

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Matjaž CENTA

**RAZBARVANJE UTEKOČINJENEGA
LESA Z VODIKOVIM PEROKSIDOM**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

**DISCOLOURATION OF LIQUEFIED WOOD WITH
HYDROGEN PEROXIDE**

GRADUATION THESIS

Higher professional studies

Ljubljana, 2012

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Pripravljeno je bilo na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja visokošolske diplomske naloge imenoval prof.dr. Marka Petriča in za recenzenta izr.prof.dr. Milana Šerneka.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Matjaž Centa

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*829:630*813
KG	utekočinjen les/razbarvanje/vodikov peroksid/površinski premaz
AV	CENTA, Matjaž
SA	PETRIČ, Marko (mentor)/ŠERNEK, Milan (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2012
IN	RAZBARVANJE UTEKOČINJENEGA LESA Z VODIKOVIM PEROKSIDOM
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	VIII, 68 str., 23 sl., 29 vir.
IJ	Sl
JI	sl/en
AI	S termokemično reakcijo z glicerolom in s katalizatorjem žveplovo(VI) kislino smo utekočinili topolov les. Določili smo izkoristek utekočinjenja, nato pa izvedli poskuse razbarvanja utekočinjenih zmesi z vodno raztopino vodikovega peroksidu. Preučili smo tudi morebitni vpliv vrednosti pH na razbarvanje utekočinjenega lesa. Produkte reakcije utekočinjenega lesa z raztopinami vodikovega peroksidu smo nanesli na steklene ploščice in filme utrdili pri temperaturi 130 °C. V nadaljevanju smo izmerili naslednje lastnosti utrjenih filmov: stopnja utrditve, debelina filma, odpornost proti tekočinam, prožnost po Petersu, trdota po Königu in barva. Ugotovili smo, da je bilo razbarvanje utekočinjenih zmesi z vodnimi raztopinami vodikovega peroksidu minimalno. Opazili smo tudi, da so bili premazi iz utekočinjenega lesa higroskopni.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN	Vs
DC	UDC 630*829:630*813
CX	liquefied wood/discolouration/hydrogen peroxide/surface coating
AU	CENTA, Matjaž
AA	PETRIČ, Marko (supervisor)/ŠERNEK, Milan (reviewer)
PP	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB	University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science Technology
PY	2012
TI	DISCOLOURATION OF LIQUEFIED WOOD WITH HYDROGEN PEROXIDE
DT	Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO	VIII, 68 p., 23 fig., 29 ref.
LA	Sl
AL	sl/en
AB	We liquefied poplar wood with a thermo chemical reaction with glycerol and the catalyst of sulphuric(VI) acid. We determined the liquefaction yield and then we performed some experiments of discolouration of the liquefied mixtures with the water solution of hydrogen peroxide. We also studied the potential influence of pH value on discoloration of liquefied wood. We applied the products of liquefied wood with solutions of hydrogen peroxide on glass plates and cured the films at 130 °C. We measured the following properties of the cured films: drying stage, thickness of the film, resistance to liquids, flexibility by Peters, hardness by König and colour. We stated that the discolouration of the liquefied mixtures with water solutions of hydrogen peroxide was minimal. We also noted that coatings made of liquefied wood were hygroscopic.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija	III
Key words documentation	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 DEFINICIJA LESA	2
2.2 KEMIJSKA SESTAVA LESA	2
2.2.1 Celuloza	2
2.2.2 Polioze – hemiceluloza	3
2.2.3 Ligin	3
2.2.4 Ekstraktivne snovi	4
2.3 ČRNI TOPOL (<i>POPULUS NIGRA L.</i>)	4
2.4 UTEKOČINJANJE LESA	5
2.5 UTEKOČINJEN LES	5
2.6 UTEKOČINJENJE LESA	6
2.6.1 Utekočinjenje s polihidroksi alkoholi	7
2.6.2 Utekočinjenje s fenoli	8
2.6.3 Mehanizmi utekočinjenja	8
2.6.4 Začetki utekočinjenja lesa	9
2.6.5 Primerjava utekočinjenega lesa z ostalimi materiali	10
2.6.6 Uporaba utekočinjenega lesa	10
2.6.6.1 Epoksidne smole	10
2.6.6.2 Fenol formaldehidne smole	11
2.6.6.3 Poliuretanske pene	11
2.6.6.4 Lepila	11
2.6.6.5 Poliuretanski in poliestrski premazi	12
2.6.6.6 Gorivo	12
3 MATERIJAL IN METODE	13
3.1 MATERIJALI	13
3.1.1 Les topolovine	13
3.1.2 Žveplova(VI) kislina (H_2SO_4)	13
3.1.3 Glicerol	14
3.1.4 Vodikov peroksid (H_2O_2)	15
3.1.5 Amoniak (NH_3)	16
3.1.6 Natrijev hidroksid ($NaOH$)	16
3.1.7 Destilirana voda	17
3.1.8 Dioksan	17
3.1.9 Aceton	17
3.1.10 Etanol	18

3.1.11	Sestave zmesi utekočinjenega lesa za premaze.....	18
3.2	METODE.....	22
3.2.1	Utekočinjanje lesa	22
3.2.2	Priprava zmesi glicerola in žveplove kisline	24
3.2.3	Filtracija	24
3.2.4	Odparevanje dioksana.....	26
3.2.5	Merjenje pH.....	27
3.2.6	Merjenje viskoznosti.....	28
3.2.7	Izdelava filmov	28
3.2.8	Ugotavljanje stopnje utrditve	29
3.2.9	Ugotavljanje deleža suhe snovi	31
3.2.10	Merjenje barve.....	33
3.2.11	Odpornostne lastnosti proti hladnim tekočinam	35
3.2.12	Določanje prožnosti z metodo po Petersu	37
3.2.13	Merjenje debelin filmov z Rossmanovim merilcem	38
3.2.14	Ocenjevanje trdote po Königu.....	39
4	REZULTATI.....	41
4.1	UTEKOČINJENJE LESA	41
4.2	IZKORISTEK UTEKOČINJANJA	42
4.3	MERJENJE VREDNOSTI pH	42
4.4	VISKOZNOST	45
4.5	STOPNJA UTRDITVE.....	46
4.6	DELEŽI SUHE SNOVI	47
4.7	DEBELINA SUHEGA FILMA	49
4.8	TRDOTA UTRJENIH PREMAZNIH SISTEMOV	50
4.9	BARVA	52
4.10	ODPORNOSTNE LASTNOSTIPROTI TEKOČINAM	55
4.11	PROŽNOST PREMAZOV PO PETERSU.....	55
5	RAZPRAVA IN SKLEPI.....	56
5.1	RAZPRAVA	56
5.2	SKLEPI.....	62
6	POVZETEK	63
7	VIRI	66

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Kemična sestava lesa topola (<i>Populus ssp.</i>) (Wagenführ, 1996).....	4
Preglednica 2: Stopnje utrjenosti po standardu DIN 53150.....	30
Preglednica 3: Opis poškodb pri testu odpornosti proti hladnim tekočinam	37
Preglednica 4: Ocena po standardu DIN 53 155.....	38
Preglednica 5: Izračun mase nezreagiranega lesa	42
Preglednica 6: Vrednosti pH utekočinjenega lesa, reagentov in raztopin	42
Preglednica 7: Vrednosti pH zmesi po reakciji z raztopinami za razbarvanje	44
Preglednica 8: Iztočni časi za oceno viskoznosti s premerom iztočne odprtine 4 mm	45
Preglednica 9: Iztočni časi za oceno viskoznosti s premerom iztočne odprtine 6 mm	45
Preglednica 10: Stopnje utrditve filmov iz utekočinjenega lesa na steklu.....	46
Preglednica 11: Deleži suhe snovi	47
Preglednica 12: Debelina suhega filma.....	49
Preglednica 13: Povprečne vrednosti merjenja barve	53
Preglednica 14: Spremembe vrednosti ΔL^* , Δa^* , Δb^* in sprememba barve ΔE^* od osnovnega premaza UL.....	54
Preglednica 15: Ocena odpornostnih lastnosti proti tekočinam	55
Preglednica 16: Ocena prožnosti filmov po Petersu	55

KAZALO SLIK

str.

Slika 1: Utekočinjen les	6
Slika 2: Poliuretanska pena iz utekočinjenega lesa (Kemijski inštitut, 2010)	11
Slika 3: Sestavine za utekočinjenje lesa: glicerol, žveplova kislina, topolova frakcija.....	15
Slika 4: Diagram poteka pridobivanja utekočinjenega lesa	23
Slika 5: Filtracija utekočinjenega lesa, zmešanega z dioksanom in vodo	25
Slika 6: Filtracija utekočinjenega lesa	25
Slika 7: Odparevanje dioksana iz utekočinjenega lesa	26
Slika 8: Pufrske raztopine	28
Slika 9: Oprema za pripravo filmov na stekleni podlagi	29
Slika 10: Naprava in pripomočki za ugotavljanje stopnje utrditve.....	31
Slika 11: Tehnica, na kateri smo izvajali merjenja za določanje suhe snovi	32
Slika 12: Hlajenje vzorcev	32
Slika 13: Sušilnik	32
Slika 14: CIE $L^*a^*b^*$ sistem (Golob in Golob, 2001).....	34
Slika 15: Merilec barve	35
Slika 16: Etanol, destilirana voda, kava, aceton	36
Slika 17: Merilna ura in vzorec za merjenje debeline filma	38
Slika 18: Postopek utekočinjenja topolove žagovine.....	41
Slika 19: Prikaz spremjanja trdote premazov iz utekočinjenega lesa v odvisnosti od časa.....	50
Slika 20: Prikaz spremembe trdote filma glede na vlažnost	51
Slika 21: premaz UL, premaz 8, premaz 2, premaz 3	53
Slika 22: Oprijem utekočinjenega lesa na stene bučke.....	57
Slika 23: Testiranje odpornosti proti različnim tekočinam	61

1 UVOD

V današnjem svetu se večina raziskav usmerja k zmanjševanju onesnaževanja okolja, predvsem k izdelovanju materialov iz naravnih in obnovljivih virov (biomasa, tudi les). V zadnjem času je opaziti, da že naraščajo dejavnosti, ki se ukvarjajo z novimi, sodobnimi postopki predelave lesa. Potrebe po lesu se večajo, narašča pa tudi raznolikost njegove uporabnosti in kombinacij z drugimi vrstami materialov (plastika, kovina, sintetična vlakna, ipd.).

Pri predelavi in obdelavi lesa nastajajo številni lesni ostanki v obliki žagovine, krajnikov, očelkov, žamanja, lesnega prahu, skobljancev in lubja. Te ostanke lahko obdelamo, predelamo in uporabimo za različne namene. Lahko jih uporabimo za kurjavo, kar izvajajo v večini slovenskih podjetij, ki proizvajajo plošče, celulozo, papir in razne embalažne dele. Možna je tudi kemična predelava v špirit, viskozo ali v zadnjem času v vedno bolj zanimiv utekočinjen les.

Utekočinjen les je material, ki je predmet intenzivnih raziskav na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete v Ljubljani. V naši raziskavi smo poskusili ugotoviti, do katere stopnje lahko razbarvamo utekočinjen les in kakšne lastnosti ima le-ta po razbarvanju. Utekočinjen les in izdelki iz njega so namreč črne ali temno rjave barve. Pri izdelavi premazov iz utekočinjenega lesa je ta lastnost zelo neugodna, saj potrošniki želijo premaze različnih barv. Če bi utekočinjen les uspeli razbarvati, bi lahko naredili premaze celotne barvne lestvice in tako povečali uporabnost premazov iz utekočinjenega lesa.

2 PREGLED OBJAV

2.1 DEFINICIJA LESA

Botanično je les sekundarni kislem, ki ga kambij v procesu sekundarne rasti (debelitve) proizvaja navznoter, v smeri stržena. Tehnično ga je mogoče definirati kot trdno vlaknasto snov pod skorjo debel in vej dreves ali grmov. Bistvene prednosti lesa kot materiala so njegova obnovljivost, razširjenost, vsestranska uporabnost, visoka trdnost glede na gostoto, relativna enostavnost in čistost pridobivanja, predelave in obdelave. V splošnem je za predelavo lesa značilna relativno majhna poraba energije.

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 opravlja mrtve celice, prevajanje in skladiščenje hrane pa žive celice.

Pri lesu cenimo med drugim njegovo toplino zaradi vzajemnega učinka toplih barv in nizke toplotne prevodnosti. Kljub temu, da se nekatere tradicionalne rabe lesa opuščajo, iznajdljivost in moderne predelovalne in obdelovalne tehnologije širijo spekter njegove uporabe (Čufar, 2006).

2.2 KEMIJSKA SESTAVA LESA

2.2.1 Celuloza

V normalnem zrelem lesu iglavcev in listavcev je delež celuloze precej stalen (42 ± 2 %). Celuloza je homopolisaharid iz β -D-glukopiranoznih enot, povezanih z (1-4)-glukozidnimi vezmi. Od drugih rastlinskih polisaharidov se razlikuje po tem, da sestoji iz zelo dolgih molekulskih verig, vsebuje le en ponavljajoči se heksozni ostanek in je lahko sestavljena iz

kristalov. Zaradi svojih kemičnih in fizikalnih lastnosti, kot tudi supermolekularne zgradbe, predstavlja glavno sestavino rastlinskih celičnih sten in tako tudi lesa. Polimerizacijska stopnja celuloze je v sekundarni steni do 10 000 (pribl. 5 µm) v primarni pa 2000 – 4000. Linearne celulozne molekule možno težijo k tvorbi intra- in intermolekularnih vodikovih vezi, zato se združujejo v mikrofibrile, v kateri se menjavajo kristalinična področja, kjer celulozne molekule potekajo paralelno, z amorfnnimi regijami. Mikrofibrile so debele (1 – 2) nm v primarni in približno 10 nm v sekundarni steni (Čufar, 2006).

2.2.2 Polioze – hemiceluloza

So necelulozni polisaharidi. Za razliko od celuloze jih sestavljajo različne sladkorne enote. Njihove molekularne verige so precej kraje od celuloze in razvezane. Polioze se relativno lahko hidrolizirajo v svoje monomerne komponente (D-glukozo, D-manozo, D-ksilozo, L-arabinozo, L-ramnozo, D-glukuronsko kislino, 4-O-metil-D-glukuronsko kislino in D-galakturonsko kislino). Polimerizacijska stopnja polioz je le 200 (Čufar, 2006).

2.2.3 Lignin

Je mešan polimerizat iz treh osnovnih gradnikov, p-kumarilalkohola, koniferilalkohola in sinapilalkohola. Lignini niso kemične spojine v klasičnem smislu, ker nimajo enotne strukture niti določljive relativne molekulske mase. Potem ko sta se odložili celuloza in hemiceluloze, lignini prepojijo medcelične prostore in prostore v celični steni. Po končani lignifikaciji (olesenitvi), kot tridimenzionalne tvorbe zapolnjujejo prostore med fibrilami celične stene. Lignini so tridimenzionalni polimeri iz fenilpropanskih enot z različno sestavo pri iglavcih in listavcih (Čufar, 2006).

2.2.4 Ekstraktivne snovi

Se nahajajo v stenah in lumnih in predstavljajo zelo širok spekter kemičnih spojin. Najvažnejši so polifenoli, ki vključujejo tanine, antocianine, flavone, katehine, lignane itd. Pogosto se pojavljajo še mašcobe, mašcobne kisline, voski in hlapljivi ogljikovodiki. Njihov delež navadno predstavlja le nekaj odstotkov, vendar je njihov vpliv na lastnosti lesa zelo velik. Prispevajo k značilnemu vonju lesa, povečujejo njegovo odpornost proti glivam in insektom ter lahko vplivajo na gostoto, trdoto in trdnost lesa. Ekstraktivne snovi so lahko dražeče ali škodljive za zdravje ljudi, ki se ukvarjajo z obdelavo in predelavo lesa (Čufar, 2006).

2.3 ČRNI TOPOL (*Populus nigra L.*)

Les topolovine je belkasto siv, rdečkast do rjavkast, delno progast. Branike so izrazite in široke, z ozkim področjem temnejšega kasnega lesa. Zaradi svoje hitre rasti je topol pomembna drevesna vrsta, saj dosežejo drevesa do 30 metrov v višino in premer do 50 cm v štiridesetih letih. Les nima dekorativnega videza in spada med lesove z najnižjo gostoto pri nas. Gostote topolovine se giblje med 370 kg/m^3 – 510 kg/m^3 . Uporablja se za luščen furnir in žagan les, v splošnem mizarstvu, za nevidne deli pohištva, v letalski industriji, za svinčnike, embalažo, vžigalice, za kemično predelavo in še drugod. Dobro se lepi, prav tako pa tudi luži (Čufar, 2006; Pipa, 1993).

Preglednica 1: Kemična sestava lesa topola (*Populus ssp.*) (Wagenführ, 1996)

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

2.4 UTEKOČINJANJE LESA

Okrog 12 % svetovne proizvodnje energije temelji na uporabi biomase. V državah v razvoju je delež energije, pridobljene iz biomase 35 %, v nekaterih državah pa celo 90 %. Biomasa kot vir energije ima dve odlični karakteristiki. Prva je njegova obnovljivost, druga pa vezava ogljikovega dioksida iz atmosfere s fotosintezo. Lesna biomasa se uporablja že tisoče let, v obliki masivnega lesa in oglja. Skoraj nemogoče pa je uporabiti masivni les in oglje kot alternativno gorivo za komercialne stroje in industrijske procese, kjer zdaj prevladujejo fosilna goriva – derivati nafte. Zato bi bilo nujno razviti tehnologijo, ki bi biomaso pretvarjala v tekoče gorivo. Na Finskem je leta 2002 začela obratovati prva tovarna, ki proizvaja kurilno olje iz lesa. Tovarna proizvede 300 l goriva v eni uri (Koprivar, 2007).

Lesno biomaso je možno pretvoriti z različnimi tehnološkimi procesi v različne oblike goriv, odvisno od karakteristik vhodnega materiala in oblike goriva, ki jo želimo pridobiti (plini, tekoča in trdna goriva). Možno jo je spremeniti tudi v obliko, ki je primerna za pripravo polimerov. Najpomembnejša postopka pretvorb biomase sta biokemična in toplotno kemična pretvorba (ob uporabi kemikalij, temperature ter tlaka), kamor spada tudi utekočinjanje lesa (Budija in sod., 2009).

2.5 UTEKOČINJEN LES

Les, ki je kompleksen trden material, sestavljen v glavnem iz polimernih molekul celuloze, hemiceluloz in lignina, z utekočinjanjem razgradimo na bolj enostavne, manjše gradnike. Produkt reakcije je gosta temna tekočina, ki ji pravimo utekočinjen les. Le-ta je zmes razgradnih produktov lignina, celuloze, polioz, ekstraktivov, kakor tudi mešanica teh produktov s kombinacijami le-teh (Kunaver, 2009).

Utekočinjen les (sliki 1) je produkt reakcije lesa (lesnih polimerov) z večfunkcionalnim alkoholom ob prisotnosti kisline. Kemijska sestava utekočinjenega lesa ni znana. Tako si lahko le predstavljamo kompleksnost strukture utekočinjenega lesa ter posledično težavnost

sintez produktov iz utekočinjenega lesa, za katerega še vedno ne vemo, kaj natančno sploh je. Pomembno je, da utekočinjen les vsebuje reaktivne hidroksilne (-OH) skupine, ki so sposobne reakcij. Zato lahko te reaktivne skupine izkoriščamo kot primerna reakcijska mesta za izdelavo polimerov (Budija in sod., 2009).

Kunaver (2009) navaja, da je utekočinjen les razgrajen les, ki lahko nastane tudi z reakcijo z glicerolom. Pri tem je treba omeniti, da je v utekočinjenem lesu delež lesa do 50 %, preostalo je reagent.



Slika 1: Utekočinjen les

2.6 UTEKOČINJENJE LESA

Postopek je precej enostaven, saj je potrebno predvsem segrevanje in mešanje, da reakcija steče. Proses utekočinjenja poteka pri temperaturi od 160 °C – 180 °C. Uporabiti je potrebno zmleti les, kot reagente pa uporabimo glikole, kot so glicerol in drugi večfunkcionalni alkoholi, ob prisotnosti kisline, ki služi kot katalizator. Po eni do dveh urah poteka reakcije dobimo utekočinjen les (Kunaver, 2009).

V literaturi so navedeni podatki o mehanizmu utekočinjenja čiste celuloze kot modelne substance, vendar pa ne najdemo podatkov o možnih mehanizmih utekočinjenja ostalih osnovnih gradnikov lesa (lignin, polioze) (Budija in sod., 2009). Lesne odpadke in odpadke v katerih je osnovni material celuloza, utekočinjamо z uporabo glikolov, fenola in

anorganskih kislin z izkoristkom že več kot 95 %. Postopek utekočinjenja je slabo poznan in le nekaj delnih razlag je bilo objavljenih o utekočinjenju celuloze, hemiceluloze in lignina. Pri utekočinjanju polisaharidov, kot glavne sestavine lesa, se ob prisotnosti fenola ali polihidroksi alkoholov najprej prekine β -1,4 glukozidna vez. Nastanejo oligomeri s prostimi hidroksilnimi skupinami. Pri razgradnji celuloze so to mesta 2, 3, 4 in 6 na glukozidnem obroču. Produkti v nadaljevanju razpadajo v levulinsko kislino. Celotni mehanizem so pojasnili s čistimi substancami kot so celuloza, celobioze in škrob (Tišler, 2002, cit. po Lin, 1994).

2.6.1 Utekočinjenje s polihidroksi alkoholi

Na splošno so postopki utekočinjenja lesa s polioli enostavni. Njihova izvedba ni zahtevna, saj ne potrebujemo visokih tlakov niti zelo visokih temperatur, kar delo bistveno olajša (Tišler, 2002). Ena od metod utekočinjenja lesa s polihidroksi alkoholi, ki je opisana v literaturi (Kurimoto in sod., 1996) je ta, da lesne sekance ali lesno moko utekočinimo pri 150 °C v 15 minutah. Kot reagent za utekočinjenje uporabimo polietilen glikol s povprečno molsko maso 400 g/mol in glicerol. Kot katalizator je uporabljena žveplova kislina. Pogoje utekočinjenja so različni raziskovalci (Tišler, 2002) spremenili tako, da poročajo o utekočinjenju lesa pri 250 °C in v časovnem intervalu od 15 do 180 minut z uporabo polihidroksi alkoholov, kot sta 1,6-heksandiol in 1,4-butandiol, ter glicerola kot tudi s hidroksi etri, kot so npr. dietilen glikol, trieten glikol in polieten glikol.

Utekočinjenje poteka pri normalnem tlaku z uporabo organskih topil in kislinskih katalizatorjev. V ta namen so preizkusili že fenolsulfonsko kislino, H₂SO₄, H₃PO₄, HCl in oksalno kislino.

Ko so ugotavljali izkoristek, so spoznali, da je na ta način mogoče utekočiniti do 70 % vhodne surovine. Utekočinjenje pretvarja komponente lesa v reaktivne molekule, in sicer zaradi razgradnje in reakcij s polioli.

Negativni pojav so ponovne kondenzacije že razgrajenih komponent lesa, ki potekajo ob uporabi katalizatorja. Zaradi tega je težko dobiti tekočino z visoko vsebnostjo utekočinjenega lesa (Shirashi in Yoshioka, 1998).

2.6.2 Utekočinjenje s fenoli

Uspešno poteka v alkalnem mediju. NaOH je v primerjavi s številnimi anorganskimi solmi, ki so jih tudi preizkusili, najboljši katalizator. Nekateri avtorji trdijo, da je ta način utekočinjenja ugodnejši, ker uporabljene kemikalije ne vplivajo v tolikšni meri, kot v nekaterih drugih primerih, na onesnaževanje okolja in ne povzročajo korozije na kovinskih delih naprav. Poleg lesa je s fenoli mogoče utekočinjati tudi celulozo, bombaž in juto (Alma in sod., 1998).

Pri utekočinjanju s fenoli, ki so poleg polialkoholov največkrat uporabljeno reaktivno topilo, so preučevali mehanizme utekočinjenja modela lignina. Z metodami kot so GC-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹H-¹H COSY (CORrelated SpectroscopY), HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Coherence) in HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) so v utekočinjenih zmeseh ugotovili več kot 30 različnih spojin (Budija in sod., 2009).

2.6.3 Mehanizmi utekočinjenja

Mehanizem utekočinjenja lesa in sorodnih spojin, kot je bilo že omenjeno v nekaterih prejšnjih poglavijih, še vedno ni popolnoma pojasnjen, čeprav so dokazane nekatere hipoteze:

- Utekočinjanje polisaharidov, ki so glavnina lesne mase, poteka z alkoholi oziroma s fenolom ob uporabi H_2SO_4 z alkoholizo ali fenolizo glukozidne vezi.
- Ob uporabi alkoholov se anomerne hidroksilne skupine reducirajočih končnih skupin ali tiste iz proste glukoze protonirajo in alkoholizirajo tako, da nastane isti glukozid kot pri alkoholizi, ki je bila omejena predhodno.

- Hitrost utekočinjenja polisaharidov je odvisna od lastnosti topila. Utekočinjanje amorfnega polisaharida, kot je škrob, je zelo hitro, medtem ko je utekočinjanje kristalinične celuloze dosti počasnejše.
- Pri utekočinjanju polisaharidov z alkoholi ali fenoli najprej nastanejo ustrezni glukozidi.
- Reakcija med polisaharidi in fenoli jo bolj zapletena kot reakcija med polisaharidi in alkoholi. Vzrok je v lastnostih fenola. Ob njegovi uporabi nastanejo substance z višjo molsko maso, kar podaljšuje reakcijske čase.
- Mehanizem utekočinjenja lignina s fenolom so preučevali s kislinskimi katalizatorji kot tudi brez njih. Izbrali so modelno substanco, in sicer gvajacil-glicerol-gvajacil eter (GG). Ugotovili so, da GG pri povišani temperaturi brez katalizatorja homolitsko razpade v različne radikale.
- Ocenita kislina močno pospeši homolizo. Če jo dodamo modelni substanci GG, reakcija poteče že pri $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; reakcijski produkti so podobni tistim, ki jih dobimo pri visoki temperaturi brez katalizatorja. Če kot katalizator uporabimo H_2SO_4 , potečejo razgradne reakcije in kondenzacijske reakcije razgradnih produktov z dodatnim fenolom (Tišler, 2002).

2.6.4 Začetki utekočinjenja lesa

Z utekočinjenjem lesa so se začeli znanstveniki intenzivneje ukvarjati okoli leta 1980. Japonci so se prvi lotili raziskav o utekočinjenem lesu, kasneje pa so se jim pridružili še ostali raziskovalci po svetu. Pri nas so začeli s prvimi raziskavami na Biotehniški fakulteti v Ljubljani, na Oddelku za lesarstvo, kjer je področje utekočinjanja lesa uvedla prof. Vesna Tišler. Od leta 2002 se je začelo intenzivno raziskovanje tudi na Kemijskem inštitutu, v Laboratoriju za polimerno kemijo in tehnologijo. Tako je bilo do sedaj napisanih že kar nekaj raziskav, podeljeni so bili tudi širje slovenski patenti (Kunaver, 2009).

2.6.5 Primerjava utekočinjenega lesa z ostalimi materiali

Utekočinjen les lahko primerjamo z izdelki naše kemične industrije. V teh podjetjih izdelujejo poliestrske smole, ki se uporabljajo za poliuretanske pene, poliuretanske filme, kompozite, lepila, itd. Vsekakor lahko nadomestimo del surovin, ki jih sicer pridobivamo iz surove nafte. Splošna definicija je torej: utekočinjen les je nadomestilo za surovine iz nafte (Kunaver, 2009).

2.6.6 Uporaba utekočinjenega lesa

Ta surovina je izjemno uporabna na mnogih področjih. Ocenjujejo, da so naši postopki inovativni in okolju prijazni predvsem zato, ker ne uporabljamo za utekočinjenje samo lesa, ki je obnovljiv vir in ga je pri nas v izobilju, ampak tudi glicerol, ki je stranski produkt pri proizvodnji biodizla. Končni rezultat je utekočinjen les kar iz 97 % obnovljivih virov, to pa je glede na današnje usmeritve politike, da moramo v Sloveniji bolje izkoriščati obnovljive vire energije, velik dosežek (Kunaver, 2009).

2.6.6.1 Epoksidne smole

Utekočinjen les lahko uporabljamo za izdelavo epoksidnih smol tako, da ga kombiniramo z različnimi bisfenoli in ostalimi komponentami (Budija in sod., 2009). Preučili so pogoje utrjevanja in lastnosti dobljenih produktov. Za preučevanje so kot epoksidne komponente izbrali tetraeten glikol diglicidil eter (TEGDGE), dieten glikol diglicidil eter (DEGDGE) in eten glikol diglicidil eter (EGDGE) kot tudi diglicidil eter bisfenola A (DGEBA). Utrjevalec je bil trieten tetramin (TETA). Pod pogoji, ki so jih spremljali, so dobili smole, za katere so ugotovili, da se njihove lastnosti izboljšujejo s povišanjem deleža utekočinjenega lesa (Kobayashi in sod., 2000).

2.6.6.2 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 nezreagirenega fenola. Obnašanje teh smol je v tekočem stanju podobno obnašanju komercialne novolak smole. Mehanske lastnosti utrjenih fenol formaldehidnih smol iz utekočinjenega lesa celo prekašajo lastnosti komercialnih smol. Lastnosti smol se zelo spremenijo odvisno od razmerja med fenolom in vodno raztopino NaOH. Če vsebujejo več fenola, imajo nižjo molsko maso in tališče, vendar boljše mehanske lastnosti (Tišler, 2002).

2.6.6.3 Poliuretanske pene

Iz utekočinjenega lesa lahko naredimo trdne poliuretanske pene, ki so uporabne kot izolacijski material (dobre izolativne lastnosti). Lahko jih uporabimo v hortikulturi kot podlago za rastline. Lahko naredimo tudi elastično peno, ki vpije vodo in take, ki ne vpije vode (Kunaver, 2009).



Slika 2: Poliuretanska pena iz utekočinjenega lesa (Kemijski inštitut, 2010)

2.6.6.4 Lepila

Utekočinjen les je izjemno uporaben kot dodatek k lepilu. Utekočinjen les lahko v kombinaciji z melaminskimi smolami uporabimo kot lepilo v proizvodnji ivernih plošč, vezanih plošč, opažnih plošč in drugih izdelkov lesne industrije, kjer uporabljam tehnologijo lepljenja pri povišani temperaturi. Utekočinjen les v določenem razmerju zmešamo s

standardnim lepilom, in to se potem uporablja kot mešanica za lepljenje. Prednost teh lepil je nizka vsebnost formaldehida v izdelkih, koncentracije so za 50 % nižje od tistih, ki jih predpisujejo evropski standardi, lepimo lahko pri nižji temperaturi, kar pomeni velik prihranek pri energiji, najbolj pomembno pa je to, da je lepilo sestavljeno do 50 % iz obnovljivih virov, ki so lahko tudi lesni odpadki iste industrije, ki to lepilo uporablja. (Kunaver, 2009).

2.6.6.5 Poliuretanski in poliestrski premazi

Za izdelavo poliuretanskih premazov izvedemo reakcijo utekočinjenega lesa z različnimi izocianati, ki imajo zelo reaktivne –NCO skupine. V primeru izdelave poliestrov utekočinjen les kombiniramo z dibaznimi kislinami ali njihovimi anhidridi (Budija in sod., 2009).

2.6.6.6 Gorivo

Utekočinjen les lahko uporabljamo tudi kot gorivo. Rjavi premog ima kurilno vrednost približno 15 MJ/kg, utekočinjen les pa čez 22 MJ/kg. Uporabljamo ga lahko kot mazut. Transport in doziranje tekočine v kurišče sta lažja kot na primer pri žagovini. V nadalnjih raziskavah pričakujejo, da bodo lahko utekočinjen les hidrogenirali. S hidrogeniranjem se bo kalorična vrednost utekočinjenega lesa dvignila do kalorične vrednosti lahkega kurilnega olja, to je 42 MJ/kg. To pa je že visoko kalorično gorivo (Kunaver, 2009).

3 MATERIAL IN METODE

Za izdelavo utekočinjenega lesa smo uporabili glicerol, žveplovo(VI) kislino in žagovino topolovine. Med segrevanjem in mešanjem je potekla termokemična reakcija, pri kateri smo dobili utekočinjen les. V prvi fazi raziskav smo žeeli doseči čim boljši izkoristek utekočinjenja, da ne bi bilo kasneje v premazih iz utekočinjenega lesa trdnih nezreagiranih delcev. Čisti utekočinjen les je zelo kisel. Najprej smo ga poskusili razbarvati v kislem območju, ker pa to ni bilo mogoče, smo pH utekočinjenega lesa dvignili v bazično območje in ponovili poskuse razbarvanja. Za uravnavanje vrednosti pH smo uporabili raztopini amoniaka in natrijevega hidroksida, za razbarvanje pa 30 % vodno raztopino vodikovega peroksida. Premaze iz razbarvanega utekočinjenega lesa smo utrjevali pri povišani temperaturi in nato določili njihove lastnosti.

3.1 MATERIALI

3.1.1 Les topolovine

Uporabili smo les topolovine (*Populus nigra* L.). Zelo je primeren za masovno proizvodnjo, saj je značilen po svoji hitri rasti. Ker je mehak in ima zelo nizko gostoto med 370 kg/m^3 – 510 kg/m^3 , pa ni ustrezен za uporabo v mizarstvu. Primeren je predvsem za izdelovanje embalaže.

3.1.2 Žveplova(VI) kislina (H_2SO_4)

Žveplova kislina je brezbarvna, oljnata tekočina brez vonja in z gostoto $1,84 \text{ g/m}^3$ pri 20°C . Vrelišče ima pri temperaturi 338°C , tališče pri temperaturi $10,4^\circ\text{C}$. Je zelo higroskopna, odteguje vodo lesu, tekstuлу, papirju, sladkorju, ki zato pooglenijo, močno razjeda tudi kožo. Pri redčenju z vodo se meša v vseh razmerjih, ter se pri tem močno segreje. Sodi med najpomembnejše kemijske spojine, saj je zelo močna kislina. Uporabljamo jo za izdelovanje

umetnih mas, gnojil, eksplozivov, pralnih sredstev, nekaterih barvil, zdravil in še drugod (Leksikon kemija, 1976).

Kot katalizator reakcije utekočinjenja lesa smo uporabili od 95 % do 97 % raztopino žveplove kisline. Za pripravo zmesi smo uporabili 3 % delež žveplove kisline glede na maso alkohola oziroma 13,5 g žveplove kisline proizvajalca SIGMA-ALDRICH na 450 g glicerola. Pri zmesi z glicerolom, brez prisotnosti lesa, pa smo uporabili 9 g žveplove kisline na 300 g glicerola.

3.1.3 Glicerol

Glicerol je kemijska spojina z formulo $C_3H_8O_3$. Drugo ime zanj je glicerin. Uporabljam ga v kozmetični industriji pri pripravah krem in mil, saj veže vodo, zato take izdelke označujemo kot hidratantne. V kemični industriji je glicerol med drugim surovina za pripravo razstreliv. Glicerol ima gostoto 1,26 g/ml in je torej težji od vode. Pri sobni temperaturi je precej viskozna brezbarvna tekočina. Je sladkast in so ga v nekaterih primerih v preteklosti dodajali vinu, da bi dobilo »boljši« okus, kar seveda ni dovoljeno. Glicerol, na katerega se vežeta dve molekuli maščobnih kislin, je osnova spojin, ki so sestavine bioloških membran, triglyceridi (glicerol z vezanimi tremi molekulami maščobnih kislin) pa so olja in masti. Glicerol se uporablja tudi pri izdelavi milnice za milne mehurčke. Njegovo vrelišče je pri 290 °C, tališče pa pri 18,2 °C (Glicerol, 2010).



Slika 3: Sestavine za utekočinjenje lesa: glicerol, žveplova kislina, topolova frakcija

3.1.4 Vodikov peroksid (H_2O_2)

Vodikov peroksid je v prodaji v obliki 30 % vodne raztopine. Uporabljam ga za proizvodnjo detergentov, kot belilno sredstvo za beljenje papirja, slame, volne, bombaža, usnja, krzna, maščob, olja, v medicini za razkužilo in v kozmetiki. Prednost vodikovega peroksidu pred drugimi belilnimi sredstvi je, da po oksidaciji preostane voda, ne pa kakšna moteča kemikalija.

Fizikalne lastnosti: vrelišče 152,1 °C, tališče - 0,89 °C, gostota 1,45 g/cm³ (20 °C). Čisti (100 %) vodikov peroksid ima modrikasto barvo.

Kemijske lastnosti: vodikov peroksid je neobstojna snov. Čisti vodikov peroksid lahko eksplozivno razpade, razpada pa tudi v vodnih raztopinah. Pri razpadu nastane kisik:



Zaradi razpada na kisik in vodo je vodikov peroksid močan oksidant v kislih in bazičnih raztopinah; reakcijska hitrost je večja v bazičnih raztopinah (Brenčič in Lazarini, 1992).

3.1.5 Amoniak (NH_3)

Amoniak je kemična spojina dušika in vodika s kemijsko formulo NH_3 . Pri standardni temperaturi in tlaku je amoniak plin. Je toksičen in koroziven do nekaterih materialov in ima značilen oster vonj.

Amoniak se v glavnem uporablja pri proizvodnji gnojil, eksplozivov in polimerov. Je tudi sestavina nekaterih gospodinjskih čistil za stekla. Amoniak se v majhnih količinah nahaja tudi v ozračju, nastane pa s trohnenjem dušikovih rastlinskih in živalskih ostankov. Amoniak in amonijeve soli se v majhnih količinah nahajajo tudi v deževnici, amonijev klorid in amonijev sulfat pa v vulkanskih območjih. Amonijeve soli se nahajajo porazdeljene v rodni prsti in morski vodi.

Amoniak ima vrelišče pri $-33,34\text{ }^\circ\text{C}$, tališče pa pri $-77,73\text{ }^\circ\text{C}$. Njegova molska masa znaša 17,031 g/mol. Amoniak je v široki uporabi, kljub temu da je jedek in nevaren (Amoniak, 2010).

3.1.6 Natrijev hidroksid (NaOH)

Natrijev hidroksid je izredno močna baza. Nastane pri reakciji natrija z vodo:



Uporablja se v mnogih čistilih, saj je dovolj močan, da razvre mnogo umazanje. Uporablja se tudi pri izdelavi trdnega mila, kjer so natrijevi ioni nujno potrebni (Natrijev hidroksid, 2010).

3.1.7 Destilirana voda

Destilirana voda je voda brez ionov, elementov v sledovih in nečistoč, ki so prisotne v vodovodni vodi. V farmaciji, medicini, biologiji in kemiji se pogosto uporablja kot topilo. Pridobivajo jo iz vodovodne vode s postopkom destilacije; voda se najprej upari, nato pa zopet utekočini. Destilirana voda lahko vsebuje manjše količine lahko hlapnih nečistoč. Destilirana voda ima vrelišče pri 100 °C, tališče pa pri 0 °C (Destilirana voda, 2010).

3.1.8 Dioksan

1,4-dioksan je brezbarvna spojina s kemijsko formulo C₄H₈O₂. Uporablja se v mnogih proizvodih za osebno higieno. Molekulska maso znaša 88,11 g/mol gostota pa 1,033 g/cm³. Taliti se začne pri 11,8 °C, vrelišče pa je pri 101,1 °C. Dobro se meša z vodo pri temperaturi 25 °C in tlaku 100 kPa (1,4-Dioksan, 2010).

3.1.9 Aceton

Aceton (tudi propanon, dimetil keton, 2-propanon in propan-2-on) je najpreprostejši keton s kemijsko formulo CH₃(CO)CH₃. Aceton je brezbarvna, hlapna in vnetljiva tekočina. Meša se z vodo in skoraj z vsemi organskimi topili, zato je pomembno laboratorijsko in industrijsko topilo. Letna svetovna proizvodnja acetona je več kot tri milijone ton, od katerih se večina porabi v industriji polimerov, barvnih premazov in nekaterih razstreliv. V vsakdanji rabi se največ acetona porabi za odstranjevanje laka za nohte. V naravi se nahaja v majhnih količinah v praženi kavi in lanu.

Aceton ima vrelišče pri 56,53 °C, tališče pa pri – 94,9 °C. Njegova molska masa znaša 58,08 g/mol, gostota pa 0,79 g/cm³ pri 20 °C. Uporabljali smo ga po standardni metodi SIST EN 12720 za določevanje odpornostnih lastnosti utrjenih filmov (Aceton, 2010).

3.1.10 Etanol

Etanol (tudi etilni alkohol) je alkohol, katerega je C_2H_5OH . Etanol je pri sobni temperaturi brezbarvna kapljevina, večini prijetnega vonja. Pogosto ga imenujemo kar *alkohol*, ker se z njim najpogosteje srečujemo. Vsebujejo ga alkoholne pijače. V večjih količinah in koncentracijah je strupen. Uživanje etanola pri ljudeh povzroča kratkotrajne, včasih ugodne psihofizične odzive in zasvojenost. Etanol je uporaben kot razkužilo, topilo in kot gorivo. Ker je užitni alkohol visoko obdavčen, je tehničnemu etanolu primešana snov neprijetnega vonja. Tak etanol imenujemo denaturiran alkohol ozioroma *denaturiran špirit*.

Etanol v naravi proizvajajo glive kvasovke iz sladkorja z alkoholnim vrenjem, pridobivamo pa ga tudi v petrokemiji, iz naftnih derivatov, zlasti z oksidacijo etilena. Kvasovke pri večji koncentraciji etanola odmrejo, zato je neposredno z vrenjem možno doseči do največ 25 % delež etanola (prostorninski delež). Večjo koncentracijo dobimo z destilacijo, pri pijačah je to kuhanje žganja.

Etanol ima vrelišče pri 78 °C, tališče pa pri – 114 °C. Njegova molska masa znaša 46,07 g/mol, gostota pa 0,79 g/cm³ pri 20 °C (Etanol, 2010). Uporabljali smo 43 % etanol za določevanje odpornostnih lastnosti utrjenih filmov po standardni metodi SIST EN 12720.

3.1.11 Sestave zmesi utekočinjenega lesa za premaze

Iz utekočinjenega lesa smo pripravili 14 različnih sestav, ki smo jih uporabili in preskusili kot premaze.

Premaz UL - Utekočinjen les

Za osnovni premaz smo uporabili utekočinjen les brez dodatkov, ki ima pri temperaturi 22,6 °C vrednost pH 0,53. Vse karakteristike, ki smo jih določali za pripravljene premazne zmesi, smo primerjali z lastnostmi osnovnega premaza.

Premaz 1

Zmes za premaz 1 je vsebovala 20 g premaza UL, ki smo mu dodali 10 g vodne raztopine amoniaka (28 % – 30 %) in tako vrednost pH dvignili na 9,14 (26,1 °C). Sledilo je še razbarvanje premaza s 30 % vodno raztopino H₂O₂. Zmesi 1 smo dodali 9 g vodne raztopine H₂O₂ in po reakciji dobili vrednost pH 4,51 (23,8 °C). Ker se zmes ni razbarvala, je v nadalnjih preizkusih nismo uporabljali.

Premaz 2

Zmes za premaz 2 je vsebovala 20 g premaza UL, ki smo mu dodali 9 g 28 % – 30% vodne raztopine amoniaka in s tem dvignili vrednost pH na 8,51 (22,6 °C). Sledilo je še razbarvanje premaza z dodatkom 30 % vodne raztopine H₂O₂. Premazu 2 smo dodali 12 g raztopine H₂O₂. Po reakciji s peroksidom je vrednost pH znašala 3,65 (22,3 °C).

Premaz 3

Zmes za premaz 3 je vsebovala 20 g premaza UL, ki smo mu dodali 7 g NH₄OH in s tem dvignili vrednost pH na 7,78 (25,7 °C). Zaredi boljšega učinka razbarvanje v bolj bazičnem območju smo zmesi dodali še 3 g NaOH in s tem dvignili vrednost pH na 12,36 (22,5°C). Sledilo je še razbarvanje premaza z dodatkom 30 % vodne raztopine H₂O₂. Premazu 3 smo dodali 32 g raztopine H₂O₂. Po reakciji s peroksidom je vrednost pH znašala 8,49 (20,8 °C).

Premaz 4

Zmes za premaz 4 je vsebovala 20 g premaza UL, ki smo mu dodali 6 g NH₄OH in s tem dvignili vrednost pH na 5,5 (26,1 °C). Zaredi boljšega učinka razbarvanje v bolj bazičnem območju smo zmesi dodali še 7 g NH₄OH in s tem dvignili vrednost pH na 9,19 (23,8°C). Sledilo je še razbarvanje premaza z dodatkom 30 % vodne raztopine H₂O₂. Premazu 4 smo dodali 33,5 g raztopine H₂O₂. Po reakciji s peroksidom je vrednost pH znašala 4,34 (19,9 °C).

Premaz 5

Zmes za premaz 5 je vsebovala 20 g premaza UL, ki smo mu dodali 5 g NH₄OH in s tem dvignili vrednost pH na 2,77 (22,3 °C). Zaredi boljšega učinka razbarvanje v bolj bazičnem območju smo zmesi dodali še 8 g NH₄OH in s tem dvignili vrednost pH na 9,30 (21,7°C). Sledilo je še razbarvanje premaza z dodatkom 30 % vodne raztopine H₂O₂. Premazu 5 smo dodali 10 g raztopine H₂O₂. Po reakciji s peroksidom je vrednost pH znašala 4,88 (24,6 °C).

Premaz 6

Zmes za premaz 6 je vsebovala 20 g premaza UL, ki smo mu dodali 4 g NH₄OH in s tem dvignili vrednost pH na 4,55 (22,2 °C). Zaredi boljšega učinka razbarvanje v bolj bazičnem območju smo zmesi dodali še 6,5 g NH₄OH in s tem dvignili vrednost pH na 8,98 (22,8 °C). Sledilo je še razbarvanje premaza z dodatkom 30 % vodne raztopine H₂O₂. Premazu 6 smo dodali 15 g raztopine H₂O₂. Po reakciji s peroksidom je vrednost pH znašala 4,31 (21,7 °C).

Premaz 7

Zmes za premaz 7 je vsebovala 20 g premaza UL, ki smo mu dodali 14 g NH₄OH in s tem dvignili vrednost pH na 9,46 (22,3 °C). Sledilo je še razbarvanje premaza z dodatkom 30 % vodne raztopine H₂O₂. Premazu 12 smo dodali 15 g raztopine H₂O₂. Po reakciji s peroksidom je vrednost pH znašala 4,93 (21,5 °C).

Premaz 8

Zmes za premaz 8 je vsebovala 90 g premaza UL, ki smo mu dodali 95 g NaOH in s tem dvignili vrednost pH na 11,81 (23,8 °C) Sledilo je še razbarvanje premaza z dodatkom 30 % vodne raztopine H₂O₂. Premazu 13 smo dodali 311 g raztopine H₂O₂. Po reakciji s peroksidom je vrednost pH znašala 10,43 (24,4 °C). Premazu smo morali pred nadaljevanjem znižati vrednost pH na okoli 4,8, da je dobil podobno vrednost pH kot ostali premazi. Tako smo mu dodali 5 g žveplove kisline in dobili pH 4.9 (23.1 °C).

Premaz 9

Zmes za premaz 9 je bila prva zmes z glicerolom in žveplovo kislino po reakciji, ki ni popolnoma uspela, a smo vseeno izmerili vrednost pH (0 pri temperaturi 23,2 °C). Premazu 9 (50 g) smo dodali 10 g NaOH in tako dvignili vrednost pH na 11,84 (23,8 °C). Sledilo je še razbarvanje premaza s H₂O₂. Premazu 9 smo dodali 5 g vodne raztopine H₂O₂ in tako dobili pH 12,86 (24,4 °C). Premazu smo morali pred nadaljevanjem zmanjšati pH vrednost na okoli 4,8, da je imel podobno pH vrednost kot ostali premazi. Tako smo mu dodali 3 g žveplove kisline in dobili pH 4,8 (22,6 °C).

Premaz 10

Premaz 10 je bila zmes, ki je nastala v reakciji pri drugem poskusu utekočinjenja glicerola in žveplove kisline. Premaz je imel vrednost pH 0 (24,7 °C).

Premaz 11

Zmes za premaz 11 je vsebovala 15 g premaza 10, ki smo mu dodali 35 g NaOH in s tem povečali osnovno vrednost pH na 11,29 (23,8 °C). Sledilo je še razbarvanje premaza 11 s 30 % vodne raztopine H₂O₂. Premazu 11 smo dodali 50 g H₂O₂ in tako dobili pH 4,31 (24,1 °C).

Premaz 12

Premaz 12 je bil akril email Tesarol. Premaz ima pH vrednost 6,7 (23,3 °C).

Premaz 13

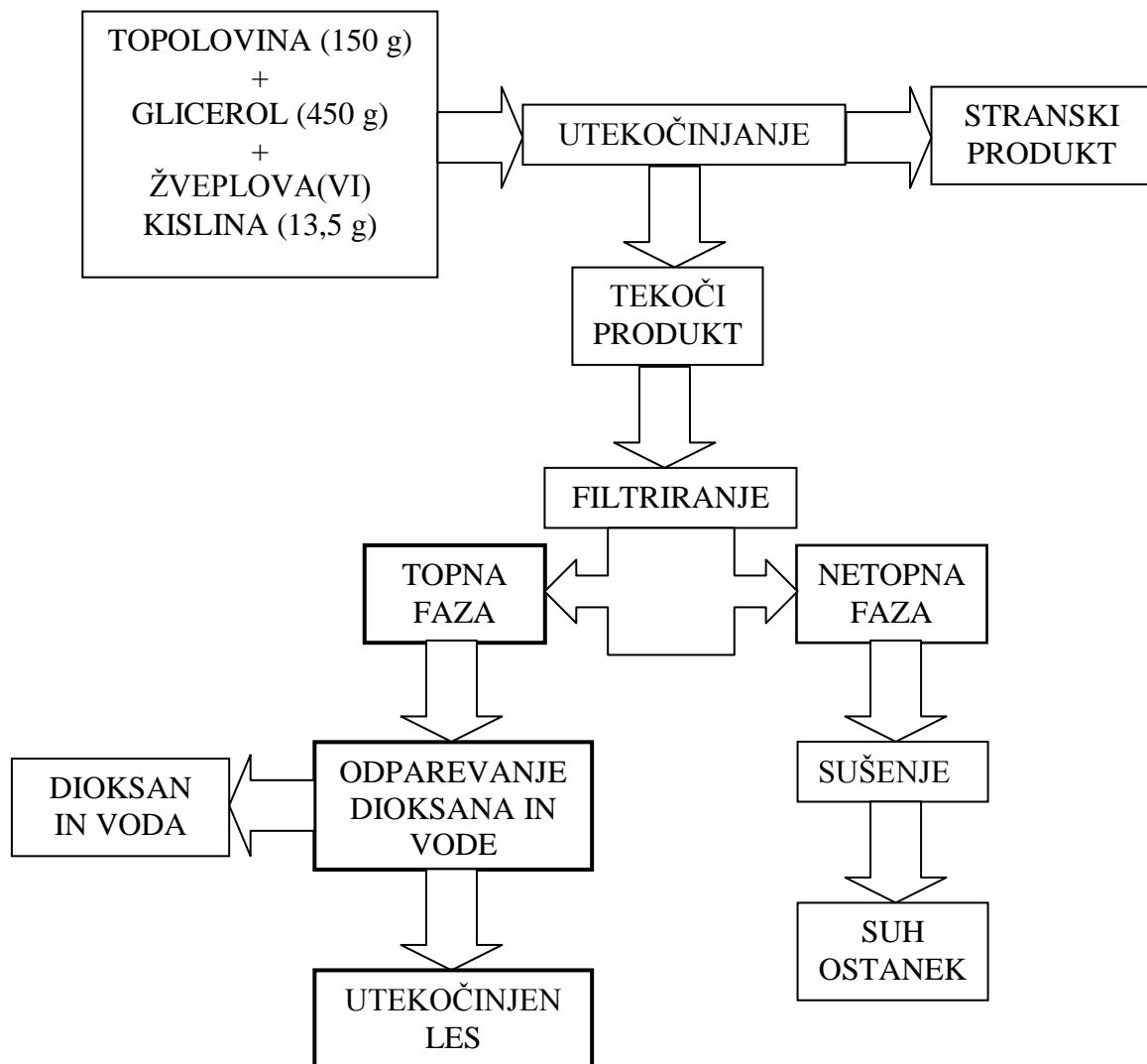
Zmes za premaz 13 je bil utekočinjen les brez dodatkov pri drugem utekočinjanju. Premaz ima vrednost pH 0,53 pri temperaturi 22,6 °C. Ta premaz nam je bil namenjen primerjavi z premazom UL.

3.2 METODE

3.2.1 Utekočinjanje lesa

Topolovino frakcije 0,237 mm smo utekočinjali v 1000 ml reaktorski posodi, v katero smo natehtali ustrezeno količino reaktantov. Razmerje mas reaktantov je bilo optimizirano v prejšnjih raziskavah (Budija in sod., 2009) in smo ga prilagodili našim potrebam: 150 gramov lesa, 450 gramov glicerola, ter 3 % delež katalizatorja – žveplove kisline. Reaktorsko posodo z zmesjo smo segrevali pri temperaturi 180 °C v oljni kopeli (IKA, HB4 Basic) s silikonskim oljem. Reakcijsko zmes smo mešali z mešalom (IKA RW20) Digital (280 vrtlajev/minuto). Od začetka segrevanja v oljni kopeli pa vse do konca reakcije smo potrebovali 90 minut.

Med termokemično reakcijo je bil zaradi izhlapevanja hlapnih komponent nad reaktorsko posodo nameščen hladilnik, ki je kondenziral odparele substance (približno 10 % – 20 %).



Slika 4: Diagram poteka pridobivanja utekočinjenega lesa

3.2.2 Priprava zmesi glicerola in žveplove kisline

Zmes smo pripravili po isti metodi kot utekočinjen les, le brez dodatka topolovine. Nekoliko smo zmanjšali razmerje med reagentom in katalizatorjem, saj smo v reakcijsko posodo natehtali 300 g glicerola in 9 g žveplove kisline. Vsi ostali pogoji izvedbe reakcije pa so bili isti kot pri utekočinjenju lesa.

3.2.3 Filtracija

Filtracijo utekočinjenega lesa (sliki 5 in 6) smo izvajali v digestoriju s pomočjo vakuumskih črpalke (Vacuubrand PC 3003 vario). Filtracija je potekala pri tlaku 25 mbar. V lij smo vstavili filtrni papir (Sartorius stedim; 388 črni). Utekočinjen les smo redčili z zmesjo dioksana in destilirane vode v razmerju 2 : 5 in s tem pripomogli k hitrejši filtraciji. Dobljena tekoča trikomponentna mešanica je bila gosta in je vsebovala veliko trdih delcev, zato se je filtrni papir hitro mašil in smo ga morali večkrat zamenjati.

Pri filtraciji smo porabili 45 filtrnih papirjev, na katerih se je nabral nezreagirani material. Vse uporabljene filtrirne papirje smo dali v sušilnik ogret na 103 °C za 24 ur, da smo jih posušili, ter nato stehtali njihovo absolutno maso. Nato smo s tehtanjem in izračunom določili maso nezreagiranega materiala (trdni preostanek), ki je ostal na filtrirnih papirjih. Tako smo pridobili vse podatke za izračun izkoristka utekočinjenja.

Izkoristek smo izračunali po naslednji enačbi:

$$DUL = \left(1 - \left(\frac{W_1 - W_2}{W_3} \right) \right) \times 100\% \quad \dots (3)$$

W_1 Masa suhega ostanka s filtrirnim papirjem, po reakciji (g)

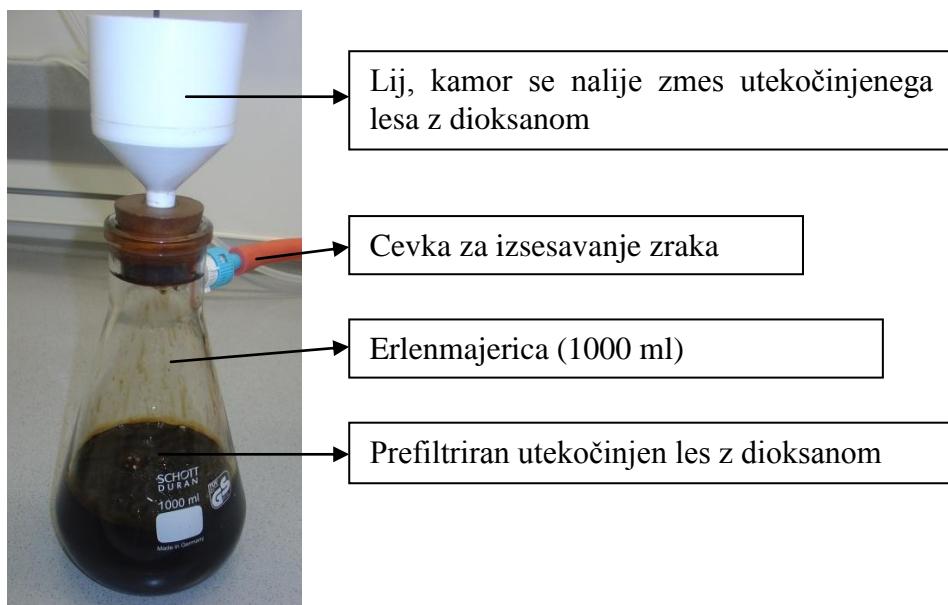
W_2 Masa suhega filtrirnega papirja (g)

W_3 Masa lesa (g)

DUL Delež utekočinjenega lesa (%)



Slika 5: Filtracija utekočinjenega lesa, zmešanega z dioksanom in vodo

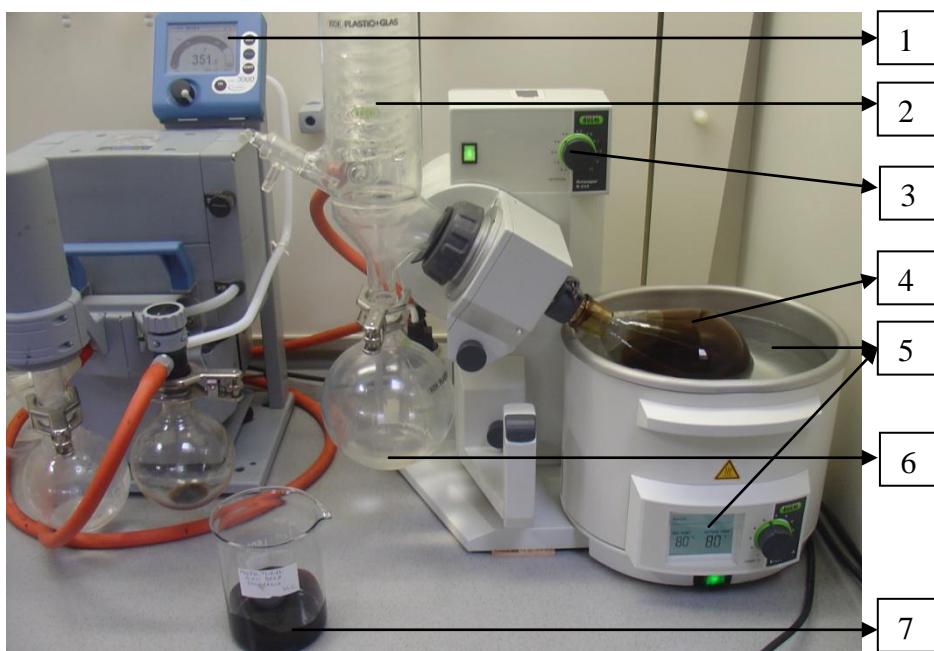


Slika 6: Filtracija utekočinjenega lesa

3.2.4 Odparevanje dioksana

Postopek smo izvajali pri 80 °C v digestorju z Rotavaporjem (R210 – BÜCHI, Switzerland) in s pomočjo vakuumske črpalke (Vacuubrand PC 3003 vario). V stekleno bučko smo odmerili 100 ml prefiltriranega utekočinjenega lesa in odpareli dioksan. V hladilniku se je odparjeni dioksan kondenziral in stekal v drugo stekleno bučko. Postopek se je končal, ko je izhlapel ves dioksana. Sistem (slika 7) je bil sestavljen iz naslednjih elementov:

- Vakuumska črpalka – Vacuubrand oznake PC 3003 vario (1)
- Steklen spiralni hladilnik (2)
- Rotavapor R210 – BÜCHI; z nastavitočno vrtilno hitrosti (3)
- Grelnik Heating Bath B-491 – BÜCHI; v katerem je destilirana voda, segreta na 80 °C (5)
- Dve stekleni bučki, obdani s plastiko, ki varuje pred možnim razbitjem (4,6)
- Čaša, v kateri je čisti utekočinjen les (7)



Slika 7: Odparevanje dioksana iz utekočinjenega lesa

3.2.5 Merjenje pH

Merjenje smo izvajali s pH-metrom pH Seven Easy Mettler Toledo, ki ga je bilo potrebno umeriti s tremi pufrskimi raztopinami (slika 8). Tako smo nastavili območje vrednost pH od 0 – 14. Sledilo je merjenje vrednosti pH. Zabeležili smo si tudi temperaturo premaza. Izmerili smo vrednosti pH naslednjih tekočin:

- zmesi za premaze UL, in 1 - 13
- raztopine amoniaka
- destilirane vode
- 30% vodne raztopine vodikovega peroksida
- vodne raztopine natrijevega hidroksida
- zmesi premaza UL z raztopino amoniaka
- zmesi premaza UL z raztopino NaOH
- zmesi UL z raztopino vodikovega peroksida
- vodno raztopino NaOH in H_2O_2
- raztopin vodikovega peroksida in amonijaka
- glicerola
- glicerola z dodatkom žveplove kisline, po reakciji

Nekaterim premazom smo dodali še raztopino amoniaka ali natrijevega hidroksida in ponovno izmerili vrednost pH. Kasneje smo ugotavljali, v katerem območju pH vodikov peroksid najbolje učinkuje oz. razbarva zmes. Tako smo ugotovili, da je delovanje vodne raztopine vodikovega peroksida najbolj učinkovito okoli vrednosti pH 8. Zato smo si pripravili zmesi s pH okoli omenjene vrednosti, pred dodajanjem 30 % vodne raztopine vodikovega peroksida. Meritev smo izvedli tudi po končanem dodajanju vodikovega peroksida.



Slika 8: Pufrske raztopine

3.2.6 Merjenje viskoznosti

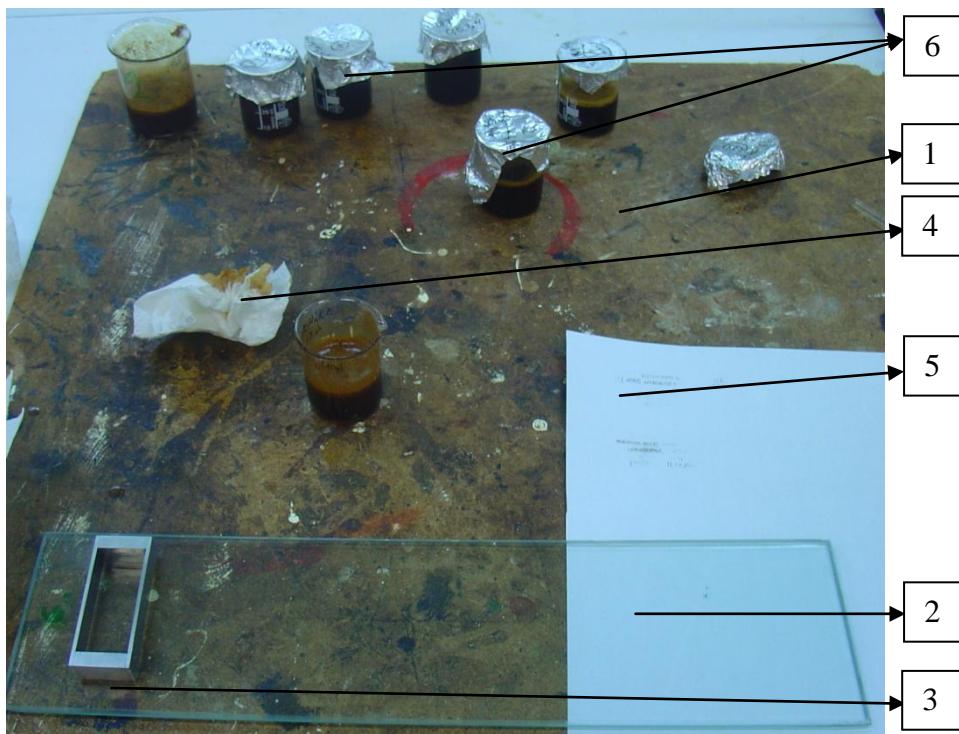
Merjenje viskoznosti je potekalo po standardni metodi DIN 53211. Uporabili smo čaši z odprtinama $\varnothing = 4$ mm ter $\varnothing = 6$ mm. Izmerili in primerjali smo viskoznosti glicerola, premaza UL, ter premazov 10 in 12.

3.2.7 Izdelava filmov

Pripravili smo filme z zmesmi UL, 2-13. Kot podlago smo uporabili steklene ploščice (400 mm \times 100 mm – nevtralna podlaga). Nanašanje smo izvedli z ročnim aplikatorjem Erichsen (velikost reže 240 μm), sušenje pa v sušilniku (Memert Beschickung – Loading Modell 100 – 800), v katerem smo nanesene filme utrjevali eno uro oziroma 48 ur, pri 130°C.

Nanašanje je prikazano na sliki 9.

- Podlaga, da ne bi umazali delovnega pulta (1)
- Steklo ($400 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$), na katerega smo nanesli premaz (2)
- Aplikator Erichsen, izdelovali smo filme mokre debeline $240 \mu\text{m}$ (3)
- Papirnata brisača, da očistimo aplikator med posameznimi nanosi (4)
- Odpadni papir, katerega postavimo na koncu stekla (5)
- Različni premazi (6)



Slika 9: Oprima za pripravo filmov na stekleni podlagi

3.2.8 Ugotavljanje stopnje utrditve

Stopnjo utrjenosti smo ugotavljali po standardni metodi DIN 53150 (slika 10). Preizkuse smo opravljali na filmih premazov UL, 2-13. Na preizkušanec smo položili okrogel celulozni papir premera 26 mm. Nanj smo postavili še gumijasto ploščico enakega premera ter vse skupaj obtežili z ustrezno utežjo. Obtežitev je trajala 60 s. Po končani obtežitvi smo

odstranili papir in gumo ter ocenili stopnjo utrjenosti glede na poškodbe filma na mestu obtežitve. Standard opisuje stopnje utrjenosti od 1 do 7, kar je podrobneje prikazano v preglednici 2. Namesto posipanja peska oziroma kroglic, smo prvo stopnjo ocenjevali kar na otip.

Preglednica 2: Stopnje utrjenosti po standardu DIN 53150.

Stopnja utrjenosti	Način preizkušanja	Opis poškodb filma
1	posipanje peska po preizkušancu	pesek brez težav odstranimo z mehkim čopičem
2	obremenitev z 20 g (specifična obremenitev 5 g/cm^2)	papir se ne prilepi na površino
3	obremenitev z 200 g (specifična obremenitev 50 g/cm^2)	papir se ne prilepi na površino
4	obremenitev z 2 kg (specifična obremenitev 500 g/cm^2)	papir se ne prilepi na površino, na obremenjenem mestu je vidna sprememba površine premaza
5	obremenitev z 2 kg (specifična obremenitev 500 g/cm^2)	papir se ne prilepi na površino, na obremenjenem mestu ni vidna nobena sprememba površine
6	obremenitev z 20 kg (specifična obremenitev 5000 g/cm^2)	papir se ne prilepi na površino, na obremenjenem mestu je vidna sprememba površine
7	obremenitev z 20 kg (specifična obremenitev 5000 g/cm^2)	papir se ne prilepi na površino, na obremenjenem mestu ni vidna sprememba površine

Pred merjenjem smo si pripravili naslednje pripomočke:

- Uteži 20 g, 200 g, 2 kg, 20 kg (1)
- Naprava za obremenjevanje Erichsen, model 241/415 (2)
- Gumijast podstavek premera 25 mm (3)
- Steklo za lažjo postavitev 2 kg uteži (4)
- Okrogel celulozni papir premera 26 mm (5)
- Flomaster, s katerim označimo mesto in težo obremenitve (6)



Slika 10: Naprava in pripomočki za ugotavljanje stopnje utrditve

3.2.9 Ugotavljanje deleža suhe snovi

Delež suhe snovi smo ugotavljali po standardu SIST EN ISO 3251:2003. Testirali smo sledeče premaze: UL, 2-13. Za vsak vzorec smo naredili po tri poizkuse. Najprej smo si pripravili dovolj stekel dimenzijs 10 cm × 10 cm, debeline 5 mm. Vsa stekla smo najprej označili s številko vzorca in številko testa npr. 4/1, 4/2, 4/3. Prva številka (v tem primeru 4) pomeni oznako premaza, druga pa zaporedno število meritve. Sledilo je tehtanje posameznih čistih stekel. Tako smo dobili prvo maso m_0 . Za tem smo s pipeto odmerili približno 1 g premaza na steklo ter ga enakomerno porazdelili po steklu in dobili maso m_1 (masa ploščice in premaza) (sliki 11 in 12).



Slika 11: Tehnica, na kateri smo izvajali merjenja za določanje suhe snovi



Slika 12: Hlajenje vzorcev

Sledilo je enourno sušenje v sušilniku (slika 13) pri temperaturi 130 °C. Po sušenju smo vzorce vzeli iz sušilnika, počakali, da so se ohladili (slika 12) in nato stehtali ter tako dobili maso m_2 .



Slika 13: Sušilnik

Sledilo je tehtanje osušenega premaza na ploščici. Ker vzorci še niso bili povsem suhi, smo jih postavili nazaj v sušilnik in njihovo maso ponovno določili po 24 urah. Tako smo dobili skoraj pri vseh vzorcih vsaj na otip utrjen premaz in smo lahko izračunali delež suhe snovi. Delež suhe snovi (NV) smo izračunali po enačbi 4.

$$NV[\%] = \left(\frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \right) \times 100 \quad \dots (4)$$

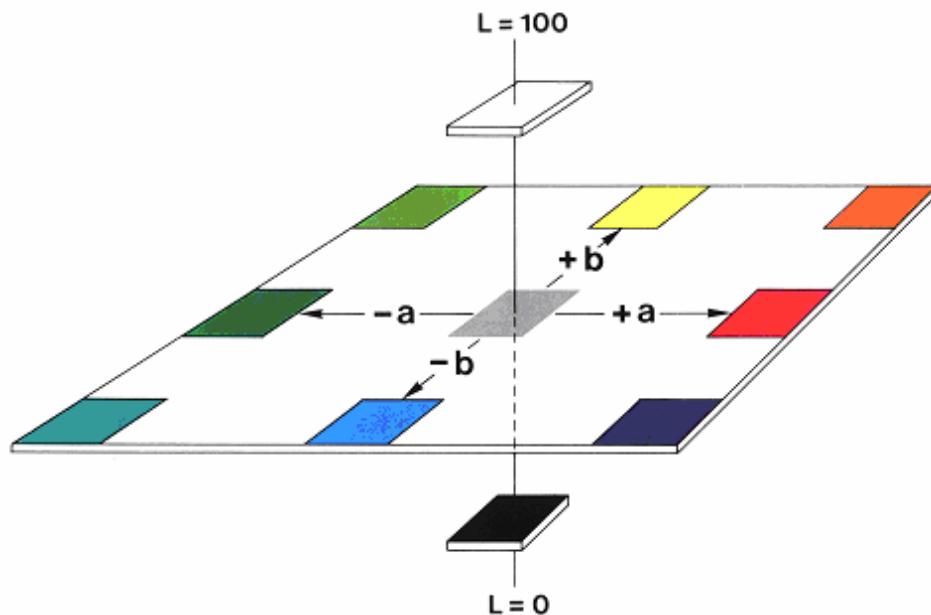
m_0 – masa stekla

m_1 – skupna masa stekla in svežega premaza

m_2 – skupna masa stekla in posušenega premaza

3.2.10 Merjenje barve

Merjenje barve smo opravljali z merilcem barve (s kolorimetrom oz. spektrometrom) SP62-162 X-Rite (slika 15) na sledečih vzorcih: UL, 2, 4 - 7, 10, 12 in 13. Merilec je podajal izmerjene vrednosti L^* , a^* , in b^* . Na vsakem vzorcu smo naredili po 10 ponovitev in nato izračunali povprečne vrednosti. Med ponovitvami smo se premikali vzdolž filma, ter tako zagotovili vsakič novo merilno mesto, kjer film ni imel napak. Pod stekleno ploščo, na katero je bil nanesen vzorec, smo vedno podložili bel list papirja in tako zagotovili, da je bila podlaga v vseh primerih enaka.



Slika 14: CIE $L^*a^*b^*$ sistem (Golob in Golob, 2001)

Sistem CIE $L^*a^*b^*$ (slika 14) predstavlja matematično kombinacijo kartezijskega in cilindričnega koordinatnega sistema. Barva je opredeljena s sledečimi barvnimi vrednostmi (Golob in Golob, 2001):

- L^* pomeni 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.

Stopnjo razbarvanja premaza, ki smo mu dodali amoniak ali natrijev hidroksid ter 30 % vodno raztopino vodikovega peroksidu, smo določili glede na barvo osnovnega premaza UL. Pri razbarvanju nas je najbolj zanimalo razbarvanje v smeri osi L , saj smo se želeli približati vrednosti 100 (absolutno bela). Vrednost ΔL^* je ključnega pomena, saj nam podaja razliko svetlosti premaza glede na svetlost primerjalnega premaza UL. Za vsak premaz smo dobili vrednosti na posameznih oseh, katerim smo odšteli vrednost osnovnega premaza na teh istih oseh, ter tako dobili razliko vrednosti na posamezni osi. Stopnjo razbarvanja premazov smo določili po naslednji formuli:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad \dots (5)$$

Tako izračunane vrednosti ΔE^* pomenijo spremembo barve glede na barvo primerjalnega premaza UL.



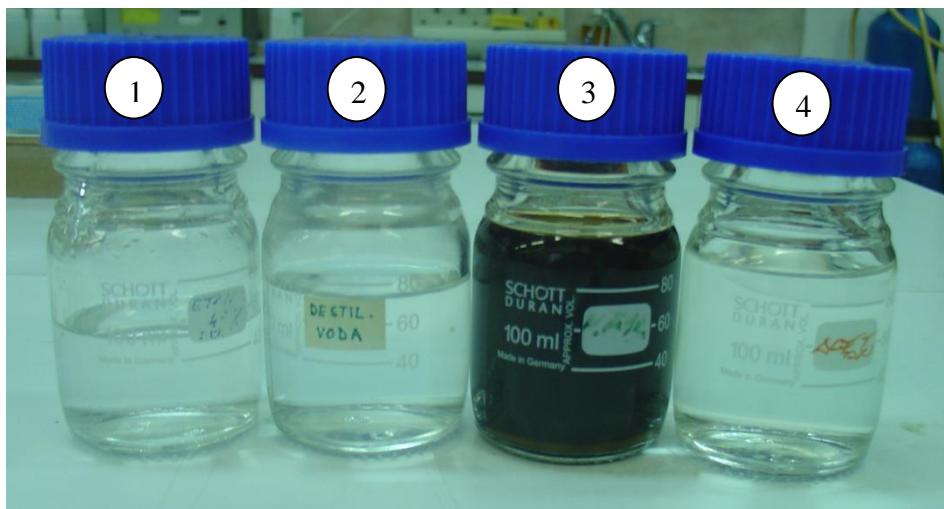
Slika 15: Merilec barve

3.2.11 Odpornostne lastnosti proti hladnim tekočinam

Za določanje odpornostnih lastnosti proti tekočinam smo uporabili standard SIST EN 12720.

Teste smo naredili na premazih UL, 2, 4, 5, 10 in 12 z naslednjimi tekočinami (slika 16):

- Etanol 43 % (1)
- Destilirana voda (2)
- Kava (3)
- Aceton (4)



Slika 16: Etanol, destilirana voda, kava, aceton

V standardu opisan postopek določa, da je čas za izpostavitev vodi 24 ur, za kavo in etanol 1 ura, za aceton pa 2 minuti. Izvedba je potekala tako, da smo filter pomočili v določeno tekočino za 30 sekund, nato pa ga položili na film, ter pokrili s čašo. Tako, ko smo ga pokrili, smo začeli tudi z merjenjem časa. Po pretečenem času je bilo potrebno odstraniti čašo in filter, ter s suho papirnato brisačo popivnati odvečno tekočino. Izvedba je potekala pri vseh vzorcih enako, le časi izpostavitve so bili različni.

Po končani izpostavitvi je začel teči čas mirovanja (24 ur). Nastale poškodbe smo ocenili skladno z navedbami v preglednici 3. Da smo naslednji dan vedeli, kje je bila kakšna tekočina izpostavljena, smo si ob izpostavitvi označili tudi mesto izpostavitve.

Preglednica 3: Opis poškodb pri testu odpornosti proti hladnim tekočinam

Ocena	Opis poškodbe pri testu odpornosti proti hladnim tekočinam
1	Večja poškodba, s spremenjeno strukturo površine ali popolnoma ali delno odstranjenim površinskim slojem, ali pa se filtrirni papir lepi na površino / večja poškodba z jasno vidno spremembo v barvi ali strukturi površine
2	Večja poškodba, struktura površine večinoma nespremenjena / večja, razločno vidna poškodba ali manj poškodovana področja s spremembo v barvi ali strukturi površine
3	Manjša poškodba, vidna z več zornih kotov, npr. vidno celotno mesto izpostavitve filtrirnega tampona ali čaše/diska
4	Majhne spremembe v sijaju ali barvi, vidne le v soju odbite svetlobe ali nekaj izoliranih manj poškodovanih mest
5	Ni sprememb

3.2.12 Določanje prožnosti z metodo po Petersu

Prožnosti filmov smo ugotavljali z metodo po Petersu po standardu DIN 53 155:1971. Test smo izvedli na naslednjih premazih: UL, 2, 4, 5, 10 in 12. Z rezilom smo pod kotom $30^\circ \pm 10^\circ$ zarezali utrjen film vse do podlage. Nastali so odrezki oziroma struglji različnih oblik in dolžin. Prožnost filma premaznega sistema smo ocenili, tako kot je opisano v preglednici 4.

Preglednica 4: Ocena po standardu DIN 53 155

Ocena	Opis struglja
1	Na dolžini vsaj 30 mm je bil odrezan kompakten strugelj (zelo prožen lak)
1.1	Strugelj filma laka je kompakten, mehak in se pri zarezovanju ne zvija
1.2	Strugelj se pri zarezovanju zvija, toda dopušča, da ga brez poškodb ponovno izravnamo in zgladimo
1.3	Med zarezovanjem se strugelj zvija v kodre, ki jih ne moremo zravnati, ker se zaradi obremenjevanja lomijo
2	Med zarezovanjem nastajajo delci filma laka velikosti 3 do 30 mm
3	Med zarezovanjem nastajajo delci filma laka manjši od 3 mm, prašnate oblike (neprožen, krhek lak)

3.2.13 Merjenje debelin filmov z Rossmanovim merilcem

Debeline filmov smo merili po standardu SIST EN ISO 2808. Najprej smo morali na mestu merjenja z ostrim predmetom odstraniti sloj premaza do podlage. Sledila je lokalna umeritev merilne ure. Merilec smo postavili na merilno mesto in izmerili debelino suhega filma premaza v μm . Pri tem smo morali upoštevati korelacijo pri umerjanju. Meritev smo ponovili na istem mestu, vendar tako, da smo položaj merilne ure zamknili za 90° glede na prejšnjo meritev. Kot rezultat smo podali povprečje obeh vrednosti. Merjenje smo opravili na treh različnih mestih pri naslednjih premazih: UL, 2 - 7, 10, 12 in 13.



Slika 17: Merilna ura in vzorec za merjenje debeline filma

3.2.14 Ocenjevanje trdote po Königu

Trdota je pojem, s katerim opisujemo odpor teles proti prodiranju tujkov (trših teles) v njihovo notranjost. To je kompleksna lastnost materiala, njene vrednosti pa so odvisne od postopka merjenja. Trdota filma je povezana z odpornostjo filma proti obrabi, odvisna pa je tudi od njegove debeline in temperature. Ustrezna trdota premaznega filma je nujna za kvalitetno površinsko obdelavo, pomembna pa je tudi kot tehnološki parameter pri brušenju in poliranju filmov. Zelo trdi filmi premazov so navadno krhki. Metode za ocenjevanje trdote filmov delimo na metode z razenjem površin filmov, prodiranjem teles v film in metode z dušenim nihanjem nihal različnih oblik.

Metodo smo izvajali z dušenjem nihanja z napravo Erichsen - model 299/300. Meritve smo izvedli po standardu SIST EN ISO 1522:2001.

Metoda, ki temelji na dušenem nihanju, je nedestruktivna in natančna. Priprava za merjenje trdote po Königu je sestavljena iz stojala (stativa) in nihala. Stojalo ima zgoraj vgrajeno polagalno ploščo, na kateri je mehanizem za rahlo spuščanje nihala na preizkušance. Spodaj na stojalu je žični sprožilec za sproščanje nihala brez sunkov. Nihalo ima obliko enakokrakega trikotnika, katerega krajsa stranica je nosilna gred nihala. Na tej gredi sta vgrajeni kroglici iz karbidne trdnine (premera 5 mm) in podaljšek z utežjo za uravnavanje nihajnega časa. Na skali priprave je vgrajena fotocelica, ki prenaša impulz ob vsakem nihanju na avtomatski števec. Za natančnost merjenja je pomembno, da je priprava v stekleni omarici, na mestu kjer ni nobenih tresljajev. Trdoto po Königu podajamo v sekundah, kar pomeni trajanje dušenega nihanja.

Stekleno ploščo, na katero smo predhodno nanesli premaz (preizkušanec), smo postavili na polagalno površino priprave. Nihalo smo previdno spustili, tako da se je s kroglicama usedlo na površino filma. S sprostitvijo nihala se je pričelo dušeno nihanje le-tega. Števec je začel meriti število nihajev (od amplitude 3 ° do 6 °). Vsako meritev smo izvedli na drugem mestu na površini filma.

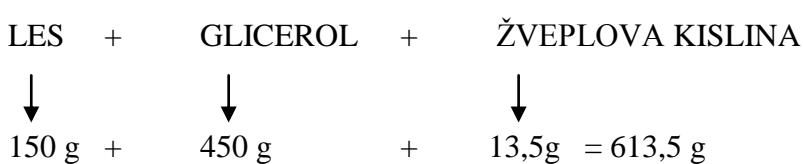
Meritve smo izvajali po trikrat na različnih koncih filma na sledečih vzorcih premazov: UL, 1, 2, 5, 9, 10, 13. Ostali premazi se niso dovolj utrdili in tako se jim ni dalo izmeriti trdote po tej metodi. Meritve smo izvajali po naslednjem zaporedju, v urah od nanosa: 24, 72, 96, 120, 144, 168, 240, 288.

4 REZULTATI

4.1 UTEKOČINJANJE LESA

Pri utekočinjanju lesa (slika 18) smo uporabili 150 g topolove žagovine - frakcije 0,237 mm, 450 g glicerola in 13,5 g žveplove kisline. Po končani reakciji smo dobili 87,75 g stranskega produkta in 519,09 g utekočinjenega lesa. Razlika med masama je masa hlapljivih snovi, ki so iz sistema izparele med reakcijo.

Pred reakcijo



Po reakciji

87,75 g stranskih produktov (14 %) + 514,09 g utekočinjenega lesa (84 %) + 12,27 g hlapljivih snovi (2%)



Slika 18: Postopek utekočinjenja topolove žagovine

4.2 IZKORISTEK UTEKOČINJANJA

Ugotovili smo, da pri temperaturi 180 °C po 90 minutah dobimo 85 % izkoristek utekočinjanja. Izkoristek smo izračunali po enačbi 3, ki je navedena v poglavju 3.2.3.

Preglednica 5: Izračun mase nezreagiranega lesa

m_0 - masa čistega filtrnega papirja (1 kos)	0,29 g
m_{45c} - masa čistega filtrnega papirja (45 kos)	13,05 g
m_{45u} - skupna masa uporabljenih filtrnih papirjev, skupaj s trdnim preostankom (45 kos)	34,68 g
m_{td} - masa trdnega preostanka – masa neutekočinjenega lesa	21,63 g

4.3 MERJENJE VREDNOSTI pH

Najprej smo izmerili vrednost pH utekočinjenega lesa oz. zmesi za premaz UL, ki je znašala 0,53. Za tem smo izmerili vrednosti pH vseh ostalih uporabljenih reagentov in raztopin (preglednica 6).

Preglednica 6: Vrednosti pH utekočinjenega lesa, reagentov in raztopin

Snov	pH	Razmerje (g)	Temperatura med meritvijo pH (°C)
UL	0,53	čisti	22,6
30 % vodna razt. H_2O_2	3,10	čisti	24,9
30 % vodna razt. NH_3	11,03	čisti	21,6
30 % vodna razt. $NaOH$	11,14	čisti	32,7
Razt. H_2O_2 : razt. NH_3 (1)	9,76	15:15	23,1
Razt. H_2O_2 : razt. $NaOH$ (2)	12,36	15:15	47,6
Razt. $NaOH$: destilirana voda	10,09	100 : 100	22,9
$C_3H_8O_3$: H_2SO_4	*	300 : 9	23,2
$C_3H_8O_3$	10,61	čisti	23,7
98 % razt. H_2SO_4	/	čisti	/
Destilirana voda	7,68	čisti	22,4

*vrednost je bila negativna,

/ meritev ni bila izvedena

Sledilo je dodajanje vodne raztopine amoniaka z vrednostjo pH 11,03 utekočinjenemu lesu. Tako smo uravnali oz. dvigali vrednost pH utekočinjenega lesa. Nato smo naredili zmesi z utekočinjenim lesom in amonijeve raztopine v različnih razmerjih in ponovno izmeril pH vrednost.

V nadaljevanju smo razbarvali z 30% vodno raztopino vodikovega peroksida naslednje zmesi: 1-9 in 11. Po izvedenih poskusih, smo produktom reakcije ponovno izmerili vrednosti pH. Rezultati vseh meritev so prikazani v preglednici 7.

Preglednica 7: Vrednosti pH zmesi po reakciji z raztopinami za razbarvanje

Zmes	UL [g]	Razt. NH_3 [g]	pH (T)	Razt. NH_3 [g]	Razt. NaOH [g]	pH (T)	Razt. H_2O_2 [g]	Vrednost pH po končani reakciji
UL	20	/	0,53 (22,6°C)	/	/	0,53 (22,6°C)	/	0,53 (22,6°C)
1	20	10	9,14 (26,1°C)	/	/	9,14 (26,1°C)	9,0	4,51 (23,8°C)
2	20	9	8,51 (22,6°C)	/	/	8,51 (22,6°C)	12,0	3,65 (22,3°C)
3	20	7	7,78 (25,7°C)	/	3	12,36 (22,5°C)	32,0	8,49 (20,8°C)
4	20	6	5,50 (26,1°C)	7	/	9,19 (23,8°C)	33,5	4,34 (19,9°C)
5	20	5	2,77 (22,3°C)	8	/	9,30 (21,7°C)	10,0	4,88 (24,6°C)
6	20	4	4,55 (22,2°C)	6,5	/	8,98 (22,8°C)	15,0	4,31 (21,7°C)
7	20	14	9,46 (22,3°C)	/	/	9,46 (22,3°C)	15,0	4,93 (21,5°C)
8	90	/	0,53 (22,6°C)	/	95	11,81 (23,8°C)	311	10,43 (24,4°C)
9	50	0	0,53 (23,2°C)		10	11,84 (23,8°C)	5,0	12,86 (24,4°C)
10	40	0	0,53 (24,7°C)	/	10	11,84 (24,7°C)	5,0	0,00 (24,7°C)
11	15	0	0,53 (24,7°C)	/	35	11,29 (23,8°C)	50,0	4,31 (24,1°C)
12	Tesarol	/	6,70 (23,3°C)	/	/	6,70 (23,3°C)	/	6,70 (23,3°C)
13	40	/	0,53 (22,6°C)	/	/	0,53 (22,6°C)	/	0,53 (22,6°C)

Pri poljubno izbranih vzorcih 3, 8, 9, 10 in 11 smo dodali še raztopino natrijevega hidroksida in s tem dvignili vrednost pH. Pri zmesi 8 smo zmešali 90 g utekočinjenega lesa s kar 95 g raztopine natrijevega hidroksida, tako da smo dobili vrednost pH 11,81. Tej zmesi smo v primerjavi z ostalimi zmesmi dodali zelo veliko količino raztopine vodikovega peroksida, saj smo hoteli preizkusiti, za koliko bi se utekočinjen les razbarval v takem primeru. Med dodajanjem se je zmes močno penila in segrevala, končno merjenje mase pa je tudi pokazalo, da je iz zmesi med reakcijo izparelo precej hlapnih produktov (približno 120 g). Ker je bila zmes 8 zelo viskozna in neprimerna za nanos na stekleno ploščico v obliki

tankega filma, smo z rotavaporjem odparili vodo in ostale hlapne komponente ter tako dobili nekoliko manj viskozen premaz. Pri tem postopku smo odparili kar 243,5 g snovi, tako da je preostalo 132,5 g zmesi od začetne mase 496 g. V naslednjem dnevu smo izmerili vrednost pH 10,43.

4.4 VISKOZNOST

Glicerol in premaz 13 sta bila preveč viskozna, da bi njihovi viskoznosti lahko ocenili z merjenjem iztočnih časov s čašo odprtine premera 4 mm (preglednica 9). Iztočni časi so namreč presegli maksimalni čas iztekanja, določen po standardni metodi DIN 53211. Zato smo izmerili iztočne čase s čašo odprtine s premerom 6 mm in ugotovili, da je premaz 13 najbolj viskozen, ter da je 4 krat bolj viskozen od premaza 12. Po viskoznostih oz. iztočnih časih pa sta med seboj primerljiva glicerol in premaz 12.

Preglednica 8: Iztočni časi za oceno viskoznosti s premerom iztočne odprtine 4 mm

Zap. št. meritve	Premer iztočne odprtine (mm)	Glicerol (s)	Premaz 11 (s)	Premaz 12 (s)	Premaz 13 (s)
1	4	221	/	/	810
2	4	184	/	/	887
Povprečje	4	202,5	/	/	848,5

Preglednica 9: Iztočni časi za oceno viskoznosti s premerom iztočne odprtine 6 mm

Zap. št. meritve	Premer iztočne odprtine (mm)	Glicerol (s)	Premaz 11 (s)	Premaz 12 (s)	Premaz 13 (s)
1	6	47	182	61	339
2	6	45	180	58	195
3	6	43	180	59	249
Povprečje	6	45	181	59	261

4.5 STOPNJA UTRDITVE

S poskusi smo ugotovili, da se premazi UL, 3, 7, 8, 9 in 10 v 48 urah niso utrdili. V 48 urah pa se je utrdil premaz 6. V 24 urah so se utrdili premazi 2, 4, 5 in 13. Premaz UL (iz utekočinjenega lesa, brez dodatkov) se je utrdil v 24 urah do stopnje 2, do stopnje 3 pa se ni utrdil. Do stopnje 3 sta se utrdila premaza 11 in 12. Stopnjo 5 so dosegli premazi 7, 8, 9 in 10, le da se je premaz 8 v stiku z vlogo zmehčal. Na osnovi rezultatov poskusa utrjevanja sklepamo, da se premazi v fazi utrjevanja filma ne obnesejo najbolje. Še najhitreje se je utrdil premaz 12, saj je že v eni uri dosegel 2. stopnjo utrditve. Podatki o stopnjah utrditve različnih premaznih formulacij na osnovi utekočinjenega lesa so navedeni v preglednici 10.

Preglednica 10: Stopnje utrditve filmov iz utekočinjenega lesa na steklu

Premaz	Stopnja utrditve			
	2	3	5	7
Čas, potreben za doseganje zgoraj navedene stopnje utrditve (h)				
UL	24	/	/	/
2	4	24	24	24
3	8	/	/	/
4	24	24	24	24
5	6,5	24	24	24
6	24	24	48	48
7	24	24	24	/
8	3	24	24*	/
9	24	24	24	/
10	24	24	24	/
11	24	24	/	/
12	1	1	/	/
13	24	24	24	24

4.6 DELEŽI SUHE SNOVI

V preglednici 11 so podani podatki o masi stekla m_0 , dodani masi premaza m, skupni sveži masi m_1 in končni (suhi) masi po eni uri sušenja, m_2 in masi po 24 urah sušenja, m_{21} . Iz navedenih podatkov smo deleže suhe snovi (NV) izračunali po formuli 4:

Na izračunane deleže suhe snovi (preglednica 11) je precej vplivala vsebnost dodanega vodikovega peroksida (deleži dodanega peroksida in amoniaka so razvidni iz preglednice 7). Najnižji delež suhe snovi je imel premaz 4 (le 10,4 %), kar pomeni, da se je iz formulacije verjetno sprostilo zelo veliko hlapnih komponent, produktov reakcije s peroksidom in/ali amoniakom. Po drugi strani je delež suhe snovi pri premazu 13 znašal kar 71,9 %. Kot posebnost izpostavljamo delež suhe snovi pri premazu 8 (63,4 %), kateremu je bilo primešano največ vodikovega peroksida, a je kljub temu izkazoval večji delež suhe snovi kot premaz UL. Ob tem smo tudi opazili, da se je premaz hitro zmehčal. Tako smo pri izračunu za suhe snovi v tem primeru upoštevali tudi maso navzete vode.

Preglednica 11: Deleži suhe snovi

Premaz	Masa stekla (m_0) (g)	Masa premaza (m) (g)	Masa stekla in premaza (m_1) (g)	Masa stekla in premaza (m_2) (g) (po 1 uri)	Masa stekla in premaza (m_{21}) (g) (po enem dnevu)	Izračunani delež suhe snovi (%)	Povprečna vrednost deleža suhe snovi (%)
UL	134,84	0,99	135,83	135,51	135,34	50,5	50,5
	135,95	0,99	136,94	136,60	136,46	51,5	
	127,79	1,10	128,90	128,51	128,34	49,5	
2	139,46	1,04	140,50	139,76	139,62	15,4	15,5
	140,42	0,99	141,41	140,76	140,58	16,2	
	137,73	1,14	138,87	138,12	137,90	14,9	
3	135,70	1,02	136,72	135,98	135,87	16,7	16,9
	129,00	1,02	130,02	129,26	129,18	17,6	
	130,45	1,03	131,48	130,73	130,62	16,5	
4	129,54	1,01	130,55	129,71	129,64	9,9	10,4
	145,12	1,14	146,26	145,37	145,26	12,3	
	133,63	0,99	134,62	133,77	133,72	9,1	

»se nadaljuje«

»nadaljevanje Preglednice 11«

Premaz	Masa stekla (m_0) (g)	Masa premaza (m) (g)	Masa stekla in premaza (m_1) (g)	Masa stekla in premaza (m_2) (g) (po 1 uri)	Masa stekla in premaza (m_{21}) (g) (po enem dnevu)	Izračunani delež suhe snovi (%)	Povprečna vrednost deleža suhe snovi (%)
5	137,84	1,08	138,92	138,22	138,03	17,6	17,5
	135,87	1,09	136,96	136,26	136,05	16,5	
	133,93	1,03	134,96	134,32	134,12	18,4	
6	135,29	1,02	136,31	135,70	135,44	14,7	15,0
	154,90	1,04	155,94	155,30	155,06	15,4	
	136,79	1,14	137,93	137,26	136,96	14,9	
7	132,01	1,09	133,10	132,48	132,17	14,7	14,2
	133,77	1,09	134,86	134,23	133,92	13,8	
	135,67	1,12	136,79	136,13	135,83	14,3	
8	141,77	1,03	142,80	142,54	142,38	59,2	63,4
	137,47	1,04	138,51	138,30	138,15	65,4	
	128,04	1,16	129,20	128,97	128,80	65,5	
9	137,45	1,11	138,56	138,26	137,80	31,5	31,9
	134,53	1,07	135,60	135,36	134,91	35,5	
	135,10	1,05	136,15	135,83	135,40	28,6	
10	136,19	1,15	137,34	137,19	136,99	69,6	68,9
	137,53	1,09	138,62	138,43	138,29	69,7	
	131,95	1,10	133,05	132,85	132,69	67,3	
11	138,72	1,03	139,75	139,06	138,93	20,4	17,0
	139,00	1,04	140,04	139,29	139,19	18,3	
	147,39	1,06	148,45	147,61	147,52	12,3	
12	134,32	1,07	135,39	134,84	134,84	48,6	41,4
	140,82	1,15	141,97	141,26	141,26	38,3	
	136,07	1,07	137,14	136,47	136,47	37,4	
13	137,53	1,13	138,66	138,44	138,32	69,9	71,9
	140,60	1,11	141,71	141,59	141,45	76,6	
	138,20	1,33	139,53	139,30	139,12	69,2	

Iz podatkov v preglednici 11 je razvidno, da imajo več kot 50 % delež suhe snovi premazi UL, 8, 10 in 13. Ostali premazi so imeli deleže med 10 % in 30 %, kar je npr. precej nižja vrednost od 41,4 %, kolikor znaša vsebnost suhe snovi pri uveljavljenem komercialnem premazu (Tesarol).

4.7 DEBELINA SUHEGA FILMA

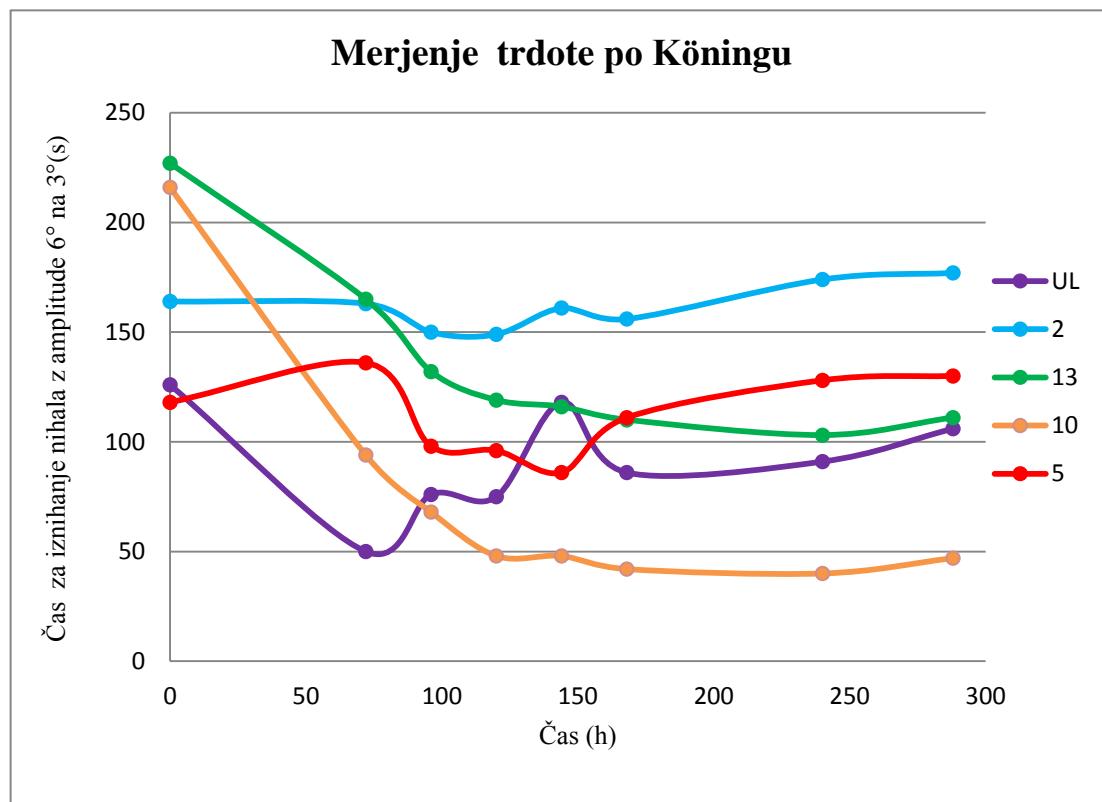
Debelino suhega filma smo izmerili z merilno urico na treh različnih mestih in dobili rezultate, ki so navedeni v preglednici 12, iz katerih lahko razberemo, kako debel film je ostal po utrditvi posameznih premazov. Po debelini filma izstopajo premazi UL, 10 in 13, katerim nismo primešali amoniaka ali natrijevega hidroksida in vodikovega peroksida, ter so zato vsebovali veliko suhe snovi. Premaza 10 in 13 imata v povprečju več kot 140 µm debel film. Ostali filmi pa v povprečju izkazujejo vrednost malo pod 30 µm, kar je skoraj 4 krat manj od debeline premaza 13 oziroma 5 krat manj od debeline premaza 10. Glede na osnovni premaz pa se razlikujejo za polovico.

Preglednica 12: Debelina suhega filma

Debelina suhega filma (µm)				
Premaz	1. meritev	2. meritev	3. meritev	Povprečje
UL	70	50	40	53
2	20	25	25	23
4	20	30	30	27
5	30	30	20	27
6	45	45	40	43
7	50	30	30	37
10	180	160	130	157
12	35	45	40	40
13	190	120	125	145

4.8 TRDOTA UTRJENIH PREMAZNIH SISTEMOV

Za meritve trdote po Königu smo uporabili iste vzorce kot za določanje deležev suhe snovi. Za določanje trdote smo izbrali vzorce premaznih formulacij z oznakami UL, 2, 5, 9, 10 in 13, ker so bile pri njih najbolj opazne barvne razlike in so obenem izkazali zadostno stopnjo utrditve (preglednica 10). Meritve trdote (po trikrat za vsak premaz) smo izvedli po 24 urah od časa, ko so vzorci dosegli končno stopnjo utrditve, ter nato še po naslednjih časih od trenutka končne stopnje utrditve, v urah: 72, 96, 120, 144, 168, 240, 288. Tako smo dobili podatke, ki so prikazani na sliki 19. V grafu na sliki 19 pa ni rezultatov meritev za premaz 9, saj je bila že po 120 urah trdota tako nizka, da smo nadaljnje meritve pri tem vzorcu opustili.

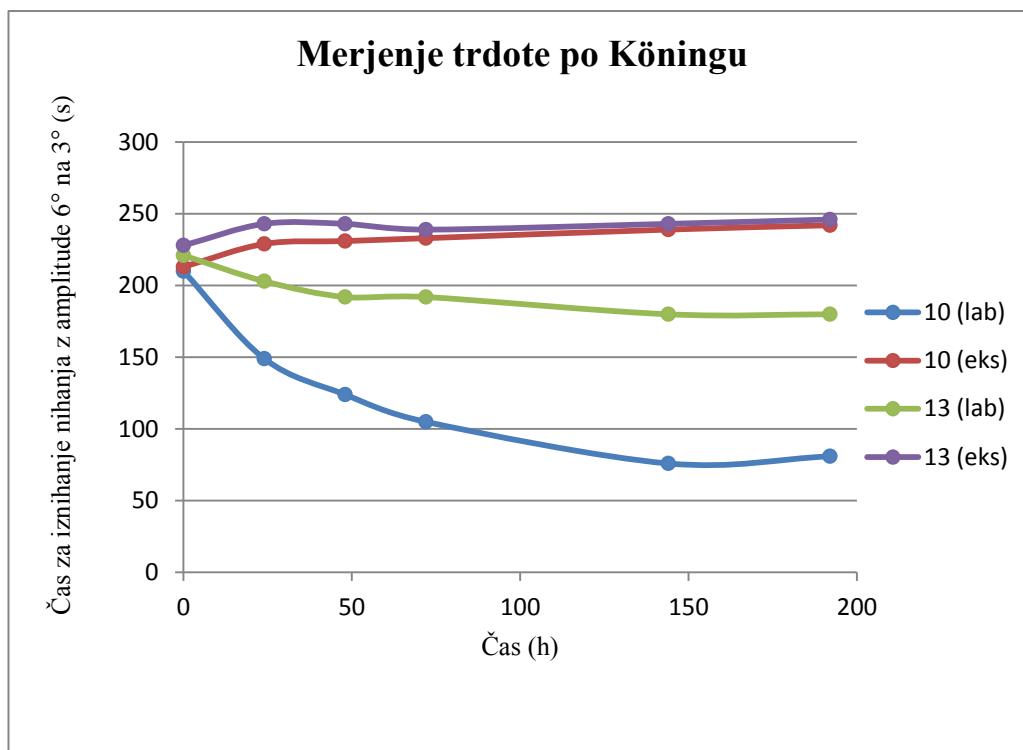


Slika 19: Prikaz spremenjanja trdote premazov iz utekočinjenega lesa v odvisnosti od časa.

Po 120 urah se je upadanje trdote pri testiranih utrjenih filmih nekoliko upočasnilo. Nekoliko drugačen časovni potek utrjevanja smo zaznali pri premazih UL in 5, kar je lepo razvidno na sliki 19. Možno bi bilo, da so v omenjenih dveh primerih na izmerjene vrednosti

vplivali trdni delci, ki so nastali v fazi odparevanja v premaznih sistemih, prav tako pa bi lahko na rezultate vplivala tudi njuna občutljivost na vlago (nihanje klimatskih razmer v laboratoriju).

Da bi preverili, ali na trdoto predhodno utrjenih filmov vpliva tudi relativna zračna vlažnost, smo izvedli dodatni poskus s premazoma 10 in 13. Pri vzorcih z oznakama 10 (lab) in 13 (lab) (slika 20) je staranje filmov potekalo v laboratorijski klimi, filma premazov 10 (eks) in 13 (eks) pa smo starali v eksikatorju, iz katerega smo po vstavitvi vzorcev izsesali zrak. Na ta način smo skušali zmanjšati vpliv vlažnosti na premaz filma. Izkazalo se je, da ima vlažnost na trdoto filmov iz utekočinjenega lesa znaten vpliv. Trdota filmov premazov v eksikatorju 10 (eks) in 13 (eks) ni upadala, temveč je celo nekoliko narasla. Po drugi strani pa smo zaznali upadanje trdote premazov 10 (lab) in 13 (lab), ki sta bila izpostavljena v laboratorijskih pogojih.



Slika 20: Prikaz spremembe trdote filma glede na vlažnost

Padec trdote filmov premazov 10 (lab) in 13 (lab), ki sta bila izpostavljena zraku, je gotovo posledica absorpcije vlage. Staranje filmov v eksikatorju 10 (eks) in 13 (eks), pri katerih se je trdota povečala, dokazuje, da je proces utrjevanja od vstavitve vzorcev potekal še naprej ter da vlaga tega procesa ni motila.

4.9 BARVA

Stopnjo razbarvanja smo določili glede na spremembo osnovnega utekočinjenega premaza. Predvsem nas je zanimala vrednost ΔL^* , ki nam pove, za koliko je nek premaz svetlejši od osnovnega. Za primerjavo razbarvanja (skupne spremembe barve) smo uporabili izračunane vrednosti ΔE^* .

Na vsakem vzorcu premaza smo naredili po 10 meritev in iz izmerjenih vrednosti izračunali povprečne, ki so prikazane v preglednici 13.

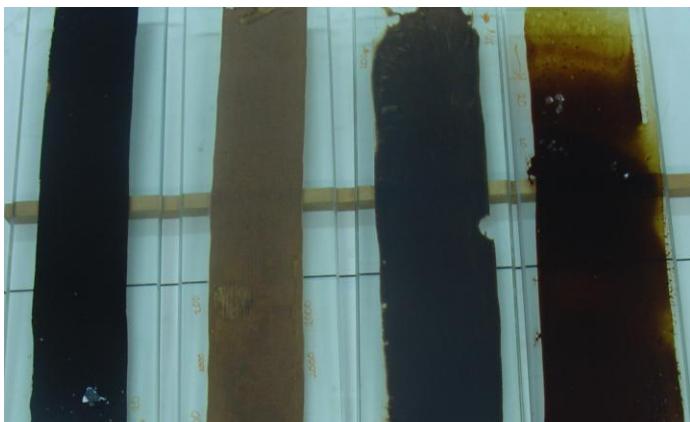
Iz preglednice 13 lahko razberemo, da se zaradi dodajanja različne količine vodikovega peroksida pojavljajo razlike v vrednostih barvnih koordinat. V koordinati L^* se je beli barvi najbolj približal premaz 4 ($L^*=27,92$), sledili pa so mu po naslednjem vrstnem redu še ostali premazi: 2, 5, 7, UL, 13, 10, 12 in 6. Vsi našteti premazi so se nagibali bolj k črni barvi kot k beli, saj so bile vrednosti L^* v intervalu [23 - 27,92]. Vrednosti na koordinati b^* kažejo, da so se premazi bolj nagibali k rumeni kot k modri barvi. Premaz 6 ($b^*= 2,69$) in premaz 4 ($b^*= 1,45$) sta bila najbližje k čisti rumeni barvi, vrednosti ostalih premazov pa so bile pod 0,5. Vrednosti koordinate a^* kažejo, da se premazi UL, 10, 12 in 13 nagibajo bolj k zeleni barvi, medtem ko so barve premazov 2, 4, 5, 6 in 7 bližje rdečim odtenkom. Tudi v tej koordinati je premaz 4 dosegel najvišjo vrednost.

Preglednica 13: Povprečne vrednosti merjenja barve

Premazi	L^*	a^*	b^*
UL	26,04	-0,38	0,07
2	27,35	0,91	0,33
4	27,92	3,49	1,45
5	27,20	0,20	0,07
6	23,00	0,75	2,69
7	26,55	0,70	0,38
10	24,91	-0,30	0,09
12	24,44	-0,34	0,11
13	25,42	-0,32	0,16

Iz preglednice 14 je razvidno, da se maksimalno razbarvanje (posvetlitev) pojavi pri premazu 6, saj se je vrednost na koordinati L^* spremenila za 3,04. Pri tem vzorcu se je tudi najbolj med vsemi spremenila vrednost na koordinati b^* (2,62). Največja barvna razlika v koordinati a^* pa se je pojavila pri premazu 4 (3,87).

Vpliv vodne raztopine vodikovega peroksida je moč opaziti iz razlike vrednosti sprememb posameznih koordinat. Premazom 10, 12 in 13 ni bil dodan vodikov peroksid, zato so vrednosti a^* in b^* skoraj identične vrednostim pri izhodiščnem utekočinjenem lesu. Opažena je bila tudi barvna razlika med premazom iz čistega utekočinjenega lesa iz prvega in drugega postopka utekočinjenja. Na sliki 21 so prikazani filmi premazov in njihov barvni odtenek.



Slika 21: premaz UL, premaz 8, premaz 2, premaz 3

Preglednica 14: Spremembe vrednosti ΔL^* , Δa^* , Δb^* in sprememba barve ΔE^* od osnovnega premaza UL

Premazi	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
UL	\	\	\	\
2	1,31	1,29	0,26	1,86
4	1,88	3,87	1,38	4,52
5	1,16	0,58	0,00	1,30
6	3,04	1,13	2,62	4,17
7	0,51	1,08	0,31	1,23
10	1,13	0,08	0,02	1,13
12	1,60	0,04	0,04	1,60
13	0,62	0,06	0,09	0,63

Premaz 8, ki je vidno najbolj spremenil barvo, smo izločili iz nadaljnje analize, ker se zaradi velike količine dodanih reagentov za spremembo pH (razt. NaoH) in za razbarvanje (razt. H_2O_2) ni utrdil.

Povzamemo lahko, da smo bili pri razbarvanju najbolj uspešni pri premazih 4 in 6, pri katerih smo opazili tudi največjo skupno spremembo barve. Razbarvanje glede na barvo osnovnega utekočinjenega lesa je bilo pri vseh ostalih formulacijah ostalimi premazi zelo majhno.

Menimo tudi, da je vrednost pH povezana z uspešnostjo razbarvanja z vodikovim peroksidom. Premaza 4 in 6 sta imela po razbarvanju skoraj identično vrednost pH (4,34 in 4,31). Razbarvanje z vodikovim peroksidom je bilo najuspešnejše, ko so premazi po razbarvanju dosegli kislo področje s pH okoli 4.

4.10 ODPORNOSTNE LASTNOSTI PROTI TEKOČINAM

Dan po končani izpostavitvi določeni tekočini smo ocenili poškodbe in tako dobili podatke, ki so navedeni v preglednici 15:

Preglednica 15: Ocena odpornostnih lastnosti proti tekočinam

Premaz	Voda	Aceton	Kava	Etanol
UL	1	2	1	1
2	2	5	2 / 1	2 / 1
4	2 / 1	5	2 / 1	2 / 1
5	2 / 1	5	2 / 1	1
10	2 / 1	4	2	2
12	4	3	5	2

Kot je razvidno iz preglednice 15 je bil proti testnim tekočinam najmanj odporen premaz UL. Po drugi strani pa je bila odpornost premazov 2, 4 in 5 proti acetonu ter premaza 12 proti kavi ocenjena kot najboljša, z oceno 5.

4.11 PROŽNOST PREMAZOV PO PETERSU

Preglednica 16: Ocena prožnosti filmov po Petersu

Premaz	UL	2	4	5	10	12
Ocena po Petersu	1.2	3	3	3	3	1.1

Iz podatkov v preglednici 15 se vidi, da je bila prožnost premazov po Petersu zelo slaba in enaka za formulacije 2, 4, 5 in 10. Utrjeni filmi premazov so bili zelo krhki. Po drugi strani sta dobro prožnost izkazala filma vzorcev UL in 12.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

V okviru diplomske naloge smo želeli ugotoviti, kako in do kolikšne stopnje lahko razbarvamo utekočinjen les z vodnimi raztopinami vodikovega peroksida ter preveriti, ali je mogoče iz razbarvanega utekočinjenega lesa narediti tudi površinski premaz s sprejemljivimi lastnostmi. Osnovna vprašanja, na katera smo želeli odgovoriti, so bila: ali je možno razbarvati utekočinjen les z dodajanjem vodne raztopine vodikovega peroksida, ali je pri procesu razbarvanja z vodikovim peroksidom pomemben vpliv vrednosti pH utekočinjene zmesi, ali je iz razbarvanega utekočinjenega lesa možno izdelati utrjene površinske filme ter kakšne so lastnosti le-teh.

Utekočinjanje

Reakcijo utekočinjanja topolovine smo izvedli po že opisanem postopku ($t = 90$ minut, $T = 180^\circ\text{C}$, v zmesi z glicerolom in žveplovo kislino). Izkoristek reakcije je znašal dobrih 85 %, preostanek pa so predstavljeni stranski produkti in hlapne komponente.

Utekočinjen les je bilo potrebno prefiltrirati, saj so bili v njem nezreagirani trdni delci, ki bi nas ovirali pri nadaljnjih preizkusih. Filtriranje je potekalo počasi, saj je zaradi velike gostote utekočinjen les skozi zelo fin filtrirni papir težko pronical, kljub mešanju z zmesjo dioksana in destilirane vode. Pri postopku filtracije se je filtrirni papir mašil, zato smo morali filtrirni papir večkrat zamenjati. Vse uporabljene filtrirne papirje smo shranili, za izračun deleža nezreagiranega lesa oz. deleža utekočinjenja. Ker so bili volumni po zgoraj opisanem postopku pridobljenega utekočinjenega lesa, zaradi dodajanja dioksana in vode, zelo veliki, je bilo potrebno prostornino utekočinjenega lesa zmanjšati z odparevanjem hlapnih substanc z rotavaporjem. Pri tem se je zmes oprijemala na steno bučke (slika 21), nekaj pa se je je v bučki celo utrdilo.



Slika 22: Oprijem utekočinjenega lesa na stene bučke

Merjenje in uravnavanje pH vrednosti zmesi z utekočinjenim lesom

Najprej smo izmerili vrednost pH utekočinjenega lesa in ugotovili smo, da je zmes zelo kisla (0,53). Zato smo pH vrednost pri nadalnjih poskusih dvigovali z dodajanjem vodnih raztopin amoniaka in natrijevega hidroksida.

Reakcije utekočinjenega lesa z vodno raztopino vodikovega peroksida

Vrednost pH smo dvignili v bazično območje zato, ker smo s preliminarnimi poskusi ugotovili, da reakcija, katere potek je viden ob penjenju oz. sproščanju hlapnih produktov, z vodikovim peroksidom poteka le v območju vrednosti pH nad 7. Po končani reakciji z vodikovim peroksidom smo vsakemu produktu dan po izvedbi reakcije ponovno izmerili vrednost pH. V nekaterih primerih smo se odločili za naknadno uravnavanje vrednosti pH z dodajanjem raztopin natrijevega hidroksida. Želeli smo namreč ugotoviti tudi to, kako potekajo reakcije z vodikovim peroksidom pri zelo visokih vrednostih pH (celo nekaj pod 12).

Ker so se pri dodajanju raztopin vodikovega peroksida zmesi močno penile, je bilo potrebno delati počasi in reagent dodajati postopoma in v majhnih količinah ob intenzivnem mešanju. Zmesi so se zaradi dodajanja vodikovega peroksida razlikovale predvsem po barvi pene, ne pa toliko po barvi tekočine pod njo.

Delež suhe snovi

Ugotovili smo, da je bilo utrjevanje utekočinjenih zmesi zelo počasno. Predviedvamo, da tudi zaradi nizke hlapnosti hlapnih komponent. Ker bi bili rezultati določanja deleža suhe snovi na osnovi vlažnih in neutrjenih produktov sušenja nepravilni, smo čas sušenja podaljšali na 24 ur. Tako smo dobili nekoliko bolj suhe premaze in s tem tudi natančnejšo vsebnost suhe snovi. Ugotovili smo tudi, da je za razbarvane premaze značilen nizek delež suhe snovi.

Viskoznost

Pri tem smo ugotovili, da na viskoznost vpliva delež lesa, ki smo ga utekočinjali, saj je bil osnovni premaz tako za dobro tretjino bolj viskozen od premaza 11, ki ni vseboval nič lesa (temveč le glicerol in žveplovo kislino). Končni produkt reakcije utekočinjenja je imel kar približno štiri krat višjo vrednost viskoznosti od viskoznosti izhodiščnih komponent. Pri testiranju smo tako prišli do ugotovitve, da je premaz iz utekočinjenega lesa preveč viskozen za izdelavo površinskega premaza kar je tudi posledica velike vsebnosti suhe snovi.

Debelina suhega filma

Debeline suhih filmov so bile med seboj zelo različne in tudi neenakomerne, saj so se premazi zaradi prevelike viskoznosti zelo neenakomerno razlivali po steklu. Iz preglednice 12 je tudi razvidno, da je debelina filma iz utekočinjenega lesa, ki je bil pripravljen v drugem poskusu, v povprečju kar za 92 μm bolj debel od debeline filma iz utekočinjenega lesa, pripravljenega v prvem poskusu. Pri precejšnjem številu premazov je bilo očitno, da so vsebovali veliko hlapnih komponent in so bili utrjeni filmi zato opazno tanjši.

Stopnja utrditve

Pri določanju stopnje utrditve smo imeli zaradi prevelike viskoznosti nekaterih premazov oteženo delo, saj pri nanosu nismo mogli doseči enakomerne debeline filmov. Zaradi

neenakomerne debeline so se premazi sušili na tanjšem delu hitreje kot pa tam, kjer je bil film debelejši in je bilo zaradi tega težko natančno ugotoviti pravilno stopnjo utrditve.

Pri sušenju v sušilniku so se premazi utrjevali pri temperaturi 130 °C. Ko smo jih postavili iz sušilnika in počakali, da bi se ohladili, so začeli nase takoj vezati vlago, zaradi česar so se zmehčali ter tako dosegli nižjo vrednost utrditve, kot so jo imeli po utrjevanju v sušilniku. Končno stopnjo utrditve je doseglo le pet premazov, ostali so navzeli preveč vlage ali pa se sploh niso utrdili tudi po 48 urah sušenja. Predvidevamo tudi, da so nekatere zmesi med dodajanjem raztopine amoniaka ali vodikovega peroksida izgubile sposobnost zamreževanja in tako niso mogle ustvariti trdnega filma.

Vzporedno z našimi premazi smo testirali že uveljavljeni premaz 11 (Tesarol email), ki se je utrdil že v eni uri, vendar samo do stopnje 3.

Na splošno lahko ugotovimo, da premazi na osnovi utekočinjenega lesa, ki smo jih pripravili v okviru diplomske naloge utrjujejo dolgo, več kot 24 ur v sušilniku pri visoki temperaturi 130°C. Kasneje začnejo utrjeni filmi absorbirati vlago, zaradi česar postajajo vse mehkejši.

Merjenje trdote po Königu

Tako stopnjo utrditve kot tudi trdoto po Königu smo merili z namenom spremljanja procesov utrjevanja pripravljenih premaznih formulacij na osnovi utekočinjenega lesa. Merjenje trdote po Königu smo izvedli le pri vzorcih, katerih stopnja utrditve je bila zadostna, da je bil poskus smiseln. Trdoto po Königu smo določali 24 ur po utrditvi premaza in tako ugotavliali, kako poteka proces utrjevanja.

Iz slike 19 je razvidno, da se dinamike utrjevanja premazov med seboj precej razlikujejo.

Največje razlike v utrjevanju testiranih premazov so se pojavile med 50 in 200 urami po utrditvi filma. Trdota nekaterih premazov se je takrat še povečevala, v drugih primerih pa je nasprotno upadala. V treh primerih je premazom trdota močno upadla na začetku merjenja

(za dobro polovico od izhodiščne vrednosti), nato pa se upadanje stabiliziralo, a se počasi še vedno nadaljevalo. Kot možen vzrok upadanja in naraščanja trdote premazov smo identificirali vlažnost v prostoru. Premazi so se, odvisno od relativne zračne vlažnosti, navlaževali ali sušili, s tem pa je bila povezana tudi njihova trdota. Da bi našo domnevo o povezavi med zračno vlažnostjo in trdoto potrdili, smo izvedli še dodatni preizkus z dvema premazoma. Le-ta smo utrjevali v eksikatorju brez prisotnosti vlage, dva premaza pa smo postavili zraven eksikatorja, v normalne laboratorijske pogoje. Ugotovili smo, da sta bili obe tako preskušeni vrsti premaza higroskopni: medtem ko sta je vlažnost v laboratorijskih pogojih trdoto zniževala, je trdota premazov v istem času v eksikatorju ostala konstantna oz. se je celo nekoliko povečala.

Barva

Želeli smo, da bi z razbarvanjem utekočinjenega lesa dobili čim večjo barvno leštlico premazov. Poskušali smo razbarvati temno rjav ali črn utekočinjen les v svetlejše barvne odtenke. Če bi nam to uspelo, bi uporabnost premazov iz obnovljivega vira – utekočinjenega lesa precej razširili. Tako bi lahko nadomestili premaze, ki so izdelani na osnovi naftnih derivatov in prispevali k varovanju okolja.

Žal so bila vsa razbarvanja, ki smo jih dosegli, le minimalna. Ugotovili smo, da je razbarvanje z vodikovim peroksidom neuspešno, saj utekočinjenega lesa ni mogoče popolnoma ali občutno razbarvati, hkrati pa se ob tem lastnosti filmov oziroma premazov močno poslabšajo. Pri prvih poskusih razbarvanja v kislem območju smo ugotovili, da je vodikov peroksid za razbarvanje v kislem območju neučinkovit. Zato smo premazne formulacije naalkalili in poskuse razbarvanja nadaljevali v bazičnem območju. Ugotovili smo, da se utekočinjen les najučinkoviteje razbarva v močno bazičnem območju, vendar pa utrjeni filmi premazov iz bazičnega utekočinjenega lesa izgubijo pomembne uporabnostne oz. odpornostne lastnosti. Največje barvne spremembe so se vedno pokazale pri peni, ki je nastala ob dodajanju vodikovega peroksida, a je le-ta kasneje izginila oz. se je spremenila v tekočino in tako se je tudi končna barvna razlika zmanjšala. Sklenemo lahko, da se tudi z visokimi koncentracijami vodikovega peroksida v bazičnem utekočinjenem lesu le-tega ne da dobro razbarvati.

Pri merjenju barve je dodatne težave povzročalo dejstvo, da utrjeni filmi niso bili povsem enako debeli. Kljub doseženem razbarvanju z raztopinami vodikovega peroksida v nekaterih primerih, nismo dosegli zastavljenega cilja, saj so bile vrednosti ΔE^* (razlike med barvami razbarvanih premazov in barvo filma iz osnovnega utekočinjenega lesa) dokaj nizke ($\Delta E^* = 4,51$ do $\Delta E^* = 0,63$).

Odpornost proti tekočinam

Proti tekočinam je bil najmanj odporen osnovni premaz UL, saj je proti vsem testnim tekočinam izkazoval najslabšo odpornost. Premazi 2, 4 in 5, so bili pri odpornosti proti acetonu ocenjeni z najboljšo oceno 5.

Primerjava med osnovnim premazom UL in premazom 10 nakazuje na to, da vsebnost lesa v premazu znižuje odpornostne lastnosti proti tekočinam, saj je premaz 10 (samo glicerol in žveplova kislina, brez lesa) pri tem testu izkazal boljše rezultate. Pričakovano v pozitivnem smislu izstopajo odpornostne lastnosti premaza 12, ki je na tržišču komercialno uveljavljen premaz. Ima dobro odpornost proti vsem štirim tekočinam, le proti acetonu je bil nekoliko slabše odporen kot premazi, ki smo jih pripravili v okviru te diplomske naloge.



Slika 23: Testiranje odpornosti proti različnim tekočinam

Prožnost po Petersu

Ugotovili smo, da je prožnost filma premaza UL po Petersu primerljiva s prožnostjo komercialnega premaza 12. Ostali premazi pa so dosegli slabše ocene in tako smo še dodatno potrdili, da niso dobri (preglednica 16).

5.2 SKLEPI

Z raziskavami v okviru diplomskega dela smo ugotovili naslednje:

- Vrednost pH utekočinjenega lesa je v kislem območju. Z dodajanjem vodnih raztopin amoniaka ali natrijevega hidroksida je možno vrednost pH utekočinjenega lesa dvigniti v bazično območje.
- Vodikov peroksid reagira z utekočinjenim lesom in povzroči spremenjanje barvnih nians le pri vrednostih pH nad 7, v bazičnem območju. Višja kot je vrednost pH, intenzivnejša je reakcija z raztopino vodikovega peroksidu.
- Med reakcijo z vodikovim peroksidom se utekočinjen les močno peni, hkrati pa se sprošča topota.
- Premazom, po poskusu razbarvanja, se močno zmanjša delež suhe snovi.
- Filmi iz formulacij, ki smo jih pripravili iz utekočinjenega lesa, so se utrdili pri temperaturi nad 130°C. Za utrditev so bili potrebni razmeroma dolgi časi.
- Utrjeni filmi iz utekočinjenega lesa so higroskopni. Vezanje vlage med staranjem filmov poslabša njihove uporabnostne lastnosti. Filmom zaradi navlaževanja pada tudi trdota.
- Razbarvanje z vodikovim peroksidom je bilo neuspešno, saj utekočinjenega lesa ni mogoče popolnoma ali vsaj občutno razbarvati. Pri tem pa se lastnosti filmov iz razbarvanih premaznih formulacij precej poslabšajo.
- Razbarvanje je najmočnejše v močno bazičnem območju, kjer pa utrjeni filmi izgubijo pomembne uporabnostne lastnosti.

6 POVZETEK

V zadnjem času se veliko raziskav usmerja v predelavo lesne biomase v utekočinjen les, ki je predmet številnih raziskav. Tudi moja diplomska naloga je bila ena izmed številnih raziskav na tem področju, saj smo poskušali utekočinjen les s pomočjo vodne raztopne vodikovega peroksida razbarvati in izdelati premaze v različnih barvnih odtenkih.

Na osnovi literturnega pregleda smo preučili možnosti pretvorbe lesne biomase v utekočinjen les. Utekočinjenje je možno izvesti na veliko različnih načinov, prav tako se tudi mehanizmi utekočinjenja med seboj razlikujejo. Utekočinjen les se kot material iz obnovljivih virov že uporablja in sicer za izdelavo poliuretanskih pen, epoksi smol, fenol formaldehidnih smol, lepil, poliuretanskih premazov ter tudi kot gorivo.

Pri utekočinjanju lesa smo uporabili les topolovine, kot reagent smo dodali glicerol in kot katalizator žveplovo kislino. Utekočinjanje smo izvajali po že uveljavljeni metodi, z 90 minutnim segrevanjem pri temperaturi 180 °C.

V nadaljevanju je sledila priprava premaznih formulacij iz utekočinjenega lesa. Prefiltriranemu utekočinjenemu lesu smo najprej izmerili vrednost pH nato pa mu dodajali vodno raztopino natrijevega hidroksida ozioroma v nekaterih primerih raztopino amoniaka, tako da smo dvignili vrednost pH nad 7. Sledilo je dodajanje 30 % vodne raztopine vodikovega peroksida in za tem ponovno merjenje vrednosti pH. Pri tem smo dobili različne nianse tekočih premazov, čemur je sledila izdelava filmov na steklenih podlagah. Filme premazov smo dali v sušilnik na 130 °C, da so se premazi utrdili.

Pri ocenjevanju stopnje utrditve smo ugotovili, kateri premazi so se utrdili in kateri ne. Neutrjene premaze smo izločili iz nadaljnjih poskusov. Hkrati z ugotavljanjem stopnje utrditve smo izvedli tudi meritve deleža suhe snovi pri vsakem premazu posebej. Deležev suhe snovi nismo določali po standardni metodi, saj se premazi v času ene ure niso utrdili, zato smo čas sušenja podaljšali na 24 ur.

Pri merjenju viskoznosti smo prav tako odstopali od standardnega postopka, saj smo namesto čaše z odprtino premera 4 mm vzeli čašo z odprtino premera 6 mm.

Precej pozornosti smo namenili ugotavljanju trdote z metodo dušenja nihanja Königovega nihala. Ugotavliali smo tudi, kako se trdota filma spreminja po utrditvi, med izpostavitvijo laboratorijskim pogojem ali pa v odsotnosti vlage, v eksikatorju. Ugotovili smo, da trdota utrjenih premazov že po nekaj dneh izpostavitve laboratorijski klimi pade na polovico prvotno izmerjene vrednosti. Da bi ugotovili vzrok za opaženi pojav, smo utrjena filma dveh premazov (10 in 13) postavili v eksikator brez prisotnosti vlage, vzporedna vzorca pa smo za enako dolg čas pustili izpostavljeni laboratorijski klimi. Meritve, ki smo jih izvajali vsak dan, so pokazale, da sta premaza higroskopna ter da, najverjetneje zaradi vezave vlage, izgubljata trdoto. Trdota filmov v eksikatorju pa se je celo nekoliko povišala.

Eden najpomembnejših ciljev diplomskega dela so bile meritve barvnih sprememb premazov iz utekočinjenega lesa, po obdelavi z raztopinami vodikovega peroksida. Barvo utrjenih premazov smo merili na več različnih mestih, tako da smo dobili podatke za izračun povprečnih sprememb barve. Ugotovili smo, da se barve po razbarvanju niso kaj dosti razlikovale od barve osnovnega premaza iz utekočinjenega lesa. Še največ razlik smo opazili pri vrednostih L^* in a^* . Vrednosti b^* so se spremenile le minimalno, še najbolj občutno pri premazih z oznakama 4 in 6. Končna sprememba barve ΔE^* pa je imela po poskusu razbarvanja vrednosti od 0,63 do največ 4,52. To je bistveno manj od pričakovanj še posebej če upoštevamo, da so se zaradi delnega razbarvanja nekatere lastnosti utrjenih premazov precej poslabšale.

Določili smo tudi odpornostne lastnosti proti hladnim tekočinam (aceton, voda, kava in etanol). Pri vseh testiranih premazih smo dobil izjemno nizke vrednosti odpornosti. Izjema je bila odpornost premazi 2, 4 in 5 proti acetonu (ocena 5).

Tudi prožnost premazov, določena z metodo po Petersu je bila slaba.

Sklenemo lahko, da poskus razbarvanja utekočinjenega lesa z vodikovim peroksidom ni dal obetavnih rezultatov. Tudi iz ostalih testov je razvidno, da se premazi iz utekočinjenega lesa ne obnesejo najbolje.

7 VIRI

1,4 Dioksan. Wikipedia

<http://sl.wikipedia.org/wiki/Projekt:1,4-Dioksan> (15.03.2010)

Aceton. Wikipedia

<http://sl.wikipedia.org/wiki/Aceton> (15.03.2010)

Alma M.H. Maldas D., Shirashi N. 1998. Liquefaction of several biomass wastes into phenol in the presence of various alkalis and metallic salts as catalysts Journal of polymer, Engineering, 18,3:161-177

Amoniak . Wikipedia

<http://sl.wikipedia.org/wiki/Amonijak> (15.03.2010)

Brenčič J. Lazarini F., 1992. Splošna in anorganska kemija. Ljubljana, Državna založba Slovenije: 276-278

Budija F. 2009. Utekočinjen les; priprava in karakterizacija dvokomponentnega poliuretanskega površinskega sistema na vodni osnovi iz le – tega, ter predlogi/ideje za nadaljevanje raziskave

<http://www.ditles.si/Files/Raziskovalna%20skupina/budija%20Utekocinjen%20les.pdf>
(30.09.2010)

Čufar K. 2006. Anatomija lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 1-2, 151

Destilirana voda. Wikipedia.

http://sl.wikipedia.org/wiki/Destilirana_voda (15.03.2010)

DIN 53150. Barve in laki – Določanje stopnje osušitve z metodo obteževanja. 1971

DIN 53 155. Prüfung von Anstrichstoffen und ähnliche Beschichtungsstoffe. Spanprüfung (nach Peters) von Anstrichen. 1971: 2 str.

DIN 53211. 1987. Lacke, Anstrichstoffe und ähnliche Beschichtungsstoffe. Bestimmung der Auslaufzeit mit dem DIN-Becher (withdrawn in 1996)

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

Etanol. Wikipedia.

<http://sl.wikipedia.org/wiki/Etanol> (15.03.2010)

Glicerol. Wikipedia. (15.03.2010)

<http://sl.wikipedia.org/wiki/Glicerol> (15.03.2010)

Golob V., Golob D. 2001. Teorija barvne metrike. V: Interdisciplinarnost barve. Del 1. V znanosti. Maribor, Društvo koloristov Slovenije: 201-229

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

Koprivar J. 2007. Utekočinjen les kot gorivo: (06.11.2009)

http://www.rr-vel.si/turista/owa/tzs_novice_podrobno_2000?idn=2221&jez=1

Kunaver M. 2009. Les. Enajsta šola , RTV

http://www.rtvslo.si/odprtikop/enajsta_sola/les/ (19.10.2009)

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

Natrijev hidroksid. Wikipedia.

<http://sl.wikipedia.org/wiki/NaOH> (15.03.2010)

Pipa R. 1993. Anatomija in tehnologija lesa. Ljubljana, Zveza društev inženirjev in tehnikov lesarstva : 44-47: 121-135

Poliuretanska pena. 2010. Kemijski inštitut Ljubljana

<http://www.ki.si/raziskovalne-enote/107/podrocja/obnovljivi/>

Shirashi N., Yoshioka M. 1998. Liqefaction of wood and its application. V: Sci. Technol. Polym. Adv. Mater. Proc. Int. Conf. Front. Polym. Adv. Mater. 4th Meeting Date 1997, Edited by Prasad. Paras N. plenum: New York: 699-707

SIST EN ISO 1522. Barve in laki - Preskus trdote z dušenjem nihanja.2001: 13 str.

SIST EN ISO 3251. Barve, laki in plastične mase – Določanje nehlapnih snovi. 2003: 13 str.

SIST EN ISO 2808. Barve in laki – Ugotavljanje debeline plasti. 1999: 36 str

SIST EN 12720 . Pohištvo - Ugotavljanje odpornosti površine proti hladnim tekočinam.
1997: 15 str.

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

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

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Marku Petriču, delovnemu mentorju dr. Francu Budji, ki me je usmerjal pri izvedbi eksperimentalnega dela diplomske naloge. in recenzentu prof.dr. Miljanu Šerneku.

Posebna zahvala gre tudi mojemu dekletu Urški Gradišar za vso pomoč in vzpodbudo pri delu.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Matjaž CENTA

**RAZBARVANJE UTEKOČINJENEGA
LESA Z VODIKOVIM PEROKSIDOM**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2012