - glicerol

Delež utekočinjene skorje je najvišji pri etilen glikolu (58 %), nekoliko nižji pri mešanici polietilen glikola in glicerola, najnižji pa pri glicerolu (9 %). Rezultati nam pokažejo predvsem nizko učinkovitost glicerola pri utekočinjanju skorje. Budija in sodelavci (2009) so utekočinili les smreke (*Picea abies* Karst.) v glicerolu in v primerjavi z utekočinjenjem skorje v naših poskusih dobili zelo visoke izkoristke utekočinjenja (92 %). Prav tako visoke izkoristke so Budija in sodelavci (2009a) dobili pri utekočinjanju topolovine v dietilen glikolu. Pri optimalnih pogojih utekočinjanja je bil delež utekočinjenega lesa 93 %. Na nižji delež utekočinjenja skorje ima po vsej verjetnosti vpliv kemična sestava skorje, ki vsebuje manjši delež celuloz in polioz. Verjetno na postopek utekočinjanja in posledično na nižji delež utekočinjene skorje vpliva tudi večja vsebnost lignina v skorji. Začetna razgradnja lignina vodi do cepitve fenilkumaranskih in resinolnih enot, temu pa sledi rekondenzacija lignina, kar je možen vzrok nizkega deleža utekočinjenja v naših poskusih.

4.2 IZRAČUN HIDROKSILNEGA IN KISLINSKEGA ŠTEVILA

Izračun hidroksilnega in kislinskega števila je pomemben za določitev razmerja med deležem izocianata in utekočinjene skorje za pripravo premaza. Hidroksilno število je podano v mmolKOH/1g utekočinjene skorje.

Preglednica 6: Hidroksilna števila za zmesi, ki smo jih dobili z utekočinjenjem skorje v različnih reagentih

	EG	PEG+GLI	GLI
Hidroksilno število	863,7	2115,4	941,1

Visoke vrednosti hidroksilnih števil v zmesih so posledica tako -OH skupin v produktih depolimerizacije, ki je potekla med utekočinjenjem, kot tudi zaradi velike vsebnosti -OH skupin v reagentih. V zmesih, ki smo jih dobili pri utekočinjenju, niso samo produkti reakcije, temveč zelo verjetno tudi molekule nezreagiranih polialkoholov. Verjetno je zato hidroksilno število najvišje prav pri zmesi, ki smo jo dobili z utekočinjenjem skorje s polietilen glikolom in glicerolom.

Iz hidroksilnega števila smo nato izračunali razmerje med deležem izocianata in utekočinjene skorje. Izračun smo naredili za pripravo 5 g premaza.

Preglednica 7: Razmerje med utrjevalcem z izocianatom in utekočinjeno skorjo

	EG		PEG+GLI		GLI	
Utrjevalec z izocianatom (g)	4,15	83%	4,6	92%	4,2	84%
Utekočinjena skorja (g)	0,85	17%	0,4	8%	0,8	16%
Skupaj (g)	5	100%	5	100%	5	100%

Kot je razvidno iz preglednice 6, smo morali glede na rezultate izračunov, kot je prikazano v poglavju 3.2.4, dodati zelo veliko utrjevalca. To pomeni, da je bil delež utekočinjene skorje v končnem pripravku zelo nizek (med 8 % in 17 %), kar pojasnjuje svetlo barvo premazov, ki so ponavadi bolj temno rjavi do črni. Po drugi strani to pomeni, da je zelo verjetno v utekočinjeni zmesi prevladoval nezreagiran reagent. Utekočinjena skorja je v premazu bolj kot ne imela vlogo polnila. Lastnosti samega premaza so zato v veliki meri pogojene z lastnostmi produktov med nezreagiranimi polialkoholi in izocianatom.

4.3 IZBIRA PREMAZNEGA SREDSTVA

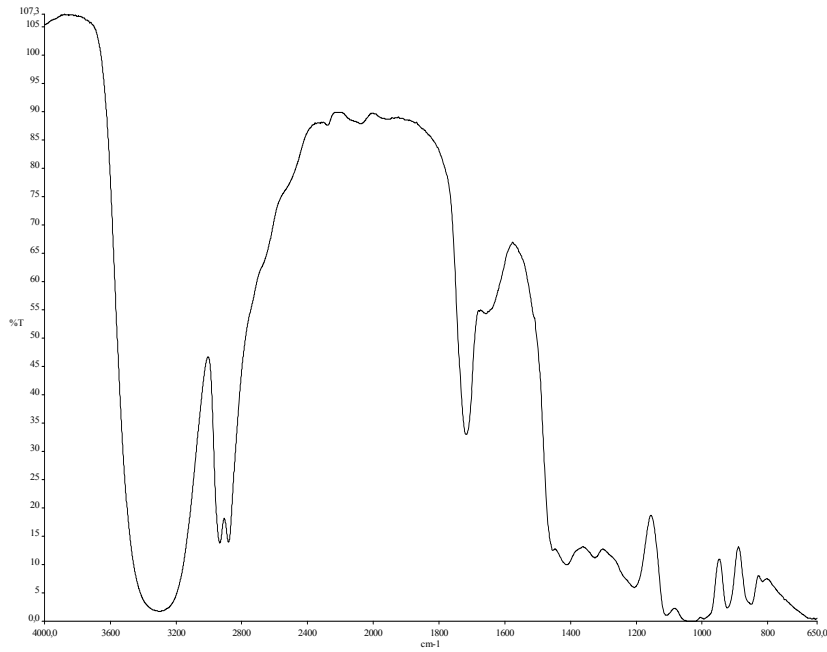
Premaze smo najprej nanесли na steklo, kar vidimo na sliki 10, v poglavju Materiali in metode. Najbolje se je izkazal premaz s skorjo, utekočinjeno v zmesi polietilen glikola ter glicerola. Pri ostalih dveh premazih so bili vidni večji ali manjši delci skorje. Po nekaj nanosih vseh treh premazov smo se za nadaljnja testiranja odločili uporabiti zgolj premaz iz skorje, utekočinjene v zmesi polietilen glikola in glicerola. V tem premazu je bil delež utekočinjene skorje najmanjši.

4.4 PROUČEVANJE LASTNOSTI TEKOČIH IN UTRJENIH PREMAZOV

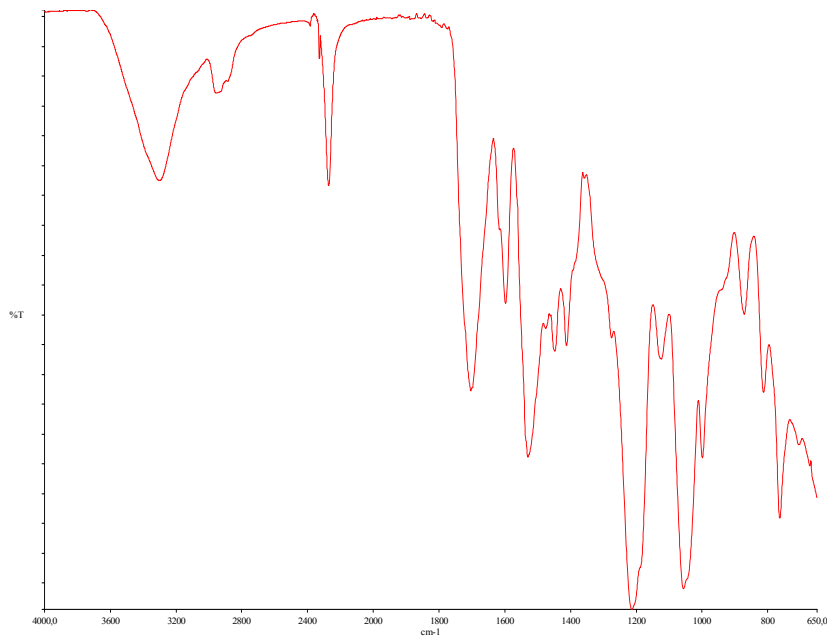
Posneli smo infrardeče oz. nihajne spektre tekočih in utrjenih sistemov. Posneli smo tekoče spektre skorje, utekočinjene v glicerolu, zmesi polietilen glikola in glicerola ter v etilen glikolu. Poleg tega smo posneli tudi spektra tekočega in utrjenega komercialnega poliuretanskega premaza.

Z nihajno spektroskopijo s Fourierovo transformacijo (FT-IR) ugotavljamo prisotnost funkcionalnih skupin v vzorcu, torej lahko spremljamo tudi nastanek poliuretanov (Zhang in sod., 2008).

4.4.1 Spektra FT-IR skorje, utekočinjene v glicerolu in utrjenega premaza iz tako utekočinjene skorje



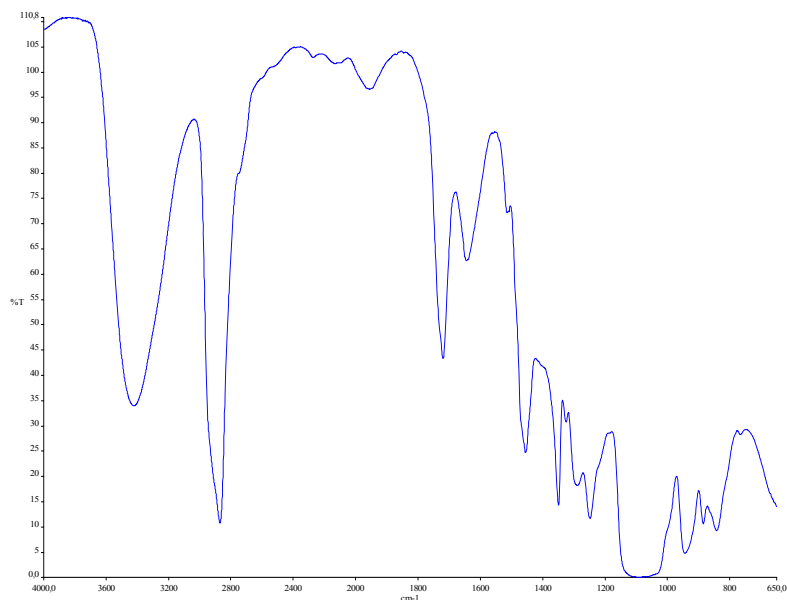
Slika 15: Nihajni spekter skorje, utekočinjene v glicerolu



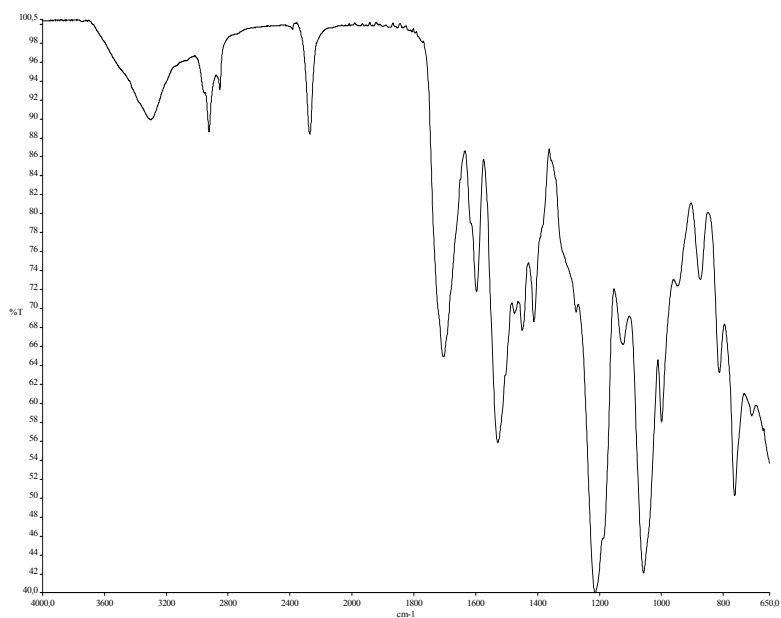
Slika 16: Nihajni spekter utrjenega premaza iz skorje, utekočinjene z glicerolom

Kemijska zgradba skorje, utekočinjene v glicerolu je zelo kompleksna. V obeh primerih opazimo trak pri nekaj manj kot 3400 cm^{-1} , ki ga prisojamo valenčnim nihanjem skupin -OH. V primeru neutrjene utekočinjene skorje (slika 15) je ta trak bolj intenziven kot na spektru utrjenega premaza (slika 16), kar pripisujemo večjemu številu -OH skupin v tekočem premazu. Le-te med utrjevanjem zreagirajo z izocianatnim utrjevalcem in na spektru utrjenega premaza je posledica manj intenziven trak, ki ga prisojamo nihanjem v hidroksilnih skupinah. Trak pri približno 2900 cm^{-1} prisojamo raztezanjem skupin -CH. Trak pri približno 2250 cm^{-1} se pojavi le pri utrjenem premazu in ga prisojamo prostim oz. nezreagiranim izocianatnim skupinam (-NCO). Ker v tekočem pripravku ni bilo izocianata, se zato trak na tem mestu ne pojavi. Trak pri nekaj manj kot 1700 cm^{-1} prisojamo raztezanjem C=O v amidih, trak pri približno 1600 cm^{-1} pa valenčnem nihanju aromatskega obroča in ga opazimo le pri utrjenem premazu (Budija in sod., 2009). Trakova pri približno 1500 cm^{-1} ter približno 1200 cm^{-1} sta izrazita pri utrjenem filmu in sta značilna za amidne skupine. Trak pri približno 1050 cm^{-1} pa potrjuje obstoj etrskih vezi in je opazen le pri utrjenem premazu. Pri utrjenem filmu opazimo trak pri približno 750 cm^{-1} in ga prisojamo amidom IV, poleg tega pa opazimo še nekaj trakov, ki predstavljajo preostale komponente v premazu (Jena in sod., 2007, Zhang in sod., 2008).

4.4.2 Spektra FT-IR skorje, utekočinjene v zmesi polietilen glikola in glicerola in utrjenega premaza iz tako utekočinjene skorje



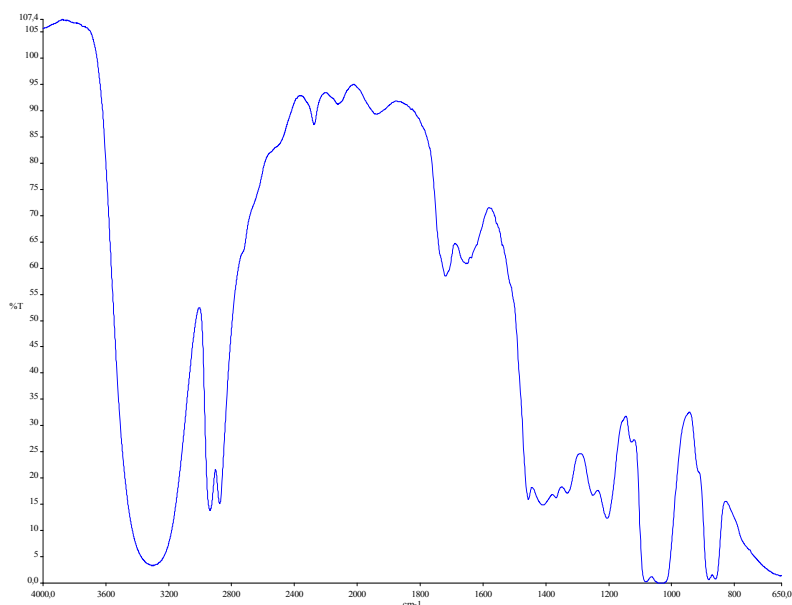
Slika 17: Nihajni spekter skorje, utekočinjene v zmesi polietilen glikola in glicerola



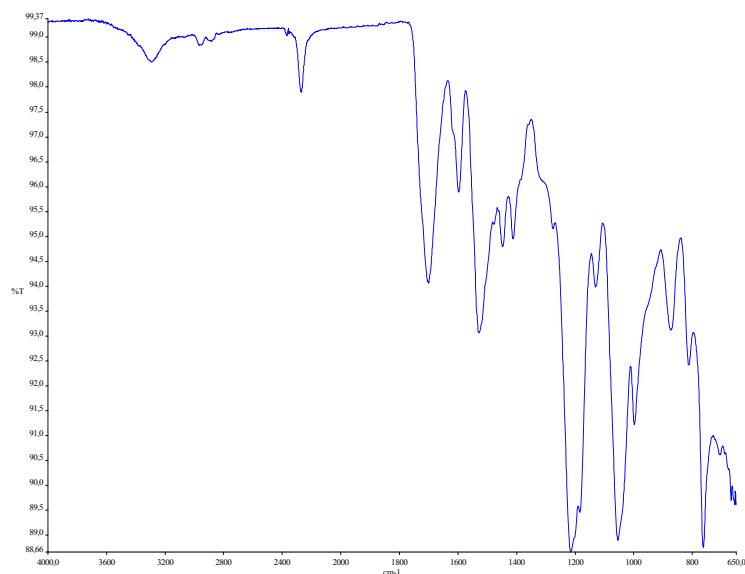
Slika 18: Nihajni spekter utrjenega premaza iz skorje, utekočinjene z zmesjo polietilen glikola in glicerola

Tako pri skorji, utekočinjeni v zmesi polietilen glikola in glicerola, kot tudi pri utrjenem premazu iz tako utekočinjene skorje, opazimo trak pri približno 3400 cm^{-1} , ki ga prisojamo valenčnim nihanjem skupin -OH. Trak pri približno 2900 cm^{-1} je veliko bolj izrazit pri utekočinjeni skorji, prisojamo ga raztezanjem skupin -CH. Trak pri nekaj manj kot 2300 cm^{-1} se pojavi le pri utrjenem premazu in ga prisojamo prostim izocianatnim skupinam. Trak pri približno 1700 cm^{-1} prisojamo raztezanjem C=O amidov, trak pri približno 1600 cm^{-1} pa valenčnem nihanju aromatskega obroča (Budija in sod., 2009). Trakova pri približno 1500 cm^{-1} sta značilna za amidne skupine, prav tako trak pri približno 1200 cm^{-1} , ki pa je opazen le pri utrjenem filmu. Trak pri nekaj več kot 1000 cm^{-1} pa potrjuje obstoj etrskih vezi in je veliko bolj intenziven oz. širši v primeru tekočega premaza. Pri utrjenem filmu opazimo trak pri približno 750 cm^{-1} in ga prisojamo amidom IV. Poleg tega je v obeh primerih opaznih še nekaj manjših trakov, ki prikazujejo še ostale komponente (Jena in sod., 2007, Zhang in sod., 2008).

4.4.3 Spektra FT-IR skorje, utekočinjene v etilen glikolu in utrjenega premaza iz tako utekočinjene skorje



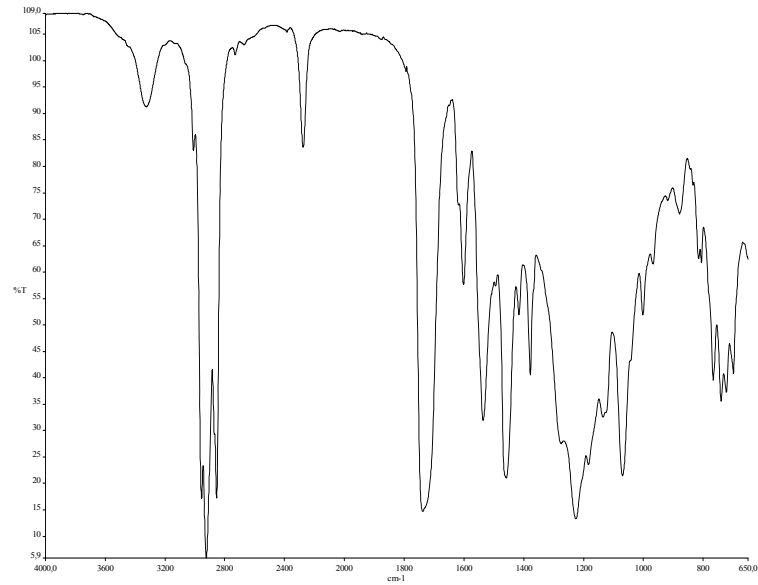
Slika 19: Nihajni spekter skorje, utekočinjene z etilen glikolom



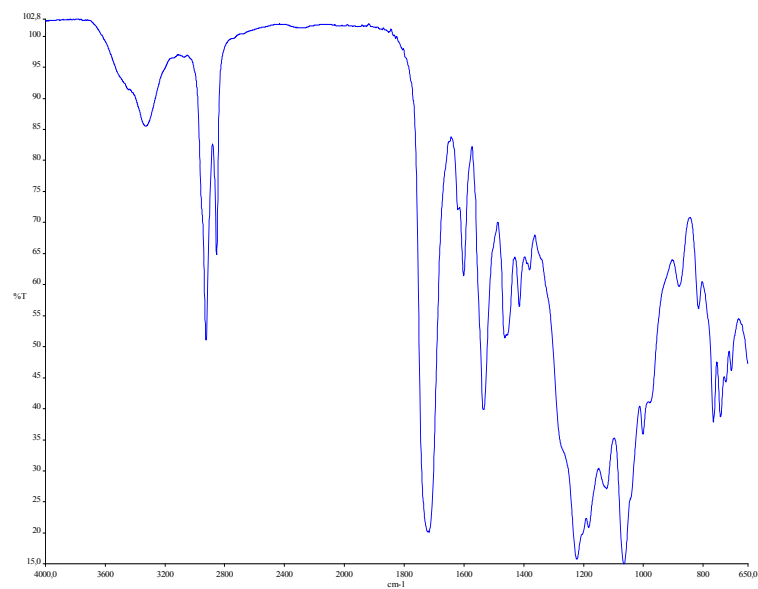
Slika 20: Nihajni spekter utrjenega premaza iz skorje, utekočinjene v etilen glikolu

V obeh primerih na spektrih na slikah 19 in 20 opazimo trak pri nekaj manj kot 3400 cm^{-1} , ki ga prisojamo valenčnim nihanjem skupin -OH . V primeru utekočinjene skorje (slika 19) je trak veliko bolj izrazit kot pri utrjenem premazu (slika 20), kar prisojamo številčnejšim -OH skupinam, ki so nato med utrjevanjem zreagirale, zato je ta trak na spektru utrjenega premaza manj intenziven. Trak pri približno 2900 cm^{-1} prisojamo raztezanjem skupin -CH in je v primeru tekočega premaza veliko bolj izrazit. Trak pri približno 2300 cm^{-1} prisojamo prostim izocianatnim skupinam (-NCO). Trak pri približno 1700 cm^{-1} prisojamo raztezanjem C=O amidov, trak pri približno 1600 cm^{-1} pa valenčnem nihanju aromatskega obroča. Oba trakova sta bolj izrazita pri utrjenem premazu (Budija in sod., 2009a). Trak pri približno 1500 cm^{-1} se pojavi le pri utrjenem premazu prav tako je izrazit tudi trak pri približno 1200 cm^{-1} , oba predstavljata amidne skupine. Trak pri približno 1050 cm^{-1} potrjuje obstoj etrskih vezi. V obeh primerih opazimo tudi trak pri približno 850 cm^{-1} , ki ga prisojamo prisotnosti benzenovega obroča. Pri utrjenem filmu opazimo še trak pri približno 750 cm^{-1} in ga pripisujemo amidom IV, poleg tega je še nekaj manjših trakov, ki predstavljajo preostale komponente v premazu (Jena in sod., 2007, Zhang in sod., 2008).

4.4.4 Spektra FT-IR tekočega in utrjenega komercialnega poliuretanskega premaza



Slika 21: Nihajni spekter tekočega komercialnega poliuretanskega premaza



Slika 22: Nihajni spekter utrjenega komercialnega poliuretanskega premaza

Spektra utrjenega in tekočega komercialnega poliuretanskega premaza sta si dokaj podobna. V obeh primerih opazimo šibek trak pri približno 3400 cm^{-1} , ki ga prisojamo valenčnim nihanjem skupin -OH . V območju med 2800 cm^{-1} in 2900 cm^{-1} se pojavita dva trakova, prvega prisojamo valenčnim nihanjem -CH_2 , drugega pa raztezanjem -CH skupin. Pri približno 2300 cm^{-1} pri tekočem premazu opazimo trak, ki ga prisojamo prostim izocianatnim skupinam (-NCO). V obeh primerih opazimo izrazit trak pri približno 1700 cm^{-1} in ga prisojamo raztezanjem C=O amidov, ter trakova pri približno 1600 cm^{-1} , ki ju prisojamo valenčnemu nihanju aromatskega obroča (Budija in sod., 2009). Trakova pri približno 1500 cm^{-1} ter približno 1200 cm^{-1} sta značilna za amidne skupine. Trakova pri nekaj manj kot 1100 cm^{-1} pa v obeh primerih potrjujeta obstoj etrskih vezi. V obeh primerih je vidnih še nekaj manjših trakov, ki predstavljajo ostale komponente v premazu (Jena in sod., 2007, Zhang in sod., 2008).

4.4.5 Primerjava med spektri FT-IR utrjenih premazov

Primerjava spektrov, ki smo jih posneli pokaže, da so si nihajni spektri utrjenih premazov dokaj podobni. Najbolj izrazit trak pri nekaj manj kot 3400 cm^{-1} opazimo v primeru premaza iz skorje, ki smo jo utekočinili v glicerolu (slika 16), kar pomeni, da je v tem primeru ostalo največ z izocianatom nezreagiranih -OH skupin. Pri približno 2900 cm^{-1} opazimo nekoliko intenzivnejši trak v primeru tekočega komercialnega poliuretanskega premaza (slika 21). Ta trak sicer prisojamo raztezanjem -CH skupin. Prav tako je pri komercialnem poliuretanskem premazu najbolj izrazit trak pri približno 1700 cm^{-1} , ki ga prisojamo raztezanjem C=O amidov. To nas navaja na sklepanje, da je bilo razmerje med izocianatnim utrjevalcem in polimerom v drugi komponenti optimalno, tako da so zreagirale praktično vse izocianatne skupine, posledično pa so bili trakovi nihanj C=O v amidnih skupinah bolj intenzivni kot pri premazih, ki smo jih pripravili iz utekočinjene skorje. Ostali deli spektrov utrjenih premazov so si dokaj podobni, nekoliko izstopa trak pri približno 750 cm^{-1} , saj je v primerih utrjenih premazov iz utekočinjene skorje nekoliko intenzivnejši (Zhang in sod., 2008).

4.5 REZULTATI POVRŠINSKIH TESTOV

4.5.1 Odpornost proti hladnim tekočinam

Preglednica 8: Ocene trajnih poškodb vzorcev

	PU1K		Poliuretanski premaz iz skorje, utekočinjene v zmesi polietilen glikola in glicerola						
	Les	Steklo	Les			Steklo			
	Vz. 1	Vz. 1	Vz. 1	Vz. 2	Vz. 3	Vz. 1	Vz. 2	Vz. 3	Vz. 4
Voda	4	5	5	5	5	5	5	5	5
Aceton	5	4	4	4	5	4	4	4	4
Alkohol	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Ocene odpornostnih lastnosti proti hladnim tekočinam so tako za komercialni poliuretanski premaz, kot tudi v primeru premaza z utekočinjeno skorjo zelo dobre. Pri premazu z utekočinjeno skorjo vidimo, da v primeru izpostavitvi z vodo ter alkoholom ni bilo nobenih sledi (ocena 5). Nekoliko slabši rezultati so bili v primeru izpostavitve acetonu, kjer smo pri ocenjevanju opazili rahle sledi oz. spremembo v sijaju. Tudi komercialni poliuretanski premaz se je dobro izkazal, vidne sledi so se pokazale v primeru vode na lesu ter v primeru acetona ob izpostavitvi na steklu.

4.5.2 Sijaj površine

Preglednica 9: Izmerjene vrednosti sijaja pod vpadnim kotom svetlobe 60°

Št. meritve	Sijaj	
	Premaz iz utekočinjene skorje	PU1K
1.	93,9	90,5
2.	95,4	90,2
3.	93,6	91,1
4.	93,3	91,0
5.	89,3	90,5
6.	90,3	88,6
7.	87,6	90,8
8.	88,0	85,1
9.	93,8	90,1
10.	96,6	90,3
Povprečje	92,2	89,8

Sijaj površine je odvisen od veliko dejavnikov. Glavni med temi so debelina nanosa, gladkost in hrapavost površine, lastnosti premaza in podlage ter tehnologija obdelave. Iz povprečja vrednosti je razvidno, da ima nekoliko boljši sijaj premaz iz utekočinjene skorje, kar lahko najverjetneje pripisujemo veliki vsebnosti izocianata v premazu.

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

Preglednica 10: Barva po CIE-L* a* b*

Št. meritve	Barva					
	Poliuretanski premaz iz utekočinjene skorje			PU1K		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1.	49,57	12,59	22,00	61,51	12,80	27,46
2.	50,43	12,53	22,01	61,53	12,76	27,39
3.	50,40	12,58	22,16	61,04	13,15	27,49
4.	50,69	12,59	22,48	60,83	13,29	27,58
5.	50,91	12,43	22,31	60,96	13,22	27,31
6.	50,31	12,41	22,02	60,23	13,69	27,50
7.	50,68	12,40	22,12	60,74	13,50	27,57
8.	50,14	12,50	21,85	60,73	13,65	27,71
9.	49,45	12,60	21,88	61,10	13,34	27,31
10.	49,94	12,40	22,31	60,83	13,42	27,51
Povprečje	50,25	12,50	22,11	60,95	13,28	27,48

Povprečne vrednosti komponent barve so si dokaj podobne. Pri komponenti L* je nekoliko nižja vrednost pri premazu iz utekočinjene skorje, kar pomeni, da je premaz bolj črn. Vzrok tega je sama barva utekočinjene skorje. Vrednost a* nam pove razmerje med rdečo in zeleno barvo, iz povprečja vidimo, da je pri komercialnem poliuretanskem premazu nekoliko bolj izražena rdeča komponenta barve. Vrednost b* je razmerje med rumeno in modro barvo in vidimo, da je pri premazu iz utekočinjene skorje močnejša modra komponenta.

4.5.4 Oprijemnost

Vrednosti, ki so navedene v preglednici 10, so izračunane iz maksimalnih sil, ki so potrebne, da pečat odtrgamo od podlage.

Preglednica 11: Vrednosti oprijema ter vrsta loma

Št. meritve	Premaz iz utekočinjene skorje			Vrsta loma	PU1K	
	Vz. 1	Vrsta loma	Vz. 2		Vz. 1	Vrsta loma
1.	3,97	K	4,67	K	3,97	A
2.	4,13	K	3,98	K	3,57	A
3.	4,40	K	4,50	K	3,85	A
4.	4,70	K	3,93	K	3,56	A
5.	4,46	K	3,71	K	3,66	A
Povprečje	4,33		4,16		3,72	

* A - prevladuje adhezijski lom med podlago in premaznim sistemom; K - prevladuje kohezijski lom podlage

Iz povprečnih vrednosti vidimo, da je bil oprijem višji pri premazu iz utekočinjene skorje. Vendar je pri tem prišlo do kohezijskega loma podlage (slika 23), kar pomeni več kot 60 % loma po lesu. Zato dobljene vrednosti v bistvu predstavljajo trdnost podlage oz. razslojno trdnost iverne plošče, vrednost oprijemnosti premaza na podlago pa je večja od izračunanih vrednosti, ki so navedene v preglednici. Pravi oprijem premaza tako izražajo vrednosti pri komercialnem poliuretanskem premazu, kjer je povsod prišlo do adhezijskega loma (lom med obema površinama). Pravi vzroki za boljši oprijem premaza iz utekočinjene skorje od PU1K so nepoznani, verjetno pa k temu veliko pripomore dobro utrjen spoj in difundracija premaza v lesno podlago. Med možnimi vzroki, kot predlagata Ugovšek in Šernek (2012), je nizka vrednost pH utekočinjenega lesa, zato je verjetno potekala hidroliza podlage oz. njenih komponent v času od nanosa do končne utrditve premaza. Posledica bi lahko bila, da je v vmesnem sloju tik pod premazom prišlo do delne degradacije podlage in zaradi tega do znižanja njene trdnosti. Posledično je zato pri testu najprej popustila podlaga.



Slika 23: Prikaz kohezijskega loma pri premazu iz utekočinjene skorje

4.5.5 Odpornost površine proti razenju

Pri tej metodi smo odčitali silo, pri kateri je premaz razpokal. Pri premazu iz utekočinjene skorje smo mejno vrednost zaznali pri sili 6N, pri komercialnem poliuretanskem premazu pa pri 5N. Premaz iz utekočinjene skorje je torej imel malenkost boljšo odpornost proti razenju, kar je zopet posledica večje vsebnosti izocianata v premazu.

4.5.6 Trdota površine

Iz preglednice 11 je razvidno, da je nihalo potrebovalo skoraj 3-krat več časa za iznihanje pri premazu iz utekočinjene skorje. Časi pri posameznih vzorcih so približno enaki, manjše razlike lahko pripišemo malenkostno neenakomernem nanosu premaza. Zopet pa se je izkazalo, da je premaz iz utekočinjene skorje boljši, vendar to lahko zopet pripišemo visoki vsebnosti izocianata v premazu.

Preglednica 12: Čas, potreben za iznihanje nihala

Št. meritve	Premaz iz utekočinjene skorje			PU1K
	Vz. 1 (s)	Vz. 2 (s)	Vz. 3 (s)	Vz. 1 (s)
1.	196,5	224,0	207,7	79,5
2.	220,0	222,5	224,2	79,4
3.	210,7	222,6	225,6	78,1
Povprečje	209,1	223,0	219,2	79,0

5 SKLEPI

- Prav tako kot les, lahko utekočinjamo tudi drevesno skorjo.
- Najvišji izkoristek utekočinjene skorje je bil pri reakciji z etilen glikolom, nekoliko nižji pri zmesi polietilen glikola in glicerola, najnižji pa pri glicerolu.
- V poliuretanskem premazu iz utekočinjene skorje so deleži skorje zelo nizki (med 8 % in 17 %).
- Primerjava infrardečih spektrov utrjenih premazov iz utekočinjene skorje pokaže, da so si nihajni spektri utrjenih premazov iz skorje dokaj podobni, ne glede na reagent, ki smo ga uporabili za utekočinjenje.
- Pri nanosu na podlago se je najbolje odrezal premaz iz skorje, utekočinjene v zmesi polietilen glikola in glicerola, ki smo ga uporabili za nadaljnje preizkuse.
- Rezultati testov izbranih lastnosti površin so pokazali, da ima premaz iz utekočinjene skorje boljše lastnosti od komercialnega poliuretanskega premaza, vendar je to večinoma posledica večjega deleža izocianata v premazu iz skorje kot v komercialnem poliuretanskem premazu.
- Dokazali smo, da se utekočinjena drevesna skorja lahko uporablja za pripravo poliuretanskih premazov, vendar bi bile za uporabo le-teh v komercialne namene potrebne še nadaljnje raziskave.

6 POVZETEK

Les spada med obnovljive vire in ga zaradi okoljske problematike vse bolj izkoriščamo. Potrebe po lesu naraščajo, zato je pomembno, da ga poizkušamo v celoti čim bolj izkoristiti. Pri primarni predelavi lesa nastajajo velike količine drevesne skorje, ki predstavlja pomemben, še dokaj neizkoriščen vir. V našem primeru smo ga uporabili za pripravo poliuretanskega premaza za les.

V magistrskem delu smo utekočinili skorjo smreke (*Picea abies* Karst.). Uporabili smo tri različne reagente, in sicer glicerol, zmes polietilen glikola in glicerola ter etilen glikol. Kot katalizator smo uporabili žveplovo(VI) kislino. Izkoristek utekočinjenja je bil največji pri etilen glikolu (58 %), nekoliko nižji pri zmesi polietilen glikola in glicerola (50 %), zelo nizek pa v primeru utekočinjanja v glicerolu (9 %). Za pripravo poliuretanskega premaza smo uporabili komercialni izocianatni utrjevalec Desmodur L 75. Pri nanosu se je najbolje izkazal premaz iz skorje, utekočinjene v zmesi polietilen glikola in glicerola. Ta premaz je sicer vseboval največji delež izocianata.

Premaz smo okarakterizirali po standardnih postopkih. Za primerjavo smo vzeli še komercialni poliuretanski premaz. Najprej smo posneli nihajne spektre tekočih in utrjenih sistemov. Pri površinskih testih smo ocenjevali odpornost premazov proti hladnim tekočinam, merili smo sijaj in barvo, izvedli test oprijemnosti po metodi z odtrgovanjem pečatov, odpornosti površine proti razenju ter merili trdoto po metodi z dušenim nihanjem. Na splošno se je bolje izkazal premaz iz utekočinjene skorje, vendar je bil po našem mnenju najpomembnejši vzrok zelo visok delež izocianata v premazni formulaciji.

Dokazali smo, da je drevesno skorjo možno utekočiniti po zelo podobnem postopku kot les. Prav tako jo lahko uporabimo za pripravo poliuretanskih premazov za les. Vendar so izkoristki utekočinjanja ter deleži utekočinjene skorje v premazu zelo nizki. Mislimo, da bi bilo potrebno v tej smeri opraviti še kar nekaj raziskav, preden bi ekonomsko upravičili uporabo premazov iz utekočinjene skorje za komercialne namene.

7 VIRI

- Bouvier J.M., Gelus M., Maugendre S. 1988. Wood liquefaction - an overview. *Applied energy*, 30, 2: 85-98
- Budija F., Pavlič M., Petrič M. 2009. Characteristics of a self-crosslinked coating made from liquefied spruce wood. V: Grbac, I. (ur.). *Wood is good - new materials, quality and design of products : proceedings : 20th international scientific conference, Zagreb, October 2009*. Zagreb: Faculty of forestry, 2009, str. 165-171.
- 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
- Bulian F., Graystone J. 2009. *Wood coatings: theory and practice*. Amsterdam, Elsevier: 320 str.
- Čufar K. 2006. *Anatomija lesa. Opisi lesnih vrst. Gradivo za predavanja*. Ljubljana, BF, Oddelek za lesarstvo: 185 str.
- Dermastia M. 2007. *Pogled v rastline*. Ljubljana, Nacionalni inštitut za biologijo: 237 str.
- Bayer MaterialScience. 2010. Desmodur L 75 - Product information.
<http://www.bayermaterialsciencenafta.com/resources/d/document.cfm?Mode=view&f=102477A0-C0BA-9829-32F19B199E6A00FB&d=DE22473C-DB68-072A-9A9349AC510B9079> (18.6. 2013)
- El - Barbary M.H., Sung P.M. 2002. Liquefaction of pine bark using phenol and lower alcohols with methanesulfonic acid as catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 8, 4: 359-364
- Fengel D., Wegener G. 1984. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin, Walter de Gruyter: 613 str.
- Glicerol. Wikipedia.
<http://sl.wikipedia.org/wiki/Glicerol> (18.2.2013)

- Gornik Bučar D. 1997. Izkoriščanje žagarskih dodatkov. Zbornik gozdarstva in lesarstva 53: 127-137
- Jasiukaityte 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
- Jena K. K., Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N. 2007. Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane-urea coatings. *European Polymer Journal*, 43: 1825-1837
- Kishi H., Fujita A., Miyazaki H., Matsuda S., Murakami A. 2006. Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. *Journal of applied polymer science*, 102, 3: 2285-2292
- Kobayashi M., Asano T., Kajiyama M., Tomita B. 2004. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *Journal of Wood science*, 50, 5: 407-414
- Kobayashi M., Tukamoto K., Tomita B. 2000. Application of liquefied wood to a new resin system - synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. *Holzforshung*, 54, 1: 93-97
- Kotnik D. 2003. Površinska obdelava v izdelavi pohištva. 2. dopolnjena izdaja. Brezovica, Finitura: 184 str.
- Kržan A., Kunaver M. 2006. Microwave heating in wood liqefaction. *Journal of applied polymer science*, 101, 2: 1051-1061
- Kurimoto Y., Doi S., Tamura Y. 1999. Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung*, 53, 617-622
- Kurimoto Y., Takeda M., Koizumi A., Yamauchi S., Doi S., Tamura Y. 2000. Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI. *Bioresource Technology*, 74: 150-157

Laki za parket, les in pluto. Amal.

<http://amal.si/index.php?act=1&cid=7&sid=9> (31.5.2013)

Lee S., 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, 3: 468-472

Lee S., Teramoto Y., Shiraishi N. 2002a. Resol-type phenolic resin from liquefied waste paper and its thermal stability, biodegradability, and genotoxicity. *Journal of applied polymer science*, 83, 7: 1482-1489

Lee W.J., Liu C.T. 2003. Preparation of liquefied bark-based resol resin and its application to particle board. *Journal of Applied Polymer Science* 87 (11): 1837-1841

Mikuljan M. 2008. Gorivo iz utekočinjenega lesa. Magistrsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta

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, 5: 720-726

Pavlič M. 2010. Gradiva pri vajah površinske obdelave. Preizkušanje materialov v površinski obdelavi.

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

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

Polyethylene glycol. Wikipedia.

http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol (18.2.2013)

Polyurethanes. 2005. American Chemistry Council, Inc.

<http://polyurethane.americanchemistry.com/> (17.2.2013)

- Schröter W., Lautenschläger K., Bibrack H. 1993. Kemija: splošni priročnik. Ljubljana, Tehniška založba Slovenije: 712 str.
- SIST EN ISO 1518. 2001. Barve in laki - Preskus z razenjem (ISO 1518:1992). Paints and varnishes - Scratch test (ISO 1518:1992): 10 str.
- SIST EN ISO 1522. 2001. Barve in laki - Preskus trdote z dušenjem nihanja: 10 str.
- SIST EN ISO 2813. 1999. Barve in laki - Določevanje sijaja efektnih premaznih sredstev pod koti 20°, 60° in 85° (ISO 2813:1994, vključno s tehničnim popravkom 1:1997): 11 str.
- SIST EN ISO 4624. 2004. Barve in laki - Merjenje oprijema z metodo odtrganja filma: 11 str.
- SIST EN 12720. 1997. Pohištvo - Ugotavljanje odpornosti površine proti hladnim tekočinam: 13 str.
- Stark J. G., Wallace H. G. 1997. Kemijski podatkovnik za srednje, višje in visoke šole. Ljubljana, DZS: 107 str.
- Tišler V. 1987. Kemija in uporaba drevesnih skorij: letno poročilo za leto 1987. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Tišler V. 1986. Kemija lesa. Nerecenzirano študijsko gradivo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Tišler V. 2002. Utekočinjen les in njegova uporaba. Les, 54, 9: 281-284
- Tohmura S., Li G., Qin T. 2005. Preparation and characterization of wood polyalcohol-based isocyanate adhesives. Journal of applied polymer science, 98, 2: 791-795
- Torelli N. 1990. Les in skorja. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 70 str.

Ugovšek A., Kariž M., Šernek M. 2010. Bonding of beech wood with an adhesive mixture made of liquefied wood and phenolic resin. The 4th conference on hardwood research and utilisation in Europe 2010, 278 str.

Ugovšek A., Šernek M. 2012. Effect of pressing parameters on the shear strength of beech specimens bonded with low solvent liquefied wood. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27, 2: 182-195

Vranjek, M. 2009. Površinska obdelava in zaščita lesa: gradivo za 1. letnik. Ljubljana, Zavod IRC: 59 str.

Yamada T., Ono H. 2001. Characterisation of the products resulting from ethylene glycom liquefaction of cellulose. *Journal of Wood Science*, 47, 6: 458-464

Wu L., Guo S., Wang C., Yang Z. 2009. Production of alkanes (C7-C29) from different part of poplar tree via direct deoxy-liquefaction. *Bioresource Technology* 100: 2069-2076

Zhang C., Ren Z., Yin Z., Qian H., Ma D. 2008. Amide II and Amide III Bands in Polyurethane Model Soft and Hard Segments. *Polymer Bulletin*, 60: 97-101

Zhao Y., Yan N., Feng M. 2011. Polyurethane foams derived from liquefied mountain pine beetle-infested barks. *Journal of Applied Polymer Science*: 1-10

Žveplova kislina. Wikipedia.

http://sl.wikipedia.org/wiki/%C5%BDveplova_kislina (18.2.2013)

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorju prof. dr. Marku Petriču za pomoč pri izvedbi eksperimenta in za neprestano pomoč in napotke pri pisanju magistrskega dela.

Zahvalil bi se tudi rad doc. dr. Idi Poljanšek za strokovno recenzijo diplomskega projekta. Poleg tega se zahvaljujem tudi asistentu dr. Matjažu Pavliču, strokovnemu svetniku Borutu Kričejju ter mlademu raziskovalcu Pavlu Poriju za vso potrebno pomoč pri izvedbi magistrskega dela v laboratoriju.

Zahvaljujem pa se tudi vsem profesorjem in ostalim zaposlenim, ki so v času mojega študija pripomogli k uspešnemu zaključku le tega.

Zahvaljujem se tudi mojima staršema za finančno in moralno podporo tekom mojega študija.