

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Andrej LAVRIČ

**PRIPRAVA IN KARAKTERIZACIJA POVRŠINSKEGA
SISTEMA IZ UTEKOČINJENEGA LESA IN
MELAMIN-UREA-FORMALDEHIDNIH SMOL**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2011

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Andrej LAVRIČ

**PRIPRAVA IN KARAKTERIZACIJA POVRŠINSKEGA SISTEMA IZ
UTEKOČINJENEGA LESA IN MELAMIN-UREA-
FORMALDEHIDNIH SMOL**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**PREPARATION AND CHARACTERISATION OF THE COATING
SYSTEM BASED ON LIQUEFIED WOOD AND MELAMINE-UREA-
FORMALDEHYDE RESINS**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2011

Diplomsko delo je bilo opravljeno v okviru visokošolskega strokovnega študija lesarstva na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo BF je dne 10. 3. 2011 odobril naslov diplomskega dela in za mentorja imenoval prof. dr. Marka Petriča, za somentorja dr. Franca Budijo in za recenzenta prof. dr. Milana Šerneka.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

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

Andrej Lavrič

KLJUČNA INFORMACIJSKA DOKUMENTACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*829.1
KG	površinski premaz/utekočinjen les/melamin-urea-formaldehidne smole/FT-IR
AV	LAVRIČ, Andrej
SA	PETRIČ, Marko (mentor)/BUDIJA, Franc (somentor)/ŠERNEK, Milan (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, C. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2011
IN	PRIPRAVA IN KARAKTERIZACIJA POVRŠINSKEGA SISTEMA IZ UTEKOČINJENEGA LESA IN MELAMIN-UREA-FORMALDEHIDNIH SMOL
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	X, 74 str., pregl. 26, 42 sl., 50 vir.
IJ	Sl
JI	sl/en
AI	Pripravili smo površinske premaze na osnovi utekočinjenega lesa. Utekočinjali smo les črnega topola, za reagent smo uporabili dietilen glikol in glicerol, kot katalizator pa žveplovo (VI) kislino. Trem različnim vrstam utekočinjenega lesa, ki smo jih pripravili, smo dodali melamin-urea-formaldehidne smole (Meldur H97, Meldur IV in Meldur MS4). Pripravili smo več različnih premaznih formulacij ter za vsak tip utekočinjenega lesa izbrali po eno, ki smo jo uporabili za nadaljnje preskuse. Izbrane površinske premaze smo v 1 uri utrdili v sušilniku pri 135 °C. Določili smo trdoto in prožnost premazov, njihovo oprijemnost na površino lesa, odpornost premazov proti hladnim tekočinam in odpornost proti suhi in vlažni toploti. Ugotovljene lastnosti smo primerjali z lastnostmi komercialnega premaza na vodni osnovi. Ugotovili smo, da trdota utrjenih premazov od časa utrditve začne počasi padati. Rezultati odpornosti premazov proti hladnim tekočinam so pokazali, da imajo novonastali premazi slabšo odpornost proti vodi, kavi in alkoholu, medtem ko se odpornost proti olju in acetonu ne razlikujeta od odpornosti komercialnega premaza. Izvedli smo tudi infrardečo (FT-IR) analizo spektrov tekočih in utrjenih premazov. FT-IR analiza je pokazala, nastanek novih absorpcijskih trakov pri vseh

utrjenih premazih.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
DC UDC 630*829.1
CX surface coating/liquefied wood/melamine-urea-formaldehyde resins/FT-IR
AU LAVRIČ, Andrej
AA PETRIČ, Marko (supervisor)/BUDIJA, Franc (co - supervisor)/ŠERNEK, Milan (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, C. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2011
TI PREPARATION AND CHARACTERISATION OF COATING SYSTEM BASED ON LIQUEFIED WOOD AND MELAMINE-UREA-FORMALDEHYDE RESINS
DT Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO X, 74 p., 26 tab., 42 fig., 50 ref.
LA Sl
AL sl/en

AB We prepared surface coatings based on liquefied wood. Black poplar wood with diethylene glycol and glycerol as reagents and sulphuric acid (VI) as a catalyst were used for liquefaction. Three types of liquefied wood were prepared, to which melamine-urea-formaldehyde resins (Meldur H97, Meldur IV and Meldur MS4) were added. Various coating formulations were prepared. From these, one formulation for each type of liquefied wood was selected for further testing. The selected coatings were cured in a drying chamber at 135 °C for 1 hour. The hardness and flexibility of the coatings, the coating adhesion to the surface, the resistance of the coating to cold liquids and the resistance to dry and wet heat were determined. The results were compared with the properties of a commercial waterborne, two- component coating. We concluded that the hardness of the coating is decreasing slowly from the time of consolidation. The test results of the resistance of the coating to cold liquids showed that the new coatings have reduced resistance to water, coffee and alcohol, while their resistance to oil and acetone is comparable to the resistance of the commercial coating. Furthermore, the infrared (FT-IR) spectra analysis of liquid and cured films of the coatings was performed, which showed the occurrence of new absorption bands on the spectra.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA INFORMACIJSKA DOKUMENTACIJA	IV
KEY WORDS DOCUMENTATION	V
KAZALO SLIK.....	IX
KAZALO PREGLEDNIC	XI
1 UVOD.....	1
2 SPLOŠNI DEL.....	2
2.1 DEFINICIJA LESA.....	2
2.2 KEMIČNA ZGRADBA LESA.....	2
2.2.1 Celuloza ($C_6H_{10}O_5$) _n	3
2.2.2 Polioze (hemiceluloze)	4
2.2.3 Lignin.....	5
2.2.4 Ekstraktivi.....	6
2.3 UTEKOČINJEN LES.....	7
2.3.1 Mehanizem utekočinjenja.....	8
2.3.2 Uporaba utekočinjenega lesa	10
2.3.2.1 Fenol-formaldehidne smole	10
2.3.2.2 Epoksidne smole	11
2.3.2.3 Poliuretanske pene.....	11
2.3.2.4 Lepila	11
3 MATERIALI IN METODE	12
3.1 MATERIALI.....	12
3.1.1 Topila.....	12
3.1.1.1 Dietilen glikol (v nadaljevanju DEG) ali 2,2-oksidiolanol.....	12
3.1.1.2 Glicerol (v nadaljevanju GLIC)	12

3.1.1.3	1,4 – dioksan	12
3.1.2	Katalizatorji	13
3.1.2.1	Žveplova (VI) kislina.....	13
3.1.2.2	Amonijev klorid	13
3.1.3	Melamin-urea-formaldehidne smole	13
3.1.3.1	Meldur H97	13
3.1.4	Biomasa, ki je bila uporabljena za utekočinjanje	14
3.1.4.1	Les - črni topol (<i>Populus nigra L.</i>).....	14
3.1.5	Premazna sredstva	14
3.1.5.1	Premaz 1 (v nadaljevanju UL+DEG/H97).....	14
3.1.5.2	Premaz 2 (v nadaljevanju UL+DEG/IV)	14
3.1.5.3	Premaz 3 (v nadaljevanju UL+DEG/MS4).....	14
3.1.5.4	Premaz 4 (v nadaljevanju UL+EX DEG/H97)	14
3.1.5.5	Premaz 5 (v nadaljevanju UL+EX DEG/IV)	15
3.1.5.6	Premaz 6 (v nadaljevanju UL+EX DEG/MS4).....	15
3.1.5.7	Premaz 7 (v nadaljevanju UL+GLIC/H97)	15
3.1.5.8	Premaz 8 (v nadaljevanju UL+GLIC/IV)	15
3.1.5.9	Premaz 9 (v nadaljevanju UL+GLIC/MS4).....	15
3.1.5.10	Premaz 10.....	15
3.1.6	Lesni vzorci za nanašanje premazov	16
3.2	PRIPOMOČKI IN NAPRAVE, KI SMO JIH UPORABILI ZA IZVEDBO EKSPERIMENTALNEGA DELA	16
3.2.1	Reaktorska posoda	16
3.2.2	Električni mešalnik	16
3.2.3	Filtri (grade 388, 8 kg/m²)	16
3.2.4	Sušilnik	16
3.2.5	Visokozmogljiva membranska črpalka	16
3.2.6	Rotavapor	17
3.3	METODE.....	18
3.3.1	Sejalna analiza.....	18
3.3.2	Utekočinjanje lesa črnega topola ter določitev izkoristka utekočinjenja.....	18
3.3.2.1	Utekočinjanje lesa z dietilen glikolom	18
3.3.2.2	Utekočinjanje lesa z glicerolom	19
3.3.2.3	Določevanje izkoristka utekočinjenja za sistem topolovina -DEG/ -GLIC.....	20
3.3.3	Filtracija in določevanje deleža nezreagiranega DEG.....	20
3.3.3.1	Filtriranje utekočinjenega lesa z DEG in GLIC.....	20
3.3.3.2	Destilacija zmesi topila 1,4 dioksan - voda	20
3.3.3.3	Določevanje nezreagiranega DEG	21
3.3.3.4	Priprava premaznih formulacij in utrjevanje pri sobni temperaturi	22
3.3.3.5	Poskusi utrjevanja premaznih formulacij v sušilniku.....	22
3.3.4	Nanašanje in utrjevanje premaznih sredstev.....	23
3.3.4.1	Nanašanje premaznih sredstev na pripravljene vzorce.....	23
3.3.4.2	Utrjevanje premaznih sredstev	24
3.3.5	Določanje trdote	25
3.3.5.1	Metoda z dušenim nihanjem (SIST EN ISO 1522).....	25
3.3.5.2	Metoda z razenjem (SIST EN ISO 1518)	26
3.3.6	Določanje prožnosti, elastičnosti.....	26
3.3.6.1	Metoda po Petersu (DIN 53 155 : 1971)	26
3.3.7	Določanje oprijemnosti premaza na podlago.....	27
3.3.7.1	Metoda z odtrgovanjem pečatov (SIST EN ISO 4624).....	27

3.3.8	Določevanje odpornostnih lastnosti površinskega premaza	29
3.3.8.1	Odpornost proti hladnim tekočinam (SIST EN 12720 : 1997).....	29
3.3.8.2	Odpornost premaza proti suhi toploti (SIST EN 12722 : 1997) ter vlažni toploti (SIST EN 12721).....	31
3.3.9	Merjenje infrardečih spektrov (FT-IR).....	32
4	REZULTATI	33
4.1	IZKORISTEK UTEKOČINJENJA LESA Z DEG IN GLICEROLOM.....	33
4.1.1	Izkoristek utekočinjenja z DEG.....	33
4.1.2	Izkoristek utekočinjenja z GLIC	34
4.1.3	Časi utrjevanja premaznih formulacij pri različnih temperaturah	35
4.1.3.1	Utrjevanje premazov 1, 2 ter 3 pri sobni temperaturi 20 °C.....	35
4.1.3.2	Utrjevanje premazov 4, 5 ter 6 pri sobni temperaturi 20 °C.....	37
4.1.3.3	Utrjevanje premazov 7, 8 ter 9 pri sobni temperaturi 20 °C.....	39
4.1.3.4	Utrjevanje premazov 1, 4 ter 7 v sušilniku	41
4.1.4	Trdota premazov 1, 4 in 7.....	43
4.1.4.1	Trdota premazov 1, 4 in 7, določena po metodi z dušenim nihanjem (SIST EN ISO 1522).....	43
4.1.4.2	Trdota premazov 1, 4 in 7, določena po metodi z razenjem (SIST EN ISO 1518)...	46
4.1.5	Prožnost premazov 1, 4 in 7, določena po Petersu (DIN 53 155:1971)	47
4.1.6	Oprijemnost utrjenih premazov 1, 4 in 7 na podlago	47
4.1.7	Odpornostne lastnosti premazov 1, 4 in 7	50
4.1.8	Spektri FT-IR tekočih in utrjenih premazov 1, 4 in 7	53
4.1.8.1	Spektri FT-IR premazov 1 in 4	54
4.1.8.2	Spektri FT-IR premaza 7	56
5	RAZPRAVA IN SKLEPI.....	58
5.1	RAZPRAVA	58
5.2	SKLEPI.....	63
6	POVZETEK	65
7	VIRI	67
8	ZAHVALA.....	73

KAZALO SLIK

Slika 1: Kemična sestava lesa.....	3
Slika 2: Strukturna formula celuloze.....	3
Slika 3: Strukturna zgradba hemiceluloze.....	4
Slika 4: Glavne gradbene enote lignina: p-kumaril alkohol (1), koniferil alkohol (2) in sinapil alkohol (3).....	5
Slika 5: Strukturna formula lignina.....	6
Slika 6: Strukturna formula etilen glikol glukozida.....	9
Slika 7: Strukturna formula 2-hidroksietil levulinata	9
Slika 8: Nastanek levulinske kisline.	9
Slika 9: Reaktorska posoda nad oljno kopeljo (levo) ter električni mešalnik (desno).....	17
Slika 10: Visokozmogljiva membranska črpalka (levo) in Rotavapor (desno).....	17
Slika 11: Laboratorijski sejalnik.	18
Slika 12: Pokrov s katerim smo pokrili čašo (levo) in celoten sistem v katerem poteka reakcija utekočinjenja (desno).	19
Slika 13: Hladilnik rotavaporja, na katerega neposredno povežemo visokozmogljivo membransko črpalko.	21
Slika 14: Premazi med utrjevanjem pri sobni temperaturi 20 °C, različne formulacije.	22
Slika 15: Sušilnik v katerem smo utrjevali premazna sredstva.	24
Slika 16: Površinski sistemi: DEG (levo zgoraj), EX DEG (desno zgoraj) in GLIC (spodaj)	24
Slika 17: Naprava za merjenje trdote z dušenim nihanjem (Königovo nihalo).....	25
Slika 18: «Svinčnik», ki ga uporabljamo za merjenje trdote z metodo z razenjem (SIST EN 1518).....	26
Slika 19: Določanje oprijemnosti z metodo odtrgovanja pečatov (površinski sistemi: DEG - zgoraj levo, EX DEG - zgoraj desno ter GLIC - spodaj).	28

Slika 20: Kronska rezilo (levo) ter trgalna naprava Defelsko PosiTester AT Adhesion Tester (desno).....	28
Slika 21: Celoten sistem za določanje oprijemnosti z metodo odtrgovanja pečatov.....	29
Slika 22: Določanje odpornosti proti tekočinam. Namočeni tamponi so pokriti s steklenimi čašami. (Površinski sistemi: DEG - zgoraj levo, GLIC - zgoraj desno, EX DEG - spodaj).	30
Slika 23: Aluminijast disk, ki smo ga segreli na 85 °C ter položili na vzorec za 20 min.	31
Slika 24: FT-IR spektrometer Perkin elmer Spectrum one.	32
Slika 25: Trdota premazov 1, 4 in 7 v celotnih 21 dneh poskusa.	44
Slika 26: Trdota premaza UL+DEG/H97 v celotnih 21 dneh poskusa.....	44
Slika 27: Trdota premaza UL+EX DEG/H97 v celotnih 21 dneh poskusa.....	45
Slika 28: Trdota premaza UL+GLIC/H97 v celotnih 21 dneh poskusa.....	45
Slika 29: Odstopanje premaza 1 s steklene površine.	46
Slika 30: Lom kohezijske narave pri površinskih sistemih DEG 1 in 3, pri dveh nanosih.....	50
Slika 31: Lom kohezijske narave ter adhezijske narave pri površinskih sistemih EX DEG 1 in 3, pri dveh nanosih.	50
Slika 32: Lom adhezijske narave pri površinskih sistemih GLIC 2 in 3, pri dveh nanosih.	50
Slika 33: Površinski sistem EX DEG po izpostavitvi hladnim tekočinam (levo) ter površinski sistem DEG po izpostavitvi vlažni toploti (desno).	52
Slika 34: Površinski sistem GLIC po izpostavitvi vlažni toploti.....	52
Slika 35: Primerjava spektrov (FT-IR) tekočega premaza 1 (spekter A) z utrjenim premazom 1 (spekter B).....	55
Slika 36: Primerjava spektrov (FT-IR) tekočega premaza 4 (spekter C) z utrjenim premazom 4 (spekter D).	55
Slika 37: Primerjava spektrov (FT-IR) tekočih premazov 1 in 4 (spektra A in C) z utrjenima premazoma 1 in 4 (spektra B in D).	56
Slika 38: Primerjava spektrov (FT-IR) premaza 7 (spektra E) z utrjenim premazom 7 (spektra F).	57
Slika 39: Primerjava spektrov (FT-IR) tekočih premazov 4 in 7 (spektra C in E) z utrjenima premazoma 4 in 7 (spektra D in F).....	57
Slika 40: Izkoristki utekočinjanj topolovega lesa z dietilen glikolom (utekočinjanje 1 – 5) ter z glicerolom (utekočinjanje 5 in 6).	59
Slika 41: Primerjava trdot določene po metodi z nihanjem med premazi pripravljenimi z različnimi reagenti.....	61
Slika 42: Primerjava trdote določene po metodi z razenjem med premazi pripravljenimi z različnimi reagenti.....	61

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Ocene in opis poškodb pri testu določanja prožnosti z metodo po Petersu	27
Preglednica 2: Ocena poškodb površin pri testu določanju odpornosti proti hladnim tekočinam po SIST EN 12720:1997) ter proti suhi in vlažni toploti po standardih SIST EN 12722 : 1997 in SIST EN 12721 : 1997).....	30
Preglednica 3: Deleži utekočinjenega lesa (DUL) za vsako reakcijo utekočinjanja posebej..	34
Preglednica 4: Deleži utekočinjenega lesa (DUL) za vsako reakcijo utekočinjanja posebej..	34
Preglednica 5: Rezultati utrjevanja za premaz 2 (UL+ DEG/IV).....	36
Preglednica 6*: Rezultati utrjevanja za premaz 1 (UL+ DEG/H97).	36
Preglednica 7*: Rezultati utrjevanja za premaz 3 (UL+ DEG/ MS4).....	36
Preglednica 8: Rezultati utrjevanja za premaz UL+EX DEG/ H97 pri sobni temperaturi 20°C.	37
Preglednica 9: Rezultati utrjevanja za premaz UL+EX DEG/IV pri sobni temperaturi 20°C.	38
Preglednica 10: Rezultati utrjevanja za premaz UL+EX DEG/MS4 pri sobni temperaturi 20°C.....	38
Preglednica 11: Rezultati utrjevanja premaza UL+GLIC/H97 pri sobni temperaturi 20 °C. .	39
Preglednica 12: Rezultati utrjevanja premaza UL+ GLIC/ IV pri sobni temperaturi 20 °C..	40
Preglednica 13: Rezultati utrjevanja premaza UL+GLIC/MS4 pri sobni temperaturi 20 °C .	40
Preglednica 14: Rezultati utrjevanja za premaze 1, 4 in 7 različnih sestav pri 60 °C.....	41
Preglednica 15*: Rezultati utrjevanja za tri premaze 1, 4 in 7 različnih sestav pri (103 ± 2) °C in času 20 min.	42
Preglednica 16: Rezultati utrjevanja za premaze 1, 4 in 7. Premazi so bili naneseni na smrekov masivni les, sušilnik (103 ± 2) °C.....	42
Preglednica 17: Rezultati trdote za premaz 1, določene po metodi z razenjem (SIST EN ISO 1518)	46

Preglednica 18: Rezultati trdote za premaz 4, določene po metodi z razenjem (SIST EN ISO 1518)	47
Preglednica 19: Rezultati trdote za premaz 7, določene po metodi z razenjem (SIST EN ISO 1518)	47
Preglednica 20: Rezultati prožnosti premazov 1, 4 in 7 z metodo po Petersu (DIN 53 155:1971).....	47
Preglednica 21: Vrednosti oprijemnosti za premaz UL+DEG/H97.	48
Preglednica 22: Vrednosti oprijemnosti za premaz UL+EX DEG/H97.	49
Preglednica 23: Vrednosti oprijemnosti za premaz UL+GLIC/H97.	49
Preglednica 24: Povprečne vrednosti suhe oprijemnosti za površinske sisteme.	49
Preglednica 25: Ocene odpornosti proti hladnim tekočinam, suhi in vlažni toploti.	51
Preglednica 26: Karakteristični trakovi v nihajnih (FT-IR) spektrih lesa.	53

1 UVOD

Uporaba lesa, ki je najbolj razširjen obnovljiv vir v Sloveniji, je danes vse bolj pomembna, zato njegova poraba nenehno narašča. S tem nastaja vedno več lesnih ostankov, ki jih lahko koristno uporabimo.

Pri mehanski obdelavi lesa nastanejo lesni ostanki, ki jih lahko uporabimo na različne načine, npr. za pridobivanje energije s sežigom ostankov, uporabljamo jih v proizvodnji celuloze in papirja, za izdelavo lesnih plošč (iverne plošče in vlaknene plošče) ali pa jih spremenimo v obliko, ki je primerna za pripravo polimerov. Poznamo tri načine pretvorbe biomase: biokemično ter toplotno kemično pretvorbo (z uporabo kemikalij pri povišani temperaturi in/ali tlaku) in kemično pretvorbo. Toplotno kemična pretvorba je danes najbolj pogosta in jo lahko delimo na uplinjanje, pirolizo ter utekočinjanje lesa (Budija in sod., 2009).

Utekočinjanje lesa je že nekaj let poznan postopek za toplotno kemično predelavo lesne biomase. Razvita sta dva postopka utekočinjanja in sicer utekočinjanje s polihidričnimi alkoholi (polioli) ter utekočinjanje s fenoli. Les utekočinjen s polihidričnimi alkoholi se večinoma uporablja za izdelavo poliuretanskih pen, medtem ko se les, utekočinjen s fenoli, uporablja za izdelavo fenol-formaldehidnih smol.

Zaradi čedalje ostrejših okoljevarstvenih zahtev, kamor sodijo tudi uredbe in direktive za zmanjšanje emisij lahko hlapnih organskih spojin (HOS), so bili v uporabo vpeljeni tudi dvokomponentni poliuretanski premazi na vodni osnovi. Prvič so bili taki premazi opisani leta 1988 (Bock, 2001). Zaradi težnje po uporabi obnovljivih virov (biomase, tudi lesa) razvijajo nove metode za njihovo čim učinkovitejšo uporabo pri pripravi polimerov. Ena od možnih rešitev je uporaba utekočinjenega lesa, za pripravo veziv za površinske premaze (Budija in sod, 2009a).

Namen diplomske naloge je bil preučiti možnost vključitve utekočinjenega topolovega lesa v melamin-urea-formaldehidne smole ter novonastale premaze okarakterizirati. Odpornostne lastnosti premazov novega tipa smo primerjali z lastnostmi dvokomponentnega komercialnega premaza na vodni osnovi.

2 SPLOŠNI DEL

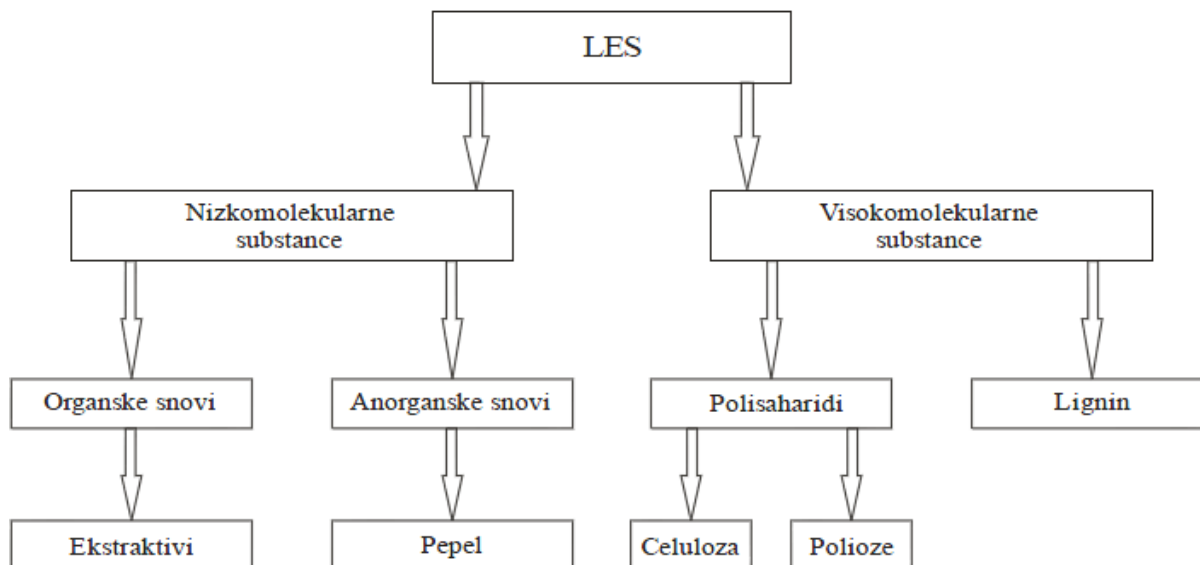
2.1 DEFINICIJA LESA

Botanično je les sekundarni ksilem, ki ga kambij v procesu sekundarne (debelitvene) rasti producira navznoter, torej v smeri stržena. Tehnično ga je mogoče definirati kot trdo vlakneno snov pod skorjo debel, vej in grmov. Les je torej biološki material, je tkivo sestavljeno iz celic, ki opravljajo skupno nalogo. Opravljajo prevajanje vode ter skladiščenje hrane, vlakna pa imajo mehansko funkcijo. Večina celic v lesu je mrtvih, z izjemo parenhimskih celic v beljavi. Tako mrtve celice izvajajo prevajanje vode in mehanske funkcije, medtem ko žive celice opravljajo prevajanje in skladiščenje hrane.

Najznačilnejši elementi listavcev so traheje, ki so specializirane za aksialni transport vode. Osnovno tkivo je iz vlaken, ki jih glede na stopnjo redukcije obokanih pikenj oz. glede na stopnjo specializacije za mehansko funkcijo uvrščamo v traheide, vlaknaste traheide in libriformska vlakna. Aksialni parenhim pri listavcih le redko manjka. V splošnem je mnogo bolj obilen kot pri iglavcih in lahko v ekstremnih primerih (balza) doseže tudi do 74 % lesnega tkiva, pri čemer prevzame vlogo osnovnega tkiva (Čufar, 2002).

2.2 KEMIČNA ZGRADBA LESA

Kemično v lesu razlikujemo visokomolekularne substance, to so celuloza, polioze (hemiceluloze) in lignin, ki so prisotne v vseh vrstah lesa ter nizkomolekularne substance, to so ekstraktivi in mineralne snovi (slika 1). Nizkomolekularne substance se v lesu pojavljajo v manjših količinah, vrsta omenjenih snovi in njihova količina sta odvisni od drevesne vrste.

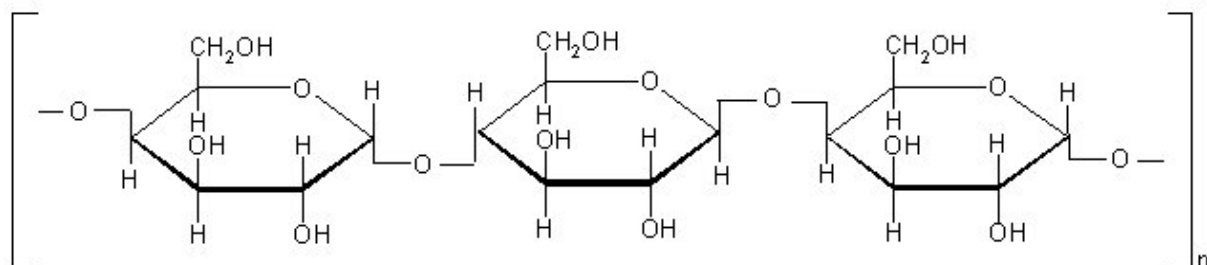


Slika 1: Kemična sestava lesa (Zule, 2004).

Les je sestavljen iz približno 50 % ogljika, 44 % kisika in 6 % vodika in majhne količine anorganskih sestavin (Rowell, 2005; Fengel in Wegener 1984).

2.2.1 Celuloza ($C_6H_{10}O_5$)_n

Celuloza je najbolj razširjen polimer na svetu. Je osnova strukture rastlinskih celic in iz tega sledi, da je najbolj pomembna substanca, ki jo proizvajajo živi organizmi. Najdemo jo v vseh rastlinah, od visoko razvitih dreves do primitivnih organizmov kot so morske trave in tudi v bakterijah. Kemično je celuloza linearni polimer glukan, v katerem so D-glukopiranozne enote povezane z β -(1→4)-glikozidnimi vezmi. V osnovi je celuloza sestavljena iz ponavljajočih se enot celobioze dolžine 1,03nm (slika 2).



Slika 2: Strukturna formula celuloze (Predojević, 2010).

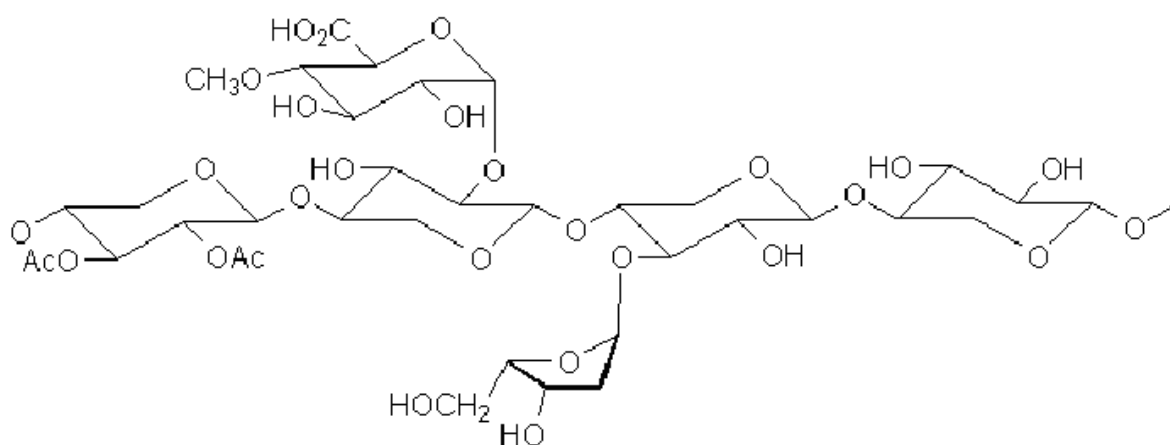
V lesu je visoko kristalinična, s 65 % območij, ki imajo kristalinično obliko. Ostala območja pa so amorfna z nižjo gostoto. Ima obliko vlaken in je netopna v večini topil. Raztaplja se v močnih kislinah, kot so 72 % žveplova(VI) kislina, 41 % klorovodikova kislina in 85 % fosforjeva(V) kislina (Rowell,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

2.2.2 Polioze (hemiceluloze)

Polioze so sestavljene iz različnih sladkornih enot, molekulske verige pa so v primerjavi z celulozo veliko bolj razvejane in krajše. Verigo polioz lahko sestavlja ena glavna enota (homopolimer) ali pa dve ali več enot (heteropolimer) (slika 3). Iglavci vsebujejo do 30 %, listavci pa od 27 % do 40 % polioz. Sladkorne skupine ki gradijo polioze, lahko razdelimo v štiri skupine: pentoze, heksoze, heksuronske kisline, in deoksi-heksoze (Fengel in Wegener, 1984).

- Med pentoze spadajo: D-ksiloza, L-arabinopiranoza, in L-arabinofuranoza.
- Med heksoze spadajo : D-glukoza, D-manoza, D-galaktoza.
- Med heksuronske kisline spadajo: D-glukuronska kislina, D-metilglukuronska kislina in D-galakturonska kislina.
- Med deoksi-heksoze spadajo: L-ramnoza in L-fruktoza.

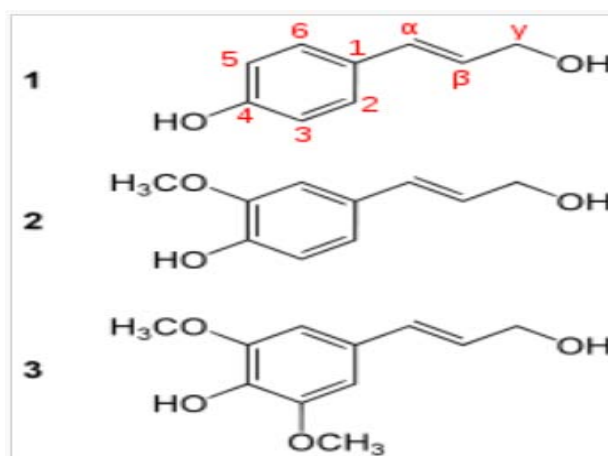
Hemiceluloza in celuloza sta netopni v vodi.



Slika 3: Strukturna zgradba hemiceluloze (Predojević, 2010).

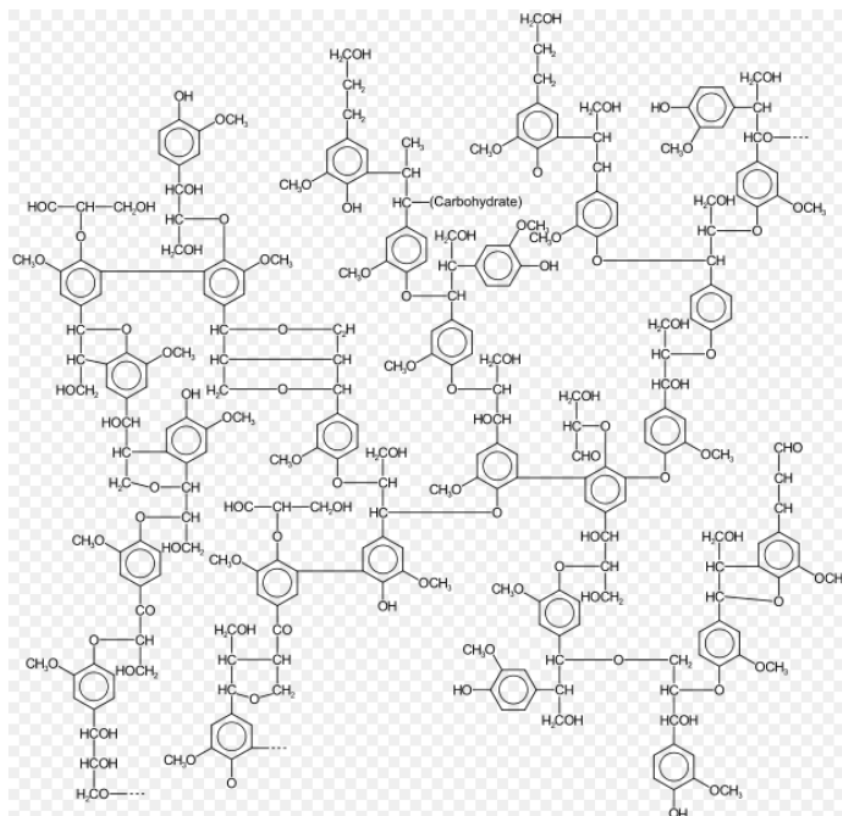
2.2.3 Lignin

Za celulozo je lignin najbolj razširjen in pomemben organski polimer v rastlinskem svetu. Poveča trdnostne lastnosti lesa. Je amorfen in v glavnem aromatski polimer, sestavljen iz fenilpropanskih enot, ki se na različne načine povezujejo med seboj. Glavne gradbene enote lignina so: p-kumaril, koniferil alkohol in sinapil alkohol (slika 4).



Slika 4: Glavne gradbene enote lignina: p-kumaril alkohol (1), koniferil alkohol (2) in sinapil alkohol (3) (<http://en.wikipedia.org/wiki/Lignin>).

V lesu listavcev je 18 % - 25 % lignina, v lesu iglavcev pa 25 % - 35 % lignina. Lignin v lesu iglavcev imenujemo gvajacilni lignin in je pretežno produkt polimerizacije koniferil alkohola. Lignin v lesu listavcev imenujemo gvajacilno-siringilni lignin in je pretežno kopoimer koniferil in sinapil alkohola (Fengel in Wegener, 1984; Rowell, 2005).



Slika 5: Strukturna formula lignina (<http://en.wikipedia.org/wiki/Lignin>).

Vse tri komponente se med sabo v lesu tesno prepletajo (slika 5). Med njimi obstajajo tako fizikalne povezave kakor tudi prave kemijske vezi. Lignin je kemijsko v glavnem vezan na polioze. Za povezavo rabijo predvsem stranske skupine polioz, to so predvsem arabinoza in galaktoza. V večini primerov pa gre za etrske, estrske ter glikozidne vezi (Zule, 2004).

2.2.4 Ekstraktivi

Ekstraktivi so monomeri, dimeri in polimeri. To je skupina velikega števila različnih snovi, ki jih iz lesa lahko ekstrahiramo z različnimi topili. V splošnem velja da imajo iglavci več ekstraktivov kot listavci. Največ ekstraktivov se nahaja v jedrovini, lahko pa jih najdemo delno tudi v vejah in koreninah. Za tropske in subtropske lesove je značilno, da vsebujejo več ekstraktivov. Sestava in količina ekstraktivov variirata med različnimi drevesnimi vrstami. Razdelimo jih v dve skupini. Prva skupina zajema terpene, lignane, stilbene in druge aromatske skupine. Druga skupina pa zajema maščobe, voske, maščobne kisline in alkohole, steroide ter višje ogljikovodike. Med njimi najdemo tudi anorganske snovi. Njihova vsebnost

je majhna, vendar so mnoge pomembne za rast drevesa. Glavni elementi v pepelu so predvsem kalcij, kalij ter magnezij (Fengel in Wegener, 1984; Rowell, 2005).

2.3 UTEKOČINJEN LES

Utekočinjen les je produkt reakcije lesa (lesnih polimerov) s polihidroksi alkoholi ob prisotnosti kisline. Pri reakciji porušimo gradnike lesa. Sestavine utekočinjenega lesa nastanejo z reakcijo z alkoholi in njihova kemijska struktura večinoma ni znana. Utekočinjen les je zmes razgradnih produktov lignina, celuloze, polioz, ekstraktivov kakor tudi zmes teh produktov s kombinacijami le teh (Budija, 2009). Mehanizme utekočinjenja modela lignina so preučevali pri utekočinjanju s fenolom. Z različnimi metodami so ugotovili prisotnost najmanj 30 različnih spojin.

Prevladujoča načina utekočinjanja sta utekočinjanje s fenoli in utekočinjanje s polioli (polihidričnimi alkoholi). Ena od možnosti utekočinjanja je tudi segrevanje z uporabo mikrovalovnega sevanja. Na tak način lahko pri uporabi enostavnih glikolov in organskih kislinskih anhidridov z dodatkom fosforjeve (V) kisline kot katalizatorja, že v 20 min dosežemo popolno utekočinjanje lesa (Kržan in Kunaver, 2006). Lesno maso lahko brez katalizatorja utekočinimo samo pri visoki temperaturi ter pod visokim tlakom. Pri uporabi določenih topil ter katalizatorjev, pa lahko utekočinjanje poteka tudi pri zračnem tlaku in pri nižji temperaturi (150 °C).

V literaturi lahko zasledimo pet različnih procesov utekočinjenja lesa.

- Prvi proces uporablja fenole kot topila ter primerne katalizatorje (kisline ali baze). Shiraishi in Hse (2000) sta z utekočinjanjem v fenolu s kreozotom obdelanega bora, pripravila modele smole novolak. Ugotovila sta, da so te smole uporabne tudi za izdelavo lepil za vezane plošče.
- Pri drugem procesu uporabljajo ciklične karbonate (Xie in Chen, 2005; Mun in sod., 2001).
- Tretji sistem utekočinjenja poteka z ionskimi tekočinami. Honglu in Tiejun (2006) sta ugotovila, da je utekočinjanje lesa z ionskimi tekočinami na osnovi imidazola, hitro (25 min) ter popolnoma brez ostankov. Poteka pa pri 120 °C.

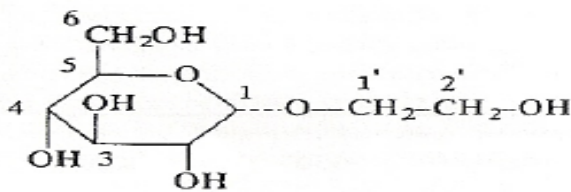
- Pri četrtem sistemu uporabljamo diestre, ki so estri dikarboksilne kisline (HOOC-R-COOH).
- Peti sistem uporablja polihidroksilne alkohole. Lin in Hse (2005), sta za utekočinjanje uporabila mešanico polietilen glikola 400 (PEG 400) in glicerina, fosforjeve kisline kot katalizatorja in železove soli kot dodatka.

Asano in sod. (2007) in Kobayashi in sod. (2000) so na ta način utekočinjenja pripravili epoksi smole. Medtem ko je na ta način poliuretanske filme pripravil Kurimoto s sod. (2000) in Kurimoto s sod. (2001), sta na isti način poliuretanske pene pripravila tudi Alma in Shiraishi (1998) ter Yao in sod. (1996), (cit. Po Budija in sod, 2009).

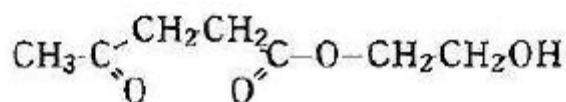
2.3.1 Mehanizem utekočinjenja

Mehanizem utekočinjenja lesa in sorodnih spojin do danes še vedno ni popolnoma pojasnjen. Potek reakcije je zadovoljivo opisan za celulozo in polioze, reakcije lignina pa do danes še niso popolnoma definirane. Dokazane pa so nekatere hipoteze:

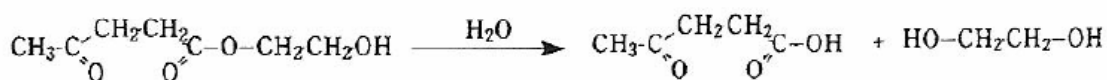
- Utekočinjanje polisaharidov, ki predstavljajo glavnino lesne mase, poteka z alkoholi oziroma najpogosteje s fenolom ob uporabi H_2SO_4 z alkoholizo oziroma fenolizo glukozidne vezi.
- Hitrost utekočinjenja je odvisna od količine dodanega glikola ter kisline. Utekočinjanje amorfne polisaharida, kot je škrob, je zelo hitro, med tem ko je utekočinjanje kristalinične celuloze veliko počasnejše (Tišler, 2002).
- Pri utekočinjanju polisaharidov z alkoholi ali fenoli najprej nastanejo ustrezni glukozidi. Yamada in Ono (2001) sta preučevala potek mehanizma utekočinjenja celuloze z etilen glikolom in ugotovila, da celuloza med utekočinjanjem najprej razpade na monomerne glukozide (slika 6), ki s časom reakcije (nad 60 min) še naprej razpadejo na 2 - hidroksietil levulinat (slika 7). Hidroliza 2 - hidroksietil levulinata pripelje do nastanka levulinske kisline (slika 8). Tako na začetku nastane veliko glukozidov, katerih delež se s časom reakcije zmanjšuje, delež levulinske kisline pa se večja. (Čuk in Kunaver 2009)



Slika 6: Strukturna formula etilen glikol glukozida (Yamada in Ono, 2001).



Slika 7: Strukturna formula 2-hidroksietil levulinata (Yamada in Ono, 2001).



Slika 8: Nastanek levulinske kisline (Yamada in Ono, 2001).

- Hemiceluloze med procesom utekočinjenja lesa s hidrolizo razpadejo na očetno kislino, sladkorje in furfural.
- Mehanizem utekočinjenja lesa ob uporabi fenola so preučevali s kislinskimi katalizatorji, kot tudi brez njih. Izbrali so modelno substanco gvajacil-glicerol-gvajacil eter (GG). Ugotovili so da GG pri povišani temperaturi, brez katalizatorja, razpade na različne radikale.
- Očetna kislina kot katalizator močno pospeši homolizo. Če jo dodamo modelni substanci GG, reakcija poteče že pri 150 °C; reakcijski produkti pa so podobni tistim ki jih dobimo pri visoki temperaturi brez katalizatorja. Če kot katalizator uporabimo H₂SO₄, nastopajo razgradnje reakcije in kondenzacijske reakcije razgradnjih produktov z dodanim fenolom (Tišler, 2002).

- Pri utekočinjanju iglavca s fenolom, so preučevali vpliv organske sulfonske kisline kot katalizatorja. Uporabili so pet različnih organskih sulfonskih kislin:
 - benzen sulfonsko kislino (BSA)
 - metansulfonsko kislino (MSA)
 - 1,5-naftalendisulfonsko kislino (NDSA)
 - 1-naftalensulfonsko kislino (NSA) in
 - p-toluensulfonsko kislino (PDA)

Za vseh pet kislin se je izkazalo, da so dobri katalizatorji za utekočinjanje s fenoli (Mun in sod., 2006).

- Utekočinjanje lignina, ki ga je v nekaterih drevesnih vrstah tudi do 30 % je najmanj poznano. Kot modelno substanco pri utekočinjanju lignina s fenolom so uporabili gvajacilglicerol- β -gvajacil eter (Lin in sod., 2001). Dokazali so nastanek benzilnega kationa, ki tvori različne derivate s fenolom. Potek utekočinjanja lignina z polihidroksi alkoholi pa sploh še ni raziskan. (cit. po Kunaver in Jasiukatyte, 2008)

2.3.2 Uporaba utekočinjenega lesa

2.3.2.1 Fenol-formaldehidne smole

Če les utekočinimo s fenolom v kislem mediju in mu dodamo formaldehid, dobimo odlično smolo novolak. Prednost te sinteze je, da formaldehid deluje tako, da v smoli nimamo nezreagirane fenola. Obnašanje teh smol v tekočem stanju je podobno obnašanju komercialne smole novolak. Mehanske lastnosti utrjenih produktov utekočinjenega lesa fenol - formaldehidnimi smolami pa celo prekašajo lastnosti komercialnih smol novolak (Tišler, 2002). Če les utekočinimo s fenolom v alkalnem mediju in mu dodamo formaldehid, dobimo rezolne smole, ki so dokaj viskozne. Pene, ki so jih napravili iz takih smol, so imele večjo gostoto in tudi mehanske lastnosti so bile boljše od lastnosti pen, ki so jih izdelali iz komercialnih rezolnih smol. Da bi zmanjšali gostoto pene iz utekočinjenega lesa so smolo mešali s komercialno krezolno smolo, vendar so se ob tem poslabšale njene mehanske lastnosti (Lee in sod., 2002).

2.3.2.2 Epoksidne smole

Kadar utekočinjen les reagira z epoksidnimi spojinami, dobimo nove vrste smol. Preučili so pogoje utrjevanja in lastnosti dobljenih produktov. Les so utekočinjali z zmesjo polietilen glikola in glicerola z dodatkom katalizatorja H_2SO_4 . Epoksidne komponente, ki so jih izbrali, so bile tetraeten glikol diglicidil eter (TEGDGE), dieten glikol diglicidil eter (DEGDGE), eten glikol diglicidil eter (EGDGE) in diglicidil eter bisfenola A (DGEBA). Kot utrjevalec so uporabili trieten tetramin (TETA). Pod pogoji, ki so jih spreminjali, so dobili smole, za katere so ugotovili, da se njihove lastnosti izboljšajo s povišanjem deleža utekočinjenega lesa (Kobayashi in sod., 2000). Z izdelavo epoksidnih smol so les utekočinjali tudi z rezorcinolom ($C_6H_6O_2$) in sicer z katalizatorjem (H_2SO_4), kot tudi brez njega. Utekočinjenemu lesu so dodali epiklorohidrin in smolo sintetizirali po že znanem postopku izdelave epoksi smol. Smole izdelane na ta način so izkazale zelo dobre mehanske in adhezivne lastnosti (Kishi in sod., 2006).

2.3.2.3 Poliuretanske pene

Raziskovalci so uspeli izdelati biorazgradljive poliuretanske pene iz utekočinjenega lesa, kot tudi iz utekočinjenega odpadnega papirja in škroba. Pri utekočinjanju so kot reagent uporabili zmes polietilen glikola in glicerola ter žveplove (VI) kisline kot katalizatorja ter dodali polimerni metil difenil diizocianat (MDI). Izdelane pene so imele primerno gostoto ter dobre mehanske lastnosti (Lee in sod., 2002a).

2.3.2.4 Lepila

Izdelali so tudi dizocianatna lepila na osnovi utekočinjenega lesa, ki zagotavljajo varno uporabo, trajnost ter reciklažo in tako lahko učinkovito nadomestijo lepila na osnovi formaldehida (Kunaver in Jasiukatyte, 2008). Les so utekočinili z mešanico polietilen glikola in glicerola ob dodatku katalizatorja (H_2SO_4) in dodali diizocianat (pMDI). Pridobljeno lepilo so uporabili za izdelavo vezanih plošče. Testi so pokazali dobro strižno trdnost ter majhne emisije formaldehida (CH_2O) in acetaldehida (C_2H_4O) (Tohmura in sod., 2005).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Topila

3.1.1.1 Dietilen glikol (v nadaljevanju DEG) ali 2,2-oksidiolanol

Proizvajalec: MERCK Schuchgard OHG., Eduard-Buchner-Strasse Hohenbrunn Deutschland

Formula: $C_4H_{10}O_3$

M= 106,12g/mol

Gostota : 1,115g/cm³ pri 20 °C

3.1.1.2 Glicerol (v nadaljevanju GLIC)

Proizvajalec: Kemika d. d., Zagreb, Hrvaška

Formula: $C_3H_8O_3$

Gostota: 1,248 g/cm³ pri 20 °C

3.1.1.3 1,4 – dioksan

Formula: $C_4H_8O_2$

M = 88,11 g/mol

Gostota: 1,033 g/cm³ pri 20 °C

vrelišče 101,1 °C

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

3.1.2 Katalizatorji

3.1.2.1 Žveplova (VI) kislina

Proizvajalec: CARLO ERBA Reagents, Zastopnik v Sloveniji Kefo Lab d. o. o., Brnčičeva 29, Ljubljana

Formula : H_2SO_4

M= 98,09 g/mol

Gostota: $1,835 \text{ g/cm}^3$ pri 20°C

3.1.2.2 Amonijev klorid

Formula : NH_4Cl

M = 53,491 g/mol

Gostota $1,5274 \text{ g/cm}^3$

(http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_chloride)

3.1.3 Melamin-urea-formaldehidne smole

3.1.3.1 Meldur H97

Proizvajalec : MELAMIN Kemična tovarna d. d. Kočevje

Barva: Mlečno bela viskozna tekočina

pH: 9, 2 – 9, 5 pri 20°C

Vrelišče: približno 100°C

Gostota (20°C): 1210 kg/m^3

Topnost v vodi: 10g/l pri 20°C

(www.melamin.si/file/4157/file.html)

3.1.4 Biomasa, ki je bila uporabljena za utekočinjanje

3.1.4.1 Les - črni topol (*Populus nigra* L.)

Iverje topola smo na utekočinjanje pripravili s sejhalno analizo (glej poglavje 3.3.1).

3.1.5 Premazna sredstva

3.1.5.1 Premaz 1 (v nadaljevanju UL+DEG/H97)

Premaz 1 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem (postopek je opisan v poglavju 3.3.2.1). Utekočinjenemu lesu, ki vsebuje nezreagiran dietilen glikol, smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur H97.

3.1.5.2 Premaz 2 (v nadaljevanju UL+DEG/IV)

Premaz 2 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu, ki vsebuje nezreagiran dietilen glikol, smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur IV.

3.1.5.3 Premaz 3 (v nadaljevanju UL+DEG/MS4)

Premaz 3 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu, ki vsebuje nezreagiran dietilen glikol, smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur MS4.

3.1.5.4 Premaz 4 (v nadaljevanju UL+EX DEG/H97)

Premaz 4 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu, kateremu smo odpareli nezreagiran dietilen glikol, smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur H97.

3.1.5.5 Premaz 5 (v nadaljevanju UL+EX DEG/IV)

Premaz 5 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu, kateremu smo odpareli nezreagiran dietilen glikol, smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur IV.

3.1.5.6 Premaz 6 (v nadaljevanju UL+EX DEG/MS4)

Premaz 6 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu, kateremu smo odpareli nezreagiran dietilen glikol, smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur MS4.

3.1.5.7 Premaz 7 (v nadaljevanju UL+GLIC/H97)

Premaz 7 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z glicerolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem (postopek je opisan v poglavju 3.3.2.2). Utekočinjenemu lesu z glicerolom smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur H97.

3.1.5.8 Premaz 8 (v nadaljevanju UL+GLIC/IV)

Premaz 8 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z glicerolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu z glicerolom smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur IV.

3.1.5.9 Premaz 9 (v nadaljevanju UL+GLIC/MS4)

Premaz 9 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z glicerolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu z glicerolom smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur MS4.

3.1.5.10 Premaz 10

Vodni transparentni dvokomponentni lak YOM750, ki je pripravljen po navodilih proizvajalca (Renner Italia S. p. a).

3.1.6 Lesni vzorci za nanašanje premazov

Premaze (1, 4 in 7) smo nanašali na vzorce dimenzij 230 mm x 320 mm x 18 mm. Vzorci so bili iz iverne plošče, furnirane z bukovim furnirjem (*Fagus sylvatica* L.).

3.2 PRIPOMOČKI IN NAPRAVE, KI SMO JIH UPORABILI ZA IZVEDBO EKSPERIMENTALNEGA DELA

3.2.1 Reaktorska posoda (slika 9)

Proizvajalec: IKA – Werke GmbH & Co. KG, D – 79219 Staufen, Nemčija

Oznaka: HB4 – basic

3.2.2 Električni mešalnik (slika 9)

Proizvajalec: IKA – Werke GmbH & Co. KG, D – 79219 Staufen, Nemčija

Oznaka: RW2O – digital

3.2.3 Filtri (grade 388, 8 kg/m²)

Proizvajalec: SARTORIUS STEDIM biotech

3.2.4 Sušilnik

Smo uporabili za sušenje iverja ter filtrov

Proizvajalec: KAMBIČ

Oznaka: SP-120 easy

3.2.5 Visokozmogljiva membranska črpalka (slika 10)

Proizvajalec: VACUUMBRAND GmbH & Co. KG, 79877 Wertheim, Nemčija

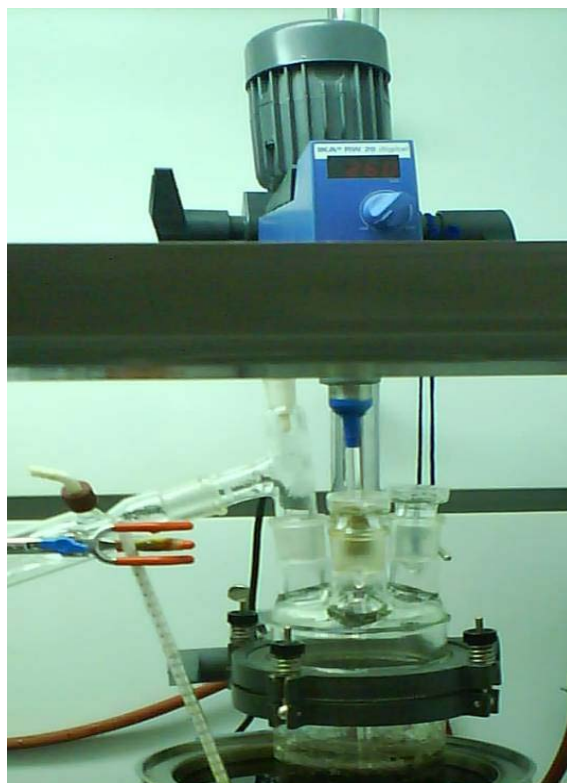
Oznaka: CVC 3000

Kapaciteta: 2,8 m³/h pri maksimalnem tlaku, ki znaša 0,6 mbar.

3.2.6 Rotavapor (*slika 10*)

Proizvajalec: Büchi Labortechnik AG, CH – 9230 Flawil

Oznaka: RE 121



Slika 9: Reaktorska posoda nad oljno kopeljo (levo) ter električni mešalnik (desno).



Slika 10: Visokozmogljiva membranska črpalka (levo) in Rotavapor (desno).

3.3 METODE

3.3.1 Sejalna analiza

Sejalno analizo smo uporabili, da smo dobili iveri lesa črnega topola podobnih dimenzij. Posebej smo natehtali 500 g iverja topolovine v zgornje sito in sejali 15 min skozi sita različnih odprtin (14; 6; 4; 2; 1,5; 1,27; 1; 0,6; 0,237 mm). Postopek smo ponovili tri krat in se odločili za frakcijo 0,237 mm, ker je le - ta predstavljala večinski delež žagovine. Sejalna analiza je potekala v laboratorijskem sejalniku (slika 11).



Slika 11: Laboratorijski sejalnik.

3.3.2 Utekočinjanje lesa črnega topola ter določitev izkoristka utekočinjenja

3.3.2.1 Utekočinjenje lesa z dietilen glikolom

Les črnega topola (frakcija 0,237) smo utekočinjali v reaktorski posodi pri optimalnih pogojih ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, čas utekočinjenja približno 80 - 90 min, masno razmerje les : dietilen glikol = 1 : 5, (100 g : 500 g) s 3 % dodatkom žveplove kisline na maso dietilen glikola), ki so bili določeni v prejšnjih raziskavah (Budija in sod; 2009). Po prehodu reakcijske zmesi v viskozno stanje (po približno 20 min) je bilo potrebno zmes konstantno mešati. V ta namen smo uporabili električni mešalnik (slika 9). Vrtljaji so se gibali v območju od 160 /min na začetku ter tja do 200 /min proti koncu reakcije, reakcijsko posodo smo pokrili s posebnim

pokrovom (slika 12, levo), ki nam omogoča usmeriti ohlajene kondenzirane pare oziroma stranske produkte v posebno čašo. Celoten sistem je prikazan na sliki 12, desno.

3.3.2.2 Utekočinjanje lesa z glicerolom

Les črnega topola smo utekočinjali v reaktorski posodi pri temperaturi 180 °C in času utekočinjenja 105 min. Ravno tako smo dodali 3 % žveplove kisline glede na maso glicerola (Budija in sod., 2009b). Pri utekočinjanju z glicerolom smo uporabili dve različni masni razmerji med lesom in glicerolom ((les : glicerol = 1 : 2, (125 g : 250 g) ter 1:5, (100 g : 500 g)). Po prehodu reakcijske zmesi v viskozno stanje je bilo potrebno zmes konstantno mešati. V ta namen smo uporabili električni mešalnik (slika 9). Vrtljaji na mešalniku so bili višji (600 /min – 900 /min), kot pri utekočinjenju lesa z dietilen glikolom, ker je pri nižjih obratih reakcijska zmes pričela rasti oz. »kipeti« in je obstajala verjetnost, da bi reakcijska zmes prešla iz čaše v silikonsko olje, kar pa ni priporočljivo. Reakcijsko posodo smo ravno tako, kot v prej opisanem primeru utekočinjenja lesa z dietilen glikolom pokrili s posebnim pokrovom (slika 12, levo), ki je omogočil usmeriti kondenzirane pline oziroma stranske produkte reakcije v posebno čašo. Celoten sistem je prikazan na sliki 12, desno.



Slika 12: Pokrov s katerim smo pokrili čašo (levo) in celoten sistem v katerem poteka reakcija utekočinjenja (desno).

3.3.2.3 Določevanje izkoristka utekočinjenja za sistem topolovina -DEG/ -GLIC

Izkoristek utekočinjenja je v glavnem odvisen od temperature in časa reakcije ter razmerja med lesom in DEG / GLIC (Budija in sod., 2009 / 2009b). Po končani reakciji utekočinjenja smo sistem prefiltrirali (glej poglavje: 3.3.3) in izračunali delež utekočinjenega lesa (DUL) po enačbi:.

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

W_2 – Masa filtra pred filtriranjem (g)

W_1 – Masa filtra po filtriranju (g)

W_3 – Masa lesa, ki smo ga uporabili za utekočinjenje (v tem primeru 100g)

3.3.3 Filtracija in določevanje deleža nezreagiranega DEG

3.3.3.1 Filtriranje utekočinjenega lesa z DEG in GLIC

Po končani reakciji utekočinjenja smo produkte razredčili z zmesjo topil (1,4 – dioksan : voda v masnem razmerju 1 : 4) ter jih prefiltrirali. Za filtracijo smo uporabili filtre (predhodno smo jih stekali oz. določili W_2 ter jih osušili v sušilniku pri 103 °C za 30 min) z oznako grade 388, 84g/m² proizvajalca SARTORIUS STEDIM biotech. Za hitrejše filtriranje smo uporabili visokozmogljivo membransko črpalko (slika 10, levo). Po končanem filtriranju, filtre na katerih je ostala oborina smo ponovno dali v sušilnik pri temperaturi 130 °C za 24 ur, nato pa smo jih ponovno stekali (W_1). Celoten sistem za filtracijo je prikazan na sliki 10 (levo).

3.3.3.2 Destilacija zmesi topila 1,4 dioksan - voda

Po končanem filtriranju je bilo potrebno odpareti zmes topil 1,4-dioksan - voda, ki smo jo pri filtriranju uporabili za razredčenje utekočinjenega lesa. Zmes topil dioksana in vode smo odpareli pri zmesih topolovina - DEG in topolovina - GLIC. Destiliran dioksan lahko ponovno uporabimo kot topilo za razredčenje utekočinjenega lesa. Destiliranje poteka na isti

način, kot destilacija nezreagiranega DEG (glej poglavje: 3.3.3.3), le da je bila v tem primeru temperatura kopeli manjša in je znašala (85 °C – 90 °C).

3.3.3.3 Določevanje nezreagiranega DEG

Nezreagiran DEG smo iz utekočinjenega lesa odpareli z rotavaporjem RE 121 (slika 10, desno) v oljni kopeli pri 105 °C. Hladilnik rotavaporja (slika 13) smo neposredno povezali z visokozmogljivo membransko črpalko VAKUUMBRAND CVC 3000 (slika 10, levo) in tako pri tlaku 0,6 mbar izparili večino nezreagiranega DEG. Po končani destilaciji je v bučki rotavaporja ostal samo utekočinjen les brez nezreagiranega DEG (v nadaljevanju UL+EX DEG). Količino nezreagiranega DEG smo izračunali tako, da smo od mase utekočinjenega lesa, ki je vseboval DEG odšteli maso utekočinjenega lesa, ki smo ga dobili po odparitvi DEG. Delež nezreagiranega DEG smo na opisani način določili samo v enem primeru zato rezultati o tem v nadaljevanju niso navedeni.



Slika 13: Hladilnik rotavaporja, na katerega neposredno povežemo visokozmogljivo membransko črpalko.

3.3.3.4 Priprava premaznih formulacij in utrjevanje pri sobni temperaturi

Za vse premaze (premaz 1 - 9) smo pripravili več različnih formulacij v različnih razmerjih z melaminskimi smolami. Vse formulacije smo poskušali utrditi pri sobni temperaturi. Premaze smo v tem primeru s čopičem nanesli na aluminijško folijo in jih pri sobnih pogojih ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) pustili stati 2 dni (slika 14).

3.3.3.5 Poskusi utrjevanja premaznih formulacij v sušilniku

Utrjevanje premaznih formulacij je potekalo v sušilniku (SP-120 easy) pri dveh različnih temperaturah ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $(103 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C})$). Premaze smo na aluminijško folijo nanesli s čopičem. Med utrjevanjem smo vsakih 5 min preverjali stanje premaznih formulacij ter nato pri optimalnem času utrditve premaza izbrali primerno formulacijo, ki smo jo uporabili za karakterizacijo. Izbrano formulacijo smo nato poskušali utrditi, pri istih pogojih, kot se je utrdila na foliji, še na masivnem lesu. Za ta poizkus smo uporabili plošče iz masivnega lesa smreke (*Picea abies* (L.) Karsten) dimenzij 357 mm x 100 mm x 20 mm.



Slika 14: Premazi med utrjevanjem pri sobni temperaturi $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, različne formulacije.

3.3.4 Nanašanje in utrjevanje premaznih sredstev

3.3.4.1 Nanašanje premaznih sredstev na pripravljene vzorce

Nanašali smo samo premaze 1, 4 ter 7 (glej poglavje 3.1.4). Premaze smo z čopičem in valjčkom nanesli na podlago iz furnirane iverne plošče (furnir - bukev). Zaradi visoke viskoznosti premazov je bilo zračno brizganje nemogoče. Vsak premaz smo v dveh nanosih in z enim vmesnim brušenjem nanesli na po tri vzorce in tako skupaj tvorili 9 površinskih sistemov.

- Površinski sistemi DEG 1, 2 in 3 (slika 16) ter UL+DEG 1, 2 in 3

Sisteme DEG smo pripravili s premazom 1 (masno razmerje utekočinjen les : Meldur H97 = 1 : 0,5), ki smo ga v 2 nanosih in z enim vmesnim brušenjem nanesli na vzorce iz furnirane iverne plošče. Za nanos smo uporabili čopič. Sisteme UL+DEG smo ravno tako pripravili s premazom 1, le da smo jih nanesli na steklene vzorce (2 nanosa z enim vmesnim brušenjem)

- Površinski sistemi EX DEG 1, 2 in 3 (slika 16) ter UL+EX DEG 1, 2 in 3

Sisteme EX DEG smo pripravili s premazom 4 (masno razmerje utekočinjen les : Meldur H97 = 1 : 0,5), ki smo ga v 2 nanosih in enim vmesnim brušenjem, z valjčkom nanesli na vzorce iz furnirane iverne plošče. Sisteme UL+EX DEG smo pripravili po zgoraj opisanem načinu, le da smo jih nanesli na steklene vzorce.

- Površinski sistemi GLIC 1, 2 in 3 (slika 16) ter UL+GLIC 1, 2 in 3

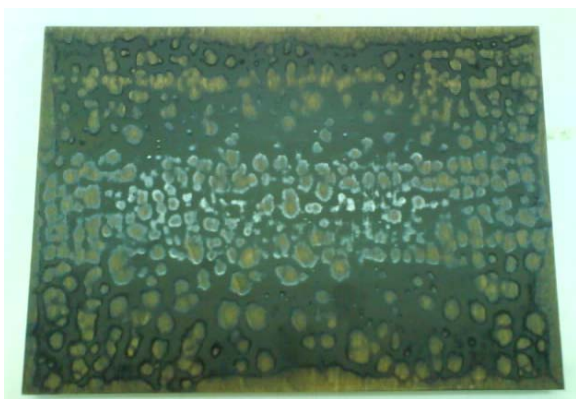
Sisteme GLIC smo pripravili s premazom 7 (masno razmerje utekočinjen les : Meldur H97 = 1 : 0,5), ki smo ga v 2 nanosih in z enim vmesnim brušenjem, s čopičem nanesli na vzorce iz furnirane iverne plošče. Sisteme UL+GLIC smo pripravili po zgoraj opisanem načinu, le da smo jih nanesli na steklene vzorce.

3.3.4.2 Utrjevanje premaznih sredstev

Utrjevanje premaznih sredstev nanosenih na vzorce iz furnirane iverne plošče ter na steklene plošče je za vsak nanos potekalo v sušilniku (slika 15) pri 135 °C in času 1 h.



Slika 15: Sušilnik v katerem smo utrjevali premazna sredstva.



Slika 16: Površinski sistemi: DEG (levo zgoraj), EX DEG (desno zgoraj) in GLIC (spodaj).

3.3.5 Določanje trdote

3.3.5.1 Metoda z dušenim nihanjem (SIST EN ISO 1522)

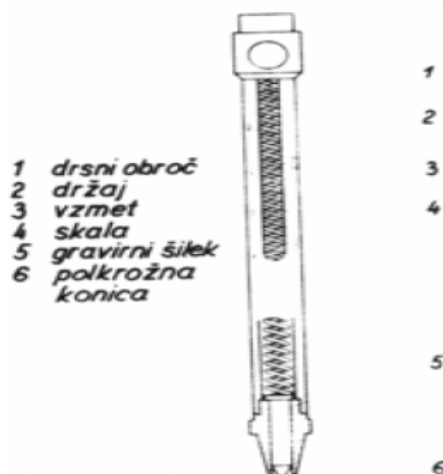
Pripravili smo po 3 vzorce za vsak premaz. Nihalo (Königovo nihalo), ki smo ga spustili na vzorce, smo odklonili za 6° in ga spustili. Izmerili smo število nihajev, ki so bili potrebni da je amplituda nihanja padla s 6° na 3° . Izmerjene nihaje smo pomnožili s frekvenco nihanja ($\nu = 1,4 \text{ s}^{-1}$), da smo dobili čas (s), ki je potreben, da je amplituda nihanja padla s 6° na 3° . Želeli smo ugotoviti ali se utrjenim premazom trdota spreminja v odvisnosti od časa po utrditvi. Meritve smo opravili takoj po utrditvi premaza nato pa še po dveh, petih, osmih, 12 ter 21 dneh. Celoten sistem za določevanje trdote z dušenjem nihanja Königovega nihala je prikazan na sliki 17.



Slika 17: Naprava za merjenje trdote z dušenim nihanjem (Königovo nihalo).

3.3.5.2 Metoda z razenjem (SIST EN ISO 1518)

Za to metodo smo uporabili vzmetni svinčnik s konico premera 1 mm (slika 18). S pomikom drsnega obroča smo nastavili ustrezno obremenitev na konico in nato s svinčnikom razili po površini vzorca prečno na potek vlaken (do 10 cm). Obremenitev na konico smo spreminjali v korakih po 1 N. Ko smo opazili sled (plastična deformacija premaza, brez porušitve oziroma brez razpok) širine 0,5 mm ali mehansko poškodbo premaza (razpoke na premazu), smo zabeležili silo, ki je bila potrebna za nastanek opisanih poškodb. Poleg sile, ki smo jo določili, smo opisali tudi tip poškodbe, ki se je pri tem pojavila ter navedli premaz, na katerem smo preizkus izvajali. Preizkus smo izvajali samo na po enem izmed 3 vzorcev površinskega sistema.



Slika 18: «Svinčnik», ki ga uporabljamo za merjenje trdote z metodo z razenjem (SIST EN 1518).

3.3.6 Določanje prožnosti, elastičnosti

3.3.6.1 Metoda po Petersu (DIN 53 155 : 1971)

Z metodo po Petersu smo ugotavljali prožnost premaza. Z nožem (pod kotom 30°) smo poskušali izrezati čim daljše struglje filma premaza. Na vzorcih smo napravili po 3-4 reze in

iz oblike strugljev, ki smo jih dobili ocenili prožnost vzorca v skladu s spodaj navedenimi opisi v preglednici 1.

Preglednica 1: Ocene in opis poškodb pri testu določanja prožnosti z metodo po Petersu

1	Na dolžini vsaj 30 mm je bil odrezan kompakten strugelj (zelo prožen lak)
1.1	Strugelj filma laka je kompakten, mehek 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 zvije v kodre, ki jih ne moremo izravnati, ker se zaradi obremenjevanja lomijo
2	Med zarezovanjem nastajajo delci filma laka velikosti 3 mm do 30 mm
3	Med zarezovanjem nastajajo delci filma laka manjši od 3 mm prašne oblike (neprožen krhek lak)

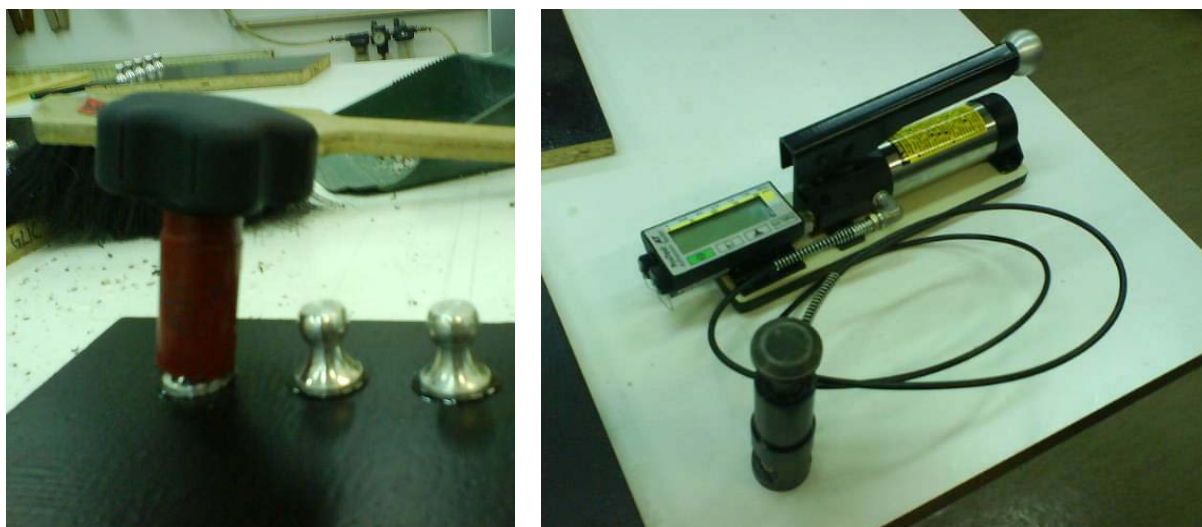
3.3.7 Določanje oprijemnosti premaza na podlago

3.3.7.1 Metoda z odtrgovanjem pečatov (SIST EN ISO 4624)

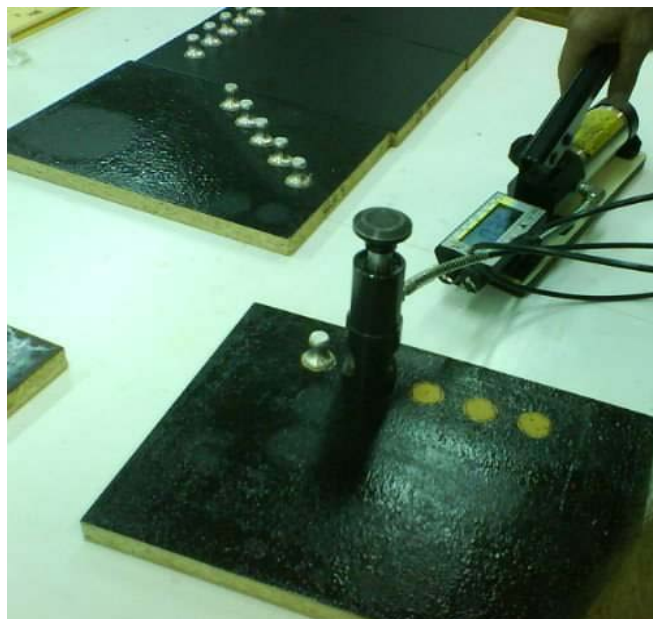
S to metodo smo ugotavljali oprijemnost premaza na podlago. Uporabili smo po 10 pečatov za vsak premaz oziroma po 5 pečatov za en vzorec (slika 19). Po klimatizaciji vzorcev smo z lepilom UHU plus, Endfest 300 (*dvokomponentno lepilo na osnovi epoksidnih smol, za obremenitve do 3000 N/cm³*) na površino prilepili pečate. Po utrditvi lepila (72 ur) smo s kronske rezilom (slika 20) zarezali premaz okoli pečata vse do podlage. Namen zarezovanja je preprečiti vpliv površine okoli pečata, na površino pod pečatom, ki smo jo preučevali. S čeljustjo smo prijeli pečat in ga s trgalno napravo Defelsko PosiTest AT Adhesion Tester (slika 20) odtrgali s podlage (pravokotna sila). Poleg vrednosti oprijemnosti (MPa) smo navedli še vrsto premaza ter naravo loma (adhezijska ali kohezijska).



Slika 19: Določanje oprijemnosti z metodo odtrgovanja pečatov (površinski sistemi: DEG - zgoraj levo, EX DEG - zgoraj desno ter GLIC - spodaj).



Slika 20: Kronsko rezilo (levo) ter trgalna naprava Defelsko PosiTester AT Adhesion Tester (desno).



Slika 21: Celoten sistem za določanje oprijemnosti z metodo odtrgovanja pečatov.

3.3.8 Določevanje odpornostnih lastnosti površinskega premaza

3.3.8.1 Odpornost proti hladnim tekočinam (SIST EN 12720 : 1997)

Za testiranje smo uporabili naslednje hladne tekočine :

- *destilirana voda*
- *kava*
- *etanol (48 %)*
- *aceton*
- *olje*

Tampone smo namočili v preizkusno tekočino za 30 sekund ter počakali, da se odcedi. Namočene tampone smo položili na vzorec, pokrili s stekleno čašo ter jih pustili določen čas stati. Celoten sistem je prikazan na sliki 22. Po pretečenem času smo odstranili tampone ter površino očistili s čistilnim sredstvom ter po 30 min ocenili nastale poškodbe. Oceno nastalih poškodb smo podali z numeričnimi vrednostmi od 1 - 5, ki so opisane v preglednici 2.

Preglednica 2: Ocena poškodb površin pri testu določanju odpornosti proti hladnim tekočinam po SIST EN 12720:1997) ter proti suhi in vlažni toploti po standardih SIST EN 12722 : 1997 in SIST EN 12721 : 1997)

5	ni nobenih sprememb
4	majhna sprememba v sijaju ali barvi, vidna le v soju odbite svetlobe ali nekaj izoliranih manj poškodovanih mest
3	manjša poškodba vidna iz več zornih kotov, npr. vidno celotno mesto izpostavitve filtrirnega tampona ali čaše
2	večja poškodba, struktura površine večinoma nespremenjena
1	večja poškodba s spremenjeno strukturo površine ali popolnoma ali delno odstranjen površinski sloj ali pa se filtrirni papir lepi na površino

Za testiranje smo uporabili tampone proizvajalca MUNKTELL Rundfilter. Tamponi imajo premer 25 mm. Za vsak premaz smo izbrali po 2 vzorca, na katerih smo testirali odpornost. Tampone, namočene z vodo in oljem smo pustili stati 24 ur, z etanolom (48 %) in kavo 1 uro ter z acetonom 2 min.



Slika 22: Določanje odpornosti proti tekočinam. Namočeni tamponi so pokriti s steklenimi čašami.
(Površinski sistemi: DEG - zgoraj levo, GLIC - zgoraj desno, EX DEG - spodaj).

3.3.8.2 Odpornost premaza proti suhi toploti (SIST EN 12722 : 1997) ter vlažni toploti (SIST EN 12721)

Za merjenje odpornosti proti suhi toploti smo standardiziran aluminijast blok (Slika 23) segreli v sušilniku na 85 °C ter ga položili na vzorec in ga tam pustili stati 20 min. Za merjenje odpornosti proti vlažni toploti smo standardiziran aluminijast blok (Slika 23) prav tako segreli v sušilniku na 85 °C. Na površino smo položili poliamidno krpo, na katero smo nalili 2 ml destilirane vode. Na to krpo smo položili segreti blok ter ga tam ravno tako pustili stati 20 min. Po pretečenem času smo oba bloka odstranili ter nastale poškodbe oziroma odpornost površin proti toploti po standardu ovrednotili z numeričnimi vrednostmi, ki so podane v preglednici 2.



Slika 23: Aluminijast disk, ki smo ga segreli na 85 °C ter položili na vzorec za 20 min.

3.3.9 Merjenje infrardečih spektrov (FT-IR)

Meritve smo opravljali z FT-IR spektrometrom (slika 24) za vsak premaz posebej v tekočem ter suhem stanju. Testirali smo vzorce premazov, ki so bili naneseni na furnirano iverno ploščo. Meritve smo opravili v območju 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . Za vsak vzorec smo opravili po 16 meritev, ki so potekale v tehniki ATR (Attenuated Total Reflectance), na kristalu iz cinkovega selenida (ZnSe), ki se poleg kristala iz diamanta uporablja tudi za karakterizacijo polimerov. Celoten sistem za merjenje nihajnih (FT-IR) spektrov je prikazan na sliki 24. Prisoje karakterističnih trakov v nihajnih spektrih lesa so prikazane v preglednici 26.



Slika 24: FT-IR spektrometer Perkin elmer Spectrum one.

4 REZULTATI

4.1 IZKORISTEK UTEKOČINJENJA LESA Z DEG IN GLICEROLOM

4.1.1 Izkoristek utekočinjenja z DEG

Po končanih utekočinjanjih pri optimalnih pogojih (95 min, $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ter masnem razmerju les : DEG = 1:5) in končanem filtriranju, smo izračunali izkoristke utekočinjenja oziroma deleže utekočinjenega lesa (DUL). Ker smo za filtriranje uporabili več filtrov in ne samo enega, smo za izračun DUL sešteli mase filtrov pred filtriranjem in tako dobili skupno maso filtrov pred filtriranjem (W_2) ter maso filtrov po filtriranju, da smo dobili skupno maso filtrov po filtriranju (W_1). Deleže utekočinjenega lesa smo izračunali po formuli 1:

Izvedli smo 4 reakcije utekočinjanja lesa črnega topola z dietilen glikolom.

Rezultati izkoristkov so za vsako utekočinjanje lesa posebej prikazani v preglednici 3.

Utekočinjanje lesa 1 – Utekočinjanje lesa črnega topola z dietilen glikolom (masno razmerje les : DEG = 1 : 5, $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, čas utekočinjanja je od 80 min - 90 min).

Utekočinjanje lesa 2 - Utekočinjanje lesa črnega topola z dietilen glikolom (masno razmerje les : DEG = 1 : 5, $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, čas utekočinjanja je od 80 min - 90 min)

Utekočinjanje lesa 3 - Utekočinjanje lesa črnega topola z dietilen glikolom (masno razmerje les : DEG = 1 : 5, $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, čas utekočinjanja je od 80 min - 90 min)

Utekočinjanje lesa 4 - Utekočinjanje lesa črnega topola z dietilen glikolom (masno razmerje les : DEG = 1 : 5, $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, čas utekočinjanja je od 80 min - 90 min)

Preglednica 3: Deleži utekočinjenega lesa (DUL) za vsako reakcijo utekočinjanja posebej.

Utekočinjanje lesa	W_2 (g)	W_1 (g)	$W_1 - W_2$ (g)	DUL (%)
1	6,71	8,26	1,56	98,45
2	5,39	6,11	0,72	99,28
3	6,01	6,72	0,71	99,29
4	8,80	10,92	2,13	97,88

Iz preglednice 3 je razvidno, da se izkoristki pri utekočinjanju lesa 1, 2 in 3 niso bistveno razlikovali in so znašali povprečno okoli 99 %, kar pomeni, da je reakcija potekla odlično in nam je ostalo le malo ne utekočinjenega lesa. Izkoristek je bil malenkost slabši le pri utekočinjanju lesa 4 in je znašal približno 98 %.

4.1.2 Izkoristek utekočinjenja z GLIC

Pri utekočinjanju lesa z GLIC smo imeli 2 različni masni razmerji med lesom ter glicerolom (1 : 2 ter 1 : 5), za kateri smo izračunali izkoristek oz. delež utekočinjenega lesa. DUL smo izračunali po istem postopku kot pri utekočinjanju lesa z dietilen glikolom (glej poglavje 4.1.1). Čas utekočinjenja je bil določen že v prejšnjih raziskavah (Budija in sod, 2009b) in je pri obeh utekočinjanjih znašal 105 min. Rezultati utekočinjanj lesa so prikazani v preglednici 4.

Izvedli smo 2 reakciji utekočinjanji lesa z glicerolom.

Rezultati izkoristkov so za vsako utekočinjanje lesa posebej prikazani v preglednici 4.

Utekočinjanje lesa 5 - Utekočinjanje lesa črnega topola z glicerolom (masno razmerje les : GLIC = 1 : 2, $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, čas utekočinjanja je 105 min)

Utekočinjanje lesa 6 - Utekočinjanje lesa črnega topola z glicerolom (masno razmerje les : GLIC = 1 : 5, $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, čas utekočinjanja je 105 min)

Preglednica 4: Deleži utekočinjenega lesa (DUL) za vsako reakcijo utekočinjanja posebej.

Utekočinjanje lesa	W_2 (g)	W_1 (g)	$W_1 - W_2$ (g)	DUL (%)
5	7,18	17,05	9,87	90,13
6	5,54	9,54	4,01	95,99

Pri utekočinjanju lesa 5 znaša DUL približno 90 % medtem, ko je bil pri utekočinjanju lesa 6 DUL za 6 % višji. Iz preglednic je razvidno tudi, da je izkoristek pri utekočinjanju lesa z DEG boljši kot pri utekočinjanju lesa z GLIC. Pri razmerju 1 : 5 smo ugotovili tudi za 8 % do 9 % boljši izkoristek utekočinjanja.

4.1.3 Časi utrjevanja premaznih formulacij pri različnih temperaturah

4.1.3.1 Utrjevanje premazov 1, 2 ter 3 pri sobni temperaturi 20 °C

Premaznim formulacijam smo želeli določiti čas utrjevanja pri sobni temperaturi 20 °C. Premaze smo nanесли na vzorce aluminjske folije in jih pustili stati 2 dni. Rezultati utrjevanja premazov 1, 2 in 3 so prikazani v preglednicah od 5 - 7.

- Premaz 1 (v nadaljevanju UL+DEG/H97)

Premaz 1 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem (postopek je opisan v poglavju 3.3.2.1). Utekočinjenemu lesu, ki vsebuje nezreagiran dietilen glikol, smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur H97. Razmerja med utekočinjenim lesom in melamin-urea-formaldehidno smolo so navedena v preglednici 5.

- Premaz 2 (v nadaljevanju UL+DEG/IV)

Premaz 2 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu, ki vsebuje nezreagiran dietilen glikol, smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur IV. Razmerja med utekočinjenim lesom in melamin-urea-formaldehidno smolo so navedena v preglednici 6.

- Premaz 3 (v nadaljevanju UL+DEG/MS4)

Premaz 3 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu, ki vsebuje nezreagiran dietilen glikol, smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur MS4. Razmerja med utekočinjenim lesom in melamin-urea-formaldehidno smolo so navedena v preglednici 7.

Preglednica 5: Rezultati utrjevanja za premaz 2 (UL+ DEG/IV).

Masno razmerje med ULDEG* : Meldur IV	Stanje premaza 2 (po dveh dneh)	Stanje premaza 2 (po dveh dneh z dodatkom žveplove kisline, 3 % glede na maso Meldur IV)*
1 : 0,50	-	-
1 : 0,75	-	-
1 : 1,00	-	-
1 : 1,50	-	-
1 : 2,00	-	-
1 : 2,25	-	-
1 : 2,50	-	-

* Pomen oznak: ULDEG – utekočinjen les črnega topola, ki vsebuje dietilen glikol; -: premaz ni utrdil; 0: premaz ni popolnoma utrjen; +: premaz je popolnoma utrjen.

Preglednica 6*: Rezultati utrjevanja za premaz 1 (UL+ DEG/H97).

Masno razmerje med ULDEG : Meldur H97	Stanje premaza 1 (po dveh dneh)*
1 : 1,00	-
1 : 2,00	-
1 : 2,25	-
1 : 2,50	-

* Oznake imajo enak pomen kot pri preglednici 5.

Preglednica 7*: Rezultati utrjevanja za premaz 3 (UL+ DEG/ MS4).

Masno razmerje med ULDEG : Meldur MS4	Stanje premaza 3 (po dveh dneh)*
1 : 1,00	-
1 : 2,00	-
1 : 2,25	-
1 : 2,50	-

* Oznake imajo enak pomen kot pri preglednici 5.

Iz preglednic 5 - 7 je razvidno, da se premazi tudi po dveh dneh niso utrdili. Zato smo dodali še katalizator (amonijev klorid NH_4Cl) v razmerjih od 1 % - 10 % glede na maso pripravka Meldur. Dodali smo tudi 3 % žveplove kisline. Katalizator in žveplove kisline smo dodali samo premazu 2 (UL+DEG/IV). Spremembe zaradi dodatkov katalizatorja ter žveplove kisline so bile minimalne, oziroma so bile skoraj zanemarljive, zato rezultati utrjevanja zmesi z dodatkom katalizatorja in žveplove kisline v preglednicah od 6 - 7 niso prikazani. Katalizatorja ter žveplove kisline nismo dodajali tudi pri premazih, ki smo jih pripravili v nadaljevanju.

4.1.3.2 Utrjevanje premazov 4, 5 ter 6 pri sobni temperaturi 20 °C

Rezultati utrjevanja premazov 4, 5 in 6 so prikazani v preglednici 8.

- Premaz 4 (v nadaljevanju UL+EX DEG/H97)

Premaz 4 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu, kateremu smo odpareli nezreagiran dietilen glikol, smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur H97. Razmerja med utekočinjenim lesom in melamin-urea-formaldehidno smolo so navedena v preglednici 8.

- Premaz 5 (v nadaljevanju UL+EX DEG/IV)

Premaz 5 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu, kateremu smo odpareli nezreagiran dietilen glikol, smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur IV. Razmerja med utekočinjenim lesom in melamin-urea-formaldehidno smolo so navedena v preglednici 9.

- Premaz 6 (v nadaljevanju UL+EX DEG/MS4)

Premaz 6 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu, kateremu smo odpareli nezreagiran dietilen glikol, smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur MS4. Razmerja med utekočinjenim lesom in melamin-urea-formaldehidno smolo so navedena v preglednicah 10.

Preglednica 8: Rezultati utrjevanja za premaz UL+EX DEG/ H97 pri sobni temperaturi 20°C.

Masno razmerje med UL ₁ : Meldur H97	Stanje premaza 4 (po dveh dneh)*
1 : 0,50	-
1 : 1,00	-
1 : 1,50	-
1 : 2,00	-
1 : 2,25	-

1 : 2,50	-
1 : 3,00	0
1 : 4,00	0

* Pomen oznak: UL_1 – utekočinjen les črnega topola z odparelim dietilen glikolom; -: premaz ni utrdil; 0: premaz ni popolnoma utrjen; +: premaz je popolnoma utrjen.

Preglednica 9: Rezultati utrjevanja za premaz UL+EX DEG/IV pri sobni temperaturi 20°C.

Masno razmerje med UL_1 : Meldur IV	Stanje premaza 5 (po dveh dneh)*
1 : 0,50	-
01:01,0	-
01:01,5	-
01:02,0	-
01:02,2	-
01:02,5	-
01:03,0	0
01:04,0	0

* Oznake imajo enak pomen kot pri preglednici 8.

Preglednica 10: Rezultati utrjevanja za premaz UL+EX DEG/MS4 pri sobni temperaturi 20°C.

Masno razmerje med UL_1 : Meldur MS4	Stanje premaza 6 (po dveh dneh)*
1 : 0,50	-
1 : 1,00	-
1 : 1,50	-
1 : 2,00	-
1 : 2,25	-
1 : 2,50	-
1 : 3,00	-
1 : 4,00	0

* Oznake imajo enak pomen kot pri preglednici 8.

Utrjevanje premaznih formulacij z utekočinjenim lesom, ki smo mu odvzeli presežni DEG, se bistveno ni razlikovalo od utrjevanja premazov, ki še vsebujejo DEG. Premazi začnejo počasi utrjevati le pri višjih vrednostih dodanih melaminskih smol.

4.1.3.3 Utrjevanje premazov 7, 8 ter 9 pri sobni temperaturi 20 °C

Rezultati utrjevanja premazov 7, 8 in 9 so prikazani v preglednici 9.

- Premaz 7 (v nadaljevanju UL+GLIC/H97)

Premaz 7 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z glicerolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem (postopek je opisan v poglavju 3.3.2.2). Utekočinjenemu lesu z glicerolom smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur H97. Razmerja med utekočinjenim lesom in melamin-urea-formaldehidno smolo so navedena v preglednici 11.

- Premaz 8 (v nadaljevanju UL+GLIC/IV)

Premaz 8 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z glicerolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu z glicerolom smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur IV. Razmerja med utekočinjenim lesom in melamin-urea-formaldehidno smolo so navedena v preglednici 12.

- Premaz 9 (v nadaljevanju UL+GLIC/MS4)

Premaz 9 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z glicerolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu z glicerolom smo v različnih razmerjih dodajali melaminsko smolo Meldur MS4. Razmerja med utekočinjenim lesom in melamin-urea-formaldehidno smolo so navedena v preglednici 13.

Preglednica 11: Rezultati utrjevanja premaza UL+GLIC/H97 pri sobni temperaturi 20 °C.

Masno razmerje med UL_2 : Meldur H97	Stanje premaza 7 (po dveh dneh)*
1 : 0,50	-
1 : 1,00	-
1 : 1,50	-
1 : 2,00	-

1 : 2,25	0
1 : 2,50	0
1 : 3,00	0

* Pomen oznak: UL₂ – utekočinjen les črnega topola z glicerolom; -: premaz ni utrdil; 0: premaz ni popolnoma utrjen; +: premaz je popolnoma utrjen.

Preglednica 12: Rezultati utrjevanja premaza UL+ GLIC/ IV pri sobni temperaturi 20 °C.

Masno razmerje med UL ₂ : Meldur IV	Stanje premaza 8 (po dveh dneh)*
1 : 0,50	-
1 : 1,00	-
1 : 1,50	-
1 : 2,00	-
1 : 2,25	-
1 : 2,50	-
1 : 3,00	0

* Oznake imajo enak pomen kot pri preglednici 11.

Preglednica 13: Rezultati utrjevanja premaza UL+GLIC/MS4 pri sobni temperaturi 20 °C.

Masno razmerje med UL ₂ : Meldur MS4	Stanje premaza 9 (po dveh dneh)*
1 : 0,50	-
1 : 1,00	-
1 : 1,50	-
1 : 2,00	-
1 : 2,25	-
1 : 2,50	0
1 : 3,00	0

* Oznake imajo enak pomen kot pri preglednici 11.

Če primerjamo vse premaze med sabo opazimo, da premazi 7, 8 in 9 delno utrdijo že pri razmerju 1 : 2,5. Od vseh treh uporabljenih melaminskih smol, se najboljši rezultati pokažejo pri melaminski smoli Meldur H97. Tako smo se odločili, da v nadaljevanju pripravimo premazne formulacije samo s smolo Meldur H97.

4.1.3.4 Utrjevanje premazov 1, 4 ter 7 v sušilniku

Ker se premazi niso utrdili pri sobni temperaturi smo se odločili, da bo utrjevanje potekalo v sušilniku pri 60 °C. Rezultati utrjevanja so prikazani v preglednici 14.

Preglednica 14: Rezultati utrjevanja za premaze 1, 4 in 7 različnih sestav pri 60 °C.

Premaz*	Formulacija	Čas (min)									
		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
UL + DEG/H97	1 : 0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1 : 1,0	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0
	1 : 2,0	-	-	-	0	0	0	0+	0+	0+	0+
	1 : 2,5	-	-	0	0	0	0+	0+	0+	0+	0+
UL + EX DEG/H97	1 : 0,5	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0
	1 : 1,0	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0+
	1 : 1,5	0	0	0	0	0+	0+	0+	0+	0+	0+
	1 : 2,0	0	0	0	0	0+	0+	0+	0+	0+	+
UL + GLIC/H97	1 : 0,5	-	-	0	0	0	0+	0+	0+	0+	0+
	1 : 1,0	-	-	0	0	0+	0+	0+	0+	0+	0+
	1 : 1,5	0	0	0	0	0+	0+	0+	0+	0+	0+
	1 : 2,0	0	0	0	0+	0+	0+	0+	0+	+	+

* Pomen oznak: -: premaz ni utrdil; 0: premaz ni popolnoma utrjen; 0+: premaz ni popolnoma utrjen (ob dotiku čutimo da se prsti »lepijo« na premaz »premaz pika«; +: premaz je popolnoma utrjen.

Pri 60 °C so bili rezultati boljši, kot pri sobni temperaturi, vendar še vedno nezadovoljivi. Za utrditev premaza je bil potreben kar velik delež melaminske smole (1 : 2), poleg tega pa je trajalo kar nekaj časa, preden se je premaz utrdil (okoli (45 – 50) min, (preglednica 10). Želeli smo poiskati neko optimalno formulacijo s čim manjšim deležem melaminske smole, ki bi utrdila v predvidenem času, okoli (20 – 30) min. Ker tega časa nismo dosegli pri 60 °C smo dvignili temperaturo utrjevanja na (103 ± 2) °C, rezultati utrjevanja pa so prikazni v preglednici 15.

Preglednica 15*: Rezultati utrjevanja za tri premaze 1, 4 in 7 različnih sestav pri $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ in času 20 min.

Premaz	Formulacija	Čas (min)			
		5	10	15	20
UL + DEG/H97	1 : 0,3	-	-	-	-
	1 : 0,5	0	0+	+	+
	1 : 1,0	+	+	+	+
UL + EX DEG/H97	1 : 0,3	0	0	0	0+
	1 : 0,5	0	0+	+	+
	1 : 1,0	+	+	+	+
UL + GLIC/H97	1 : 0,3	0	0	0+	0+
	1 : 0,5	0	+	+	+
	1 : 1,0	+	+	+	+

* Pomen oznak je enak kot pri preglednici 14.

Iz preglednice 15 je razvidno, da se premazi, pri povišani temperaturi utrdijo bistveno hitreje, kot pri sobni temperaturi ali pri 60°C . Premazi z razmerjem med utekočinjenim lesom in zmesjo Meldur H97 (1 : 0,5) utrdijo že po 15 min, medtem ko premazi pri razmerju med utekočinjenim lesom in melamin-urea-formaldehidno smolo Meldur H97 (1 : 1) utrdijo že po 5 min. Tako smo se odločili, da za nadaljnje testiranje uporabimo razmerje med utekočinjenim lesom in melamin-urea-formaldehidno smolo Meldur H97 (1 : 0,5). Po končanem utrjevanju premazov, nanesenih na aluminjsko folijo, smo želeli ugotoviti, ali premazi utrdijo pri istih pogojih tudi na masivnem lesu. Rezultati utrjevanja na masivnem smrekovem lesu so prikazani v preglednici 16.

Preglednica 16: Rezultati utrjevanja za premaze 1, 4 in 7. Premazi so bili naneseni na smrekov masivni les, sušilnik $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Premaz	Formulacija	Čas (min)	
		20	30*
UL + DEG/H97	1 : 0,5	-	-
UL + EX DEG/H97	1 : 0,5	-	-
UL + GLIC/H97	1 : 0,5	-	0

* Pomen oznak: -: premaz ni utrdil; 0: premaz ni popolnoma utrjen; +: premaz je popolnoma utrjen.

Po poskusnem utrjevanju premazov na lesu so bili rezultati dokaj presenetljivi. Premazi, ki so bili naneseni na aluminjsko folijo, so utrdili v 15 min, medtem ko se premazi, naneseni na les niso utrdili niti po 30 min. Tako je utrjevanje premazov, ki smo jih pripravili za karakterizacijo, potekalo v sušilniku pod pogoji $T = 135^\circ\text{C}$ in pri času 1 ure.

4.1.4 Trdota premazov 1, 4 in 7

4.1.4.1 Trdota premazov 1, 4 in 7, določena po metodi z dušenim nihanjem (SIST EN ISO 1522)

Premaz 1 (v nadaljevanju UL+DEG/H97)

Premaz 1 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem (postopek je opisan v poglavju 3.3.2.1). Razmerje med utekočinjenim lesom in melamin-urea-formaldehisno smolo Meldur H97 je 1 : 0,5. Premaz smo utrdili v sušilniku pri $T = 135\text{ }^\circ\text{C}$ in času 1 ure.

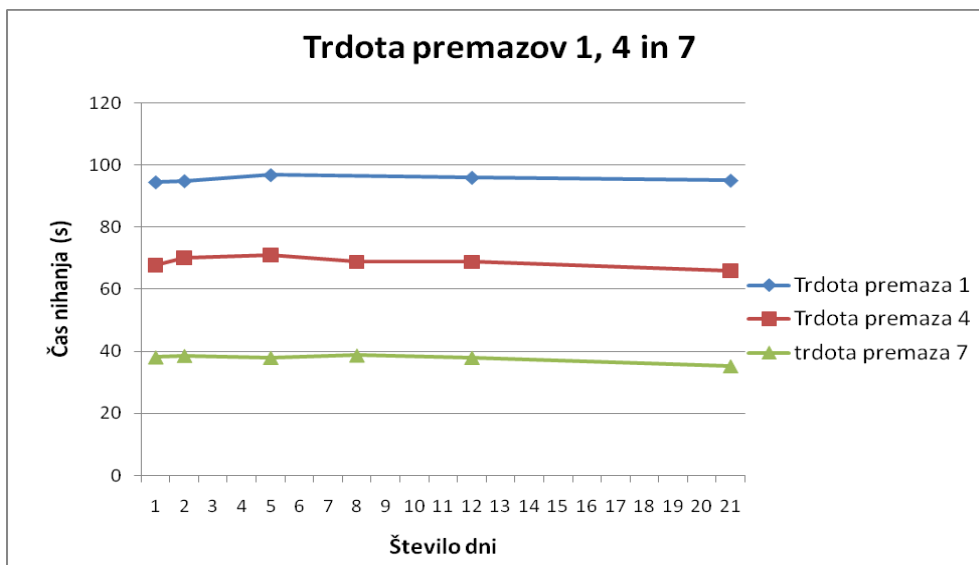
Premaz 4 (v nadaljevanju UL+EXDEG/H97)

Premaz 4 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z dietilen glikolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem. Utekočinjenemu lesu, kateremu smo odpareli nezreagiran dietilen glikol, smo v masnem razmerju 1 : 0,5 dodali melamin-urea-formaldehidno smolo Meldur H97. Premaz smo utrdili v sušilniku pri $T = 135\text{ }^\circ\text{C}$ in času 1 ure.

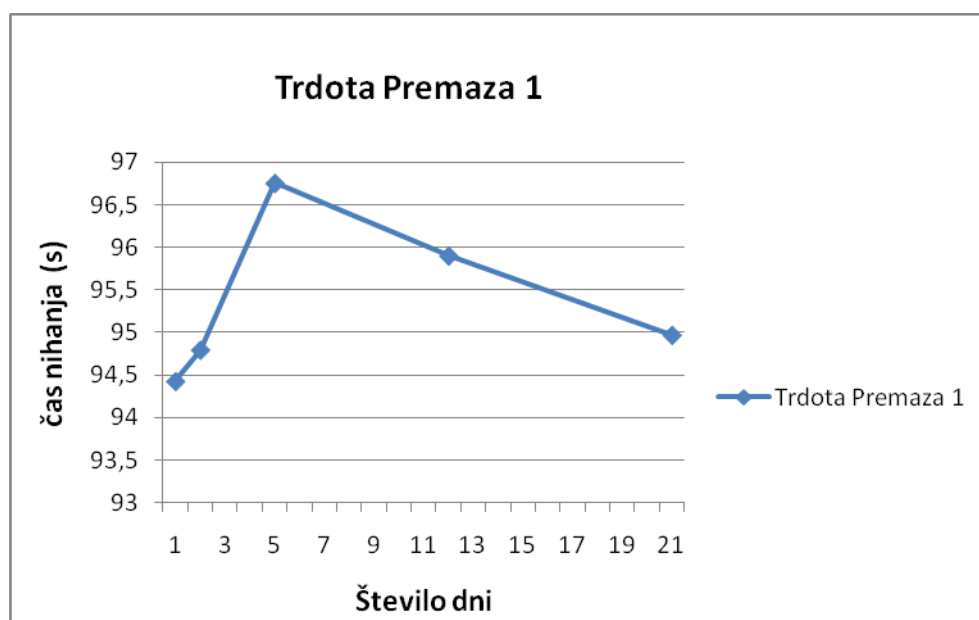
Premaz 7 (v nadaljevanju UL+GLIC/H97)

Premaz 7 smo pripravili z utekočinjanjem lesa črnega topola z glicerolom ter žveplovo kislino (H_2SO_4) kot katalizatorjem (postopek je opisan v poglavju 3.3.2.2). Utekočinjenemu lesu z glicerolom smo v masnem razmerju 1 : 0,5 dodali melamin-urea-formaldehidno smolo Meldur H97. Premaz smo utrdili v sušilniku pri $T = 135\text{ }^\circ\text{C}$ in času 1 ure.

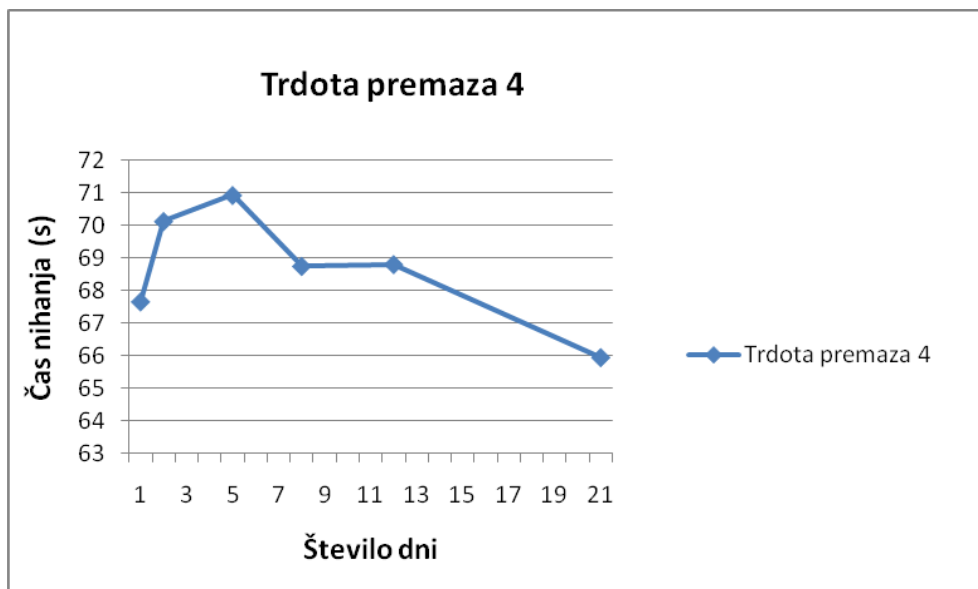
Spreminjanje trdote v odvisnosti od časa pri laboratorijskih pogojih je za vsak premaz posebej prikazano na slikah 26, 27 in 28. Pri vseh premazih opazimo, da trdota v prvih 4 dneh rahlo narašča nato pa začne padati. Največji padec smo opazili pri premazu 7, saj je čas, ki je bil potreben za iznihanje Königovega nihala s 6^0 na 3^0 pade kar za 3 sekunde. Merjenje trdote po metodi dušenega nihanja je bilo problematično pri premazu 1, saj je premaz že po 3 dneh začel pokati ter odstopati od steklene površine (slika 29). Ravno tako je po utrjevanju premaza 1, 4 in 7 v sušilniku nastalo veliko »kraterjev«, ki so onemogočali postavitev nihala na podlago.



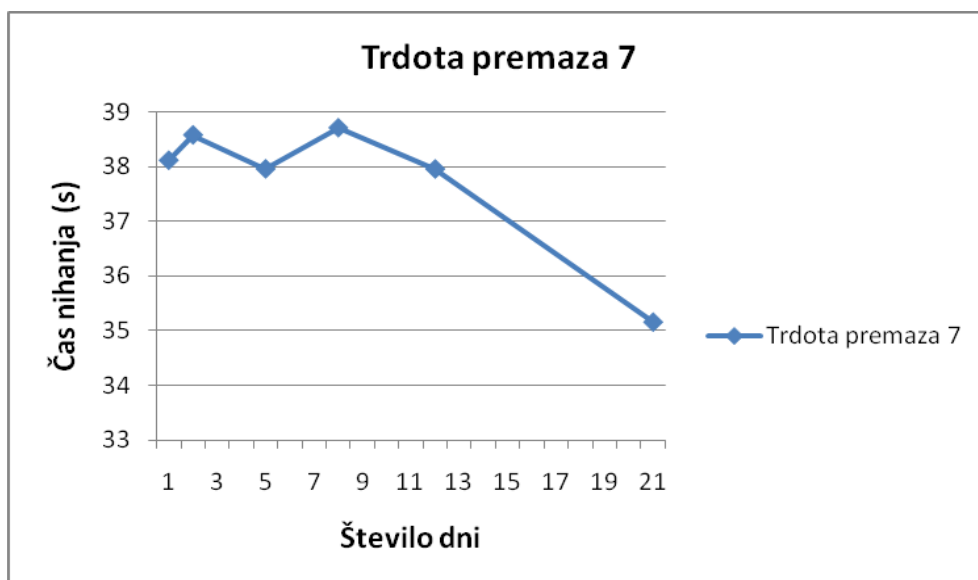
Slika 25: Trdota premazov 1, 4 in 7 v celotnih 21 dneh poskusa.



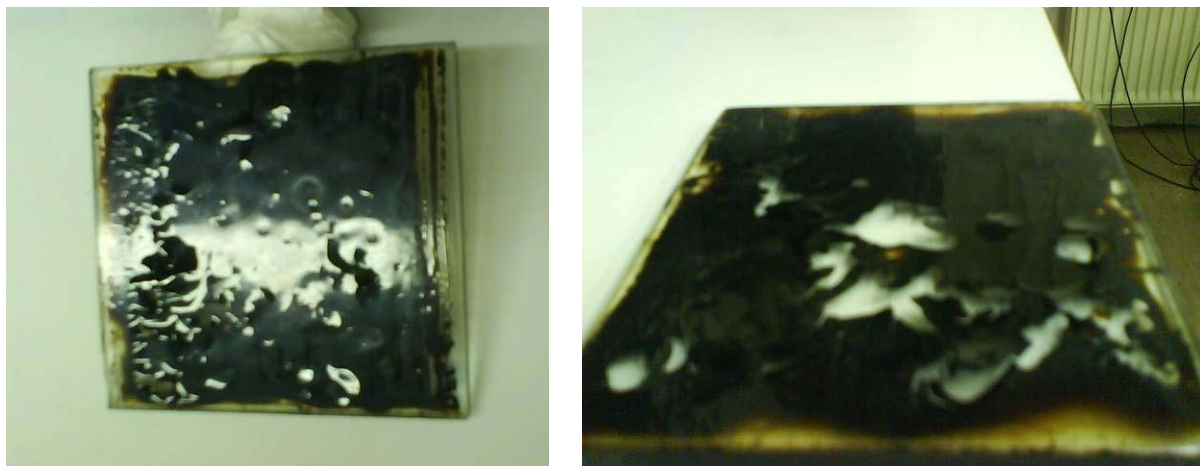
Slika 26: Trdota premaza UL+DEG/H97 v celotnih 21 dneh poskusa.



Slika 27: Trdota premaza UL+EX DEG/H97 v celotnih 21 dneh poskusa.



Slika 28: Trdota premaza UL+GLIC/H97 v celotnih 21 dneh poskusa.



Slika 29: Odstopanje premaza 1 s steklene površine.

4.1.4.2 Trdota premazov 1, 4 in 7, določena po metodi z razenjem (SIST EN ISO 1518)

Določali smo silo, ki je bila potrebna, da je nastala raza širine 0,5 mm brez mehanske poškodbe filma. Pri premazu 7 smo morali silo manjšati, da smo dobili razo brez mehanskih poškodb, saj je sila 5 N bila očitno previsoka, kot je lepo razvidno iz preglednice 16. Konica je popolnoma »odtrgala« premaz s površine, šele pri 2 N je konica prenehala »trgati« premaz. Pri premazu 1 konica ni delala mehanskih poškodb, kot rezultat pa smo izbrali silo 18 N (0,6 mm). Ravno tako ni bilo poškodb pri premazu 4 odločili, pa smo se za silo 14 N, pri kateri je bila širina raze 0,6 mm. Rezultati so prikazani v preglednicah 17, 18 in 19.

Preglednica 17: Rezultati trdote za premaz 1, določene po metodi z razenjem (SIST EN ISO 1518).

Premaz / Površinski sistem	Sila (N)	Širina raze (mm)	Opis poškodbe
UL+DEG/H97	14	0,5	brez razpok
DEG 1	15	0,5	brez razpok
	16	0,5	brez razpok
	17	0,6	brez razpok
	18	0,6	brez razpok

Preglednica 18: Rezultati trdote za premaz 4, določene po metodi z razenjem (SIST EN ISO 1518).

Premaz / Površinski sistem	Sila (N)	širina raze (mm)	Opis poškodbe
UL+EX DEG/H97	10	0,4	brez razpok
EX DEG 3	11	0,4	brez razpok
	12	0,5	brez razpok
	13	0,5	brez razpok
	14	0,6	brez razpok

Preglednica 19: Rezultati trdote za premaz 7, določene po metodi z razenjem (SIST EN ISO 1518).

Premaz / Površinski sistem	Sila (N)	širina raze (mm)	Opis poškodbe
UL+GLIC/H97	5	0,6	konica razi, premaz odstopi od površine
GLIC 1	4	0,5	še vedno vidna mehanska poškodba
	3	0,5	raza z manjšimi mehanskimi poškodbami
	2	0,3	raza brez mehanskih poškodb
	1	0,2	vidna sled

4.1.5 Prožnost premazov 1, 4 in 7, določena po Petersu (DIN 53 155:1971)

Iz preglednice 20 je razvidno, da je bil premaz 4 najbolj prožen saj smo v dolžini 30 mm dobili najbolj kompaktne struglje, medtem ko pri premazu 1 nismo uspeli doseči kompaktnih strugljev in smo med zarezovanjem dobili samo prašnate delce filma premaza. Zato je premaz 1 najmanj prožen. Pri premazu 7 smo dobili struglje v dolžini med 3 mm in 30 mm. Ocene prožnosti smo določili v skladu z opisi v standardu (preglednica 1).

Preglednica 20: Rezultati prožnosti premazov 1, 4 in 7 z metodo po Petersu (DIN 53 155:1971).

Premaz	Ocena prožnosti
UL+DEG/H97 (premaz 1)	3
UL+EX DEG/H97 (premaz 4)	1,3
UL+GLIC/H97 (premaz 7)	2

4.1.6 Oprijemnost utrjenih premazov 1, 4 in 7 na podlago

Posamezne vrednosti oprijemnosti premazov so prikazane v preglednicah 21, 22 in 23. Povprečne vrednosti pa so prikazane v preglednici 24. Če primerjamo oba površinska sistema

DEG 1 in 3 opazimo, da med njima v povprečnih vrednostih oprijemnosti ni razlik. Pri površinskih sistemih DEG 1 in 3 ter površinskem sistemu EX DEG 1 nismo dobili dejanske vrednosti oprijema premaza na podlago, saj je v obeh primerih prišlo do loma podlage kohezijske narave (slika 30), ker smo z odtrgovanjem odtrgali premaz in del iverne plošče, zato lahko le sklepamo, da je dejanska oprijemnost premaza na podlago boljša kot kažejo izmerjene vrednosti. Iz primerjave površinskih sistemov DEG 1, 3 z EX DEG 1, 3 vidimo, da je pri površinskem sistemu EX DEG v večini primerov nastopil lom adhezijske narave in le v nekaj primerih lom kohezijske narave (preglednica 22, slika 31). Pri površinskem sistemu EX DEG 3 smo dosegli veliko večjo vrednost oprijemnosti (3,024 MPa), kot pri površinskih sistemih GLIC 1 in 3 (2,35 MPa in 1,55 MPa), oba površinska sistema pa sta imela lom adhezijske narave. Povprečne oprijemnosti za vsak površinski sistem smo dobili tako, da smo posamezne vrednosti oprijemnosti za vsak površinski sistem posebej sešteli ter jih nato delili z številom opravljenih meritev.

Preglednica 21: Vrednosti oprijemnosti za premaz UL+DEG/H97.

Površinski sistem	Meritev	Vrednost suhe oprijemnosti (MPa)	Narava loma*	Opis poškodbe
DEG 1	1	2,59	K	Odtrga premaz + furnir
	2	1,89	K	Odtrga premaz + furnir
	3	1,83	K	Odtrga premaz + furnir
	4	0,77	K	Odtrga premaz + furnir
	5	1,99	K	Odtrga premaz + furnir
DEG 3	6	1,51	A	Poznajo neke vrste "kraterji"
	7	1,55	K	Odtrga premaz + furnir
	8	1,55	K	Odtrga premaz + furnir
	9	1,82	K	Odtrga premaz + furnir
	10	1,86	K	Odtrga premaz + furnir

*A: prevladuje adhezijski lom; K: prevladuje kohezijski lom podlage

Preglednica 22: Vrednosti oprijemnosti za premaz UL+EX DEG/H97.

Površinski sistem	Meritev	Vrednost suhe oprijemnosti (MPa)	Narava loma*	Opis poškodbe
EX DEG 1	1	2,85	A	Odruga samo premaz
	2	2,67	K	Odruga furnir in iverko
	3	2,55	K	Odruga furnir in iverko
	4	2,26	K	Odruga furnir in iverko
	5	2,49	K	Odruga furnir in iverko
EX DEG 3	6	3,07	A	Odruga samo premaz
	7	3,45	A	Odruga samo premaz
	8	3,05	A	Odruga samo premaz
	9	2,76	A	Odruga samo premaz
	10	2,79	A	Odruga samo premaz

*A: prevladuje adhezijski lom; K: prevladuje kohezijski lom podlage

Preglednica 23: Vrednosti oprijemnosti za premaz UL+GLIC/H97.

Površinski sistem	Meritev	Vrednost suhe oprijemnosti (MPa)	Narava loma*	Opis poškodbe
GLIC 2	1	2,45	A	Odruga samo premaz
	2	1,91	A	Odruga samo premaz
	3	2,58	A	Odruga samo premaz
	4	2,74	A	Odruga samo premaz
	5	2,07	A	Odruga samo premaz
GLIC 3	6	1,34	A	Odruga samo premaz
	7	1,29	A	Odruga samo premaz
	8	1,57	A	Odruga samo premaz
	9	1,70	A	Odruga samo premaz
	10	1,86	A	Odruga samo premaz

*A: prevladuje adhezijski lom; K: prevladuje kohezijski lom podlage

Preglednica 24: Povprečne vrednosti suhe oprijemnosti za površinske sisteme.

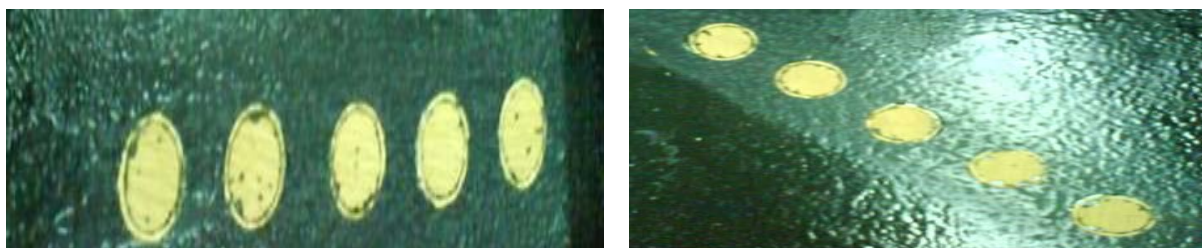
Površinski sistem	Povprečne vrednosti suhe oprijemnosti (MPa)
DEG 1	1,81 (lom kohezijske narave)
DEG 3	1,66 (lom kohezijske narave)
EX DEG 1	2,56 (lom kohezijske narave)
EX DEG 3	3,024 (lom adhezijske narave)
GLIC 1	2,35 (lom adhezijske narave)
GLIC 3	1,55 (lom adhezijske narave)



Slika 30: Lom kohezijske narave pri površinskih sistemih DEG 1 in 3, pri dveh nanosih.



Slika 31: Lom kohezijske narave ter adhezijske narave pri površinskih sistemih EX DEG 1 in 3, pri dveh nanosih.



Slika 32: Lom adhezijske narave pri površinskih sistemih GLIC 2 in 3, pri dveh nanosih.

4.1.7 Odpornostne lastnosti premazov 1, 4 in 7

Odpornostne lastnosti smo preizkušali na naslednjih površinskih sistemih:

- Površinska sistema DEG 1 in 3 (slika 16)

Sistema DEG 1 in 3 smo pripravili s premazom 1 (masno razmerje utekočinjen les : Meldur H97 = 1 : 0,5), ki smo ga v 2 nanosih in z enim vmesnim brušenjem nanesli na vzorce iz furnirane iverne plošče. Premaz 1 smo nanesli s čopičem in utrdili v sušilniku pri $T = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$ in pri času 1 ure.

- Površinska sistema EX DEG 1 in 3 (slika 16)

Sistema EX DEG 1 in 3 smo pripravili s premazom 4 (masno razmerje utekočinjen les : Meldur H97 = 1 : 0,5), ki smo ga v 2 nanosih in enim vmesnim brušenjem, z valjčkom nanesli na vzorce iz furnirane iverne plošče. Premaz 4 smo utrdili v sušilniku pri $T = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$ in pri času 1 ure.

- Površinska sistema GLIC 2 in 3 (slika 16)

Sistema GLIC 2 in 3 smo pripravili s premazom 7 (masno razmerje utekočinjen les : Meldur H97 = 1 : 0,5), ki smo ga v 2 nanosih in z enim vmesnim brušenjem, s čopičem nanesli na vzorce iz furnirane iverne plošče. Premaz 7 smo utrdili v sušilniku pri $T = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$ in pri času 1 ure.

Odpornosti proti hladnim tekočinam ter suhi in vlažni toploti so prikazane v preglednici 25.

Preglednica 25: Ocene odpornosti proti hladnim tekočinam, suhi in vlažni toploti.

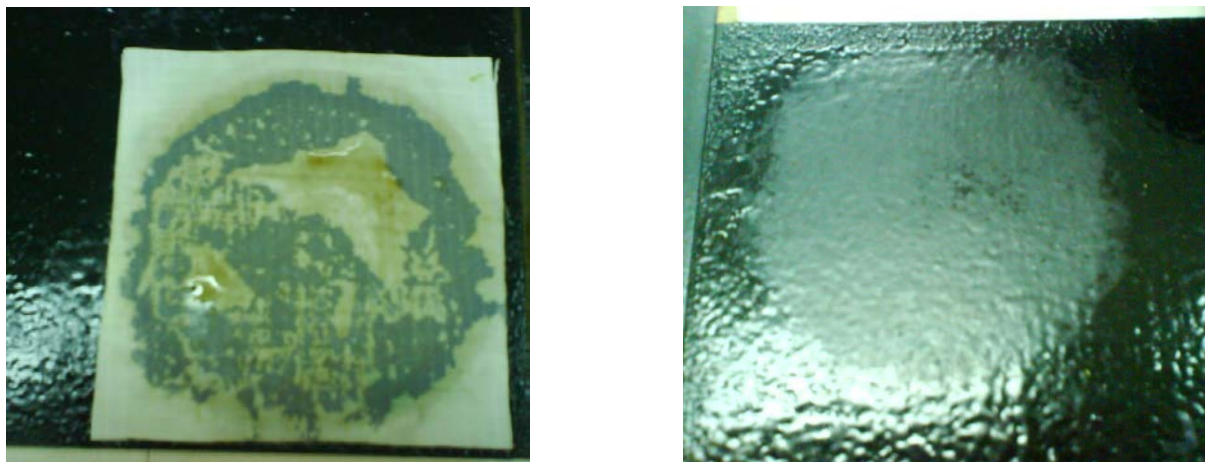
Reagent	Čas delovanja	Površinski sistem						
		DEG 1	DEG 3	EXDEG 1	EXDEG 3	GLIC 2	GLIC 3	Premaz 10
Destilirana voda	24 ur	1	1	1	1	1	1	5
Olje	24 ur	5	5	4	4	5	5	5
Kava	1 ura	1	1	1	1	1	1	5
Etanol 48 %	1 ura	1	1	1	1	1	1	5
Aceton	2 min	5	5	5	5	5	5	4
Suha toplota	20 min	5	5	5	5	5	5	3/4
VI. Toplota	20 min	1	1	1	1	1	1	4

Iz preglednice 25 je razvidno, da se odpornosti proti hladnim tekočinam med površinskimi sistemi ne razlikujejo razen v primeru površinskega sistema EX DEG 1, 3 pri odpornosti proti olju. Za lažjo predstavbo smo odpornostne lastnosti primerjali z vodnim transparentnim dvokomponentnim lakom YOM750 (premaz 10), ki je bil pripravljen po navodilih proizvajalca (Renner Italia S. p. a), njegove odpornostne lastnosti pa so bile določene v prejšnjih raziskavah (Budija in sod. 2009a). Najvišjo oceno odpornosti pri vseh površinskih sistemih (razen proti olju pri EX DEG 1, 3) smo dobili pri odpornosti proti olju, acetonu ter

suhi toploti. Če te lastnosti primerjamo z premazom 10 vidimo, da smo dosegli boljše odpornosti samo pri acetonu, medtem ko so odpornosti proti vodi, kavi alkoholu (48 %) in vlažni toploti veliko slabše kot pri premazu 10.



Slika 33: Površinski sistem EX DEG po izpostavitvi hladnim tekočinam (levo) ter površinski sistem DEG po izpostavitvi vlažni toploti (desno).



Slika 34: Površinski sistem GLIC po izpostavitvi vlažni toploti.

4.1.8 Spektri FT-IR tekočih in utrjenih premazov 1, 4 in 7

Posneli smo naslednje (FT-IR) spektre:

- premaz 1 (razmerje UL : MeldurH97 = 1 : 0,5) tekoč.....Spekter (A)
- premaz 1 (razmerje UL : MeldurH97 = 1 : 0,5) utrjen pri 135 °C in 1 uri.....Spekter (B)
- premaz 4 (razmerje UL : MeldurH97 = 1 : 0,5) tekoč.....Spekter (C)
- premaz 4 (razmerje UL : MeldurH97 = 1 : 0,5) utrjen pri 135 °C in 1 uri.....Spekter (D)
- premaz 7 (razmerje UL : MeldurH97 = 1 : 0,5) tekoč.....Spekter (E)
- premaz 7 (razmerje UL : MeldurH97 = 1 : 0,5) utrjen pri 135 °C in 1 uri.....Spekter (F)

Preglednica 26: Karakteristični trakovi v nihajnih (FT-IR) spektrih lesa.

Valovno število (cm ⁻¹)	Prisoja	Vir
680	Upogibno nihanje C-OH skupin pri celulozi	3
775	Nihanja v galaktanu pri hemicelulozi	4
809	Nihanja v mananu pri hemicelulozi	2
810	Upogibno nihanje v 1, 3, 4 substituiranih benzenovih obročih lignina	2
870	Upogibno nihanje v 1, 3, 4 substituiranih benzenovih obročih lignina	2
895	Nihanje vezi C-H na atomih C1 v celulozi in hemicelulozi	2, 3, 5
1050	Valenčno nihanje vezi C-O pri celulozi in hemicelulozi	2, 3, 5
1110	Trak O-H skupin pri celulozi in hemicelulozi	2, 5
1160	Asimetrično valenčno nihanje C-O-C pri celulozi in hemicelulozi	2, 5
1230	Nihanje v siringilnih enotah lignina ali nihanje skupin C=O skupin ksilana	5, 6
1263	Valenčno nihanje vezi C-O pri ligninu in hemicelulozi	4
1315	Kolebno nihanje skupin CH ₂ pri celulozi	2
1325	Kolebno nihanje skupin CH ₂ pri celulozi	3, 5
1330	Deformacijsko nihanje skupin OH pri celulozi in hemicelulozi	2
1370	upogibno nihanje skupin CH ₂ pri celulozi in hemicelulozi	2, 3, 5
1425	Strižno nihanje skupin CH ₂ pri celulozi, nihanje vezi C=C pri aromatskih skupinah lignina	2, 3, 4, 5
1453	Valenčno nihanje aromatskega obroča in nihanja skupin CH ₂ pri celulozi	2
1460	Deformacijsko nihanje skupin CH ₃ pri ligninu in upogibno nihanje skupin CH ₂ pri ksilanu	2, 3, 5
1505	Valenčno nihanje aromatskega obroča pri ligninu	1, 2, 3, 5
1600	Valenčno nihanje aromatskega obroča pri ligninu	1, 2,

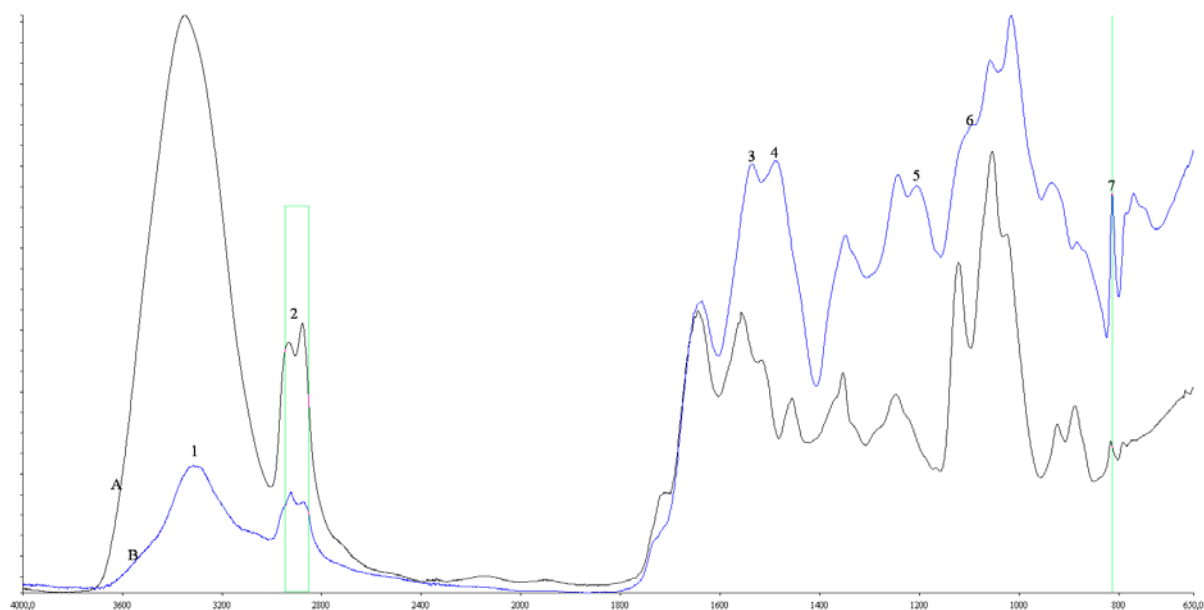
		3, 5
1643	Deformacijsko nihanje vezi H-O-H v absorbirani vodi	2
1660	Nihanje keto-karbonilne skupine, konjugirane z benzenovim obročem	1
1730	Valenčno nihanje skupin C=O pri nekonjugiranih aldehydih, ketonih ali karboksilnih skupinah	3, 5
2900	Valenčno nihanje vezi C-H	2, 3, 5
3300	Valenčno nihanje vezi CH	2, 3, 5

Viri: 1-Harrington in sod; 1964, 2-Michell, 1989, 3-Bolker in Somerville, 1963,

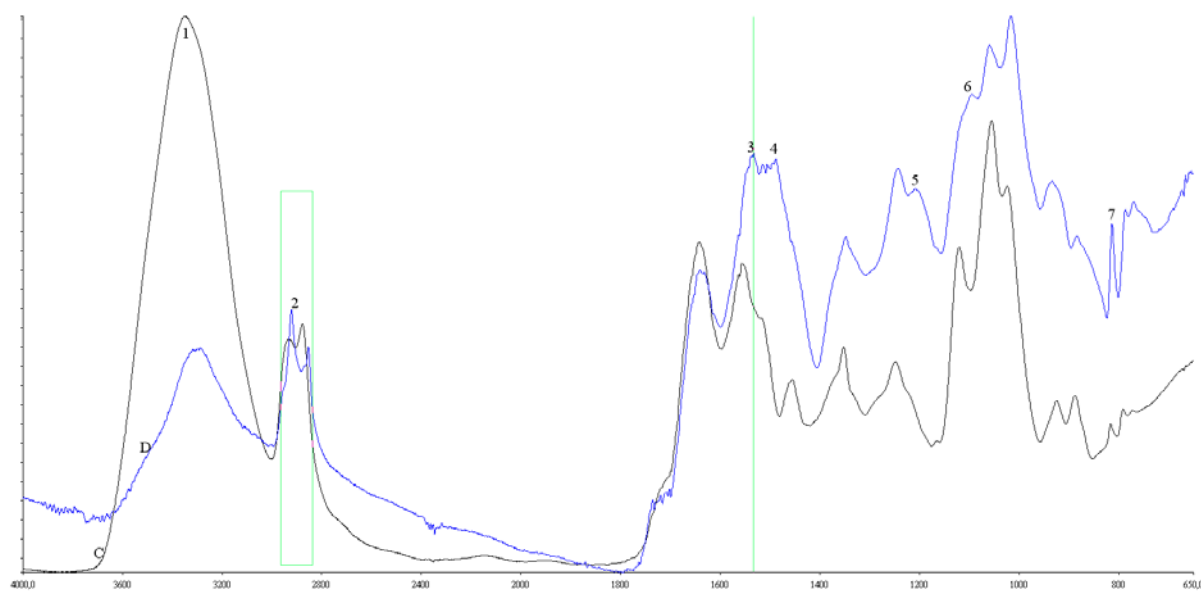
4-Liang in sod; 1960, 5-Michelle in sod; 1965, 6-Sarkanen in sod; 1967.

4.1.8.1 Spektri FT-IR premazov 1 in 4

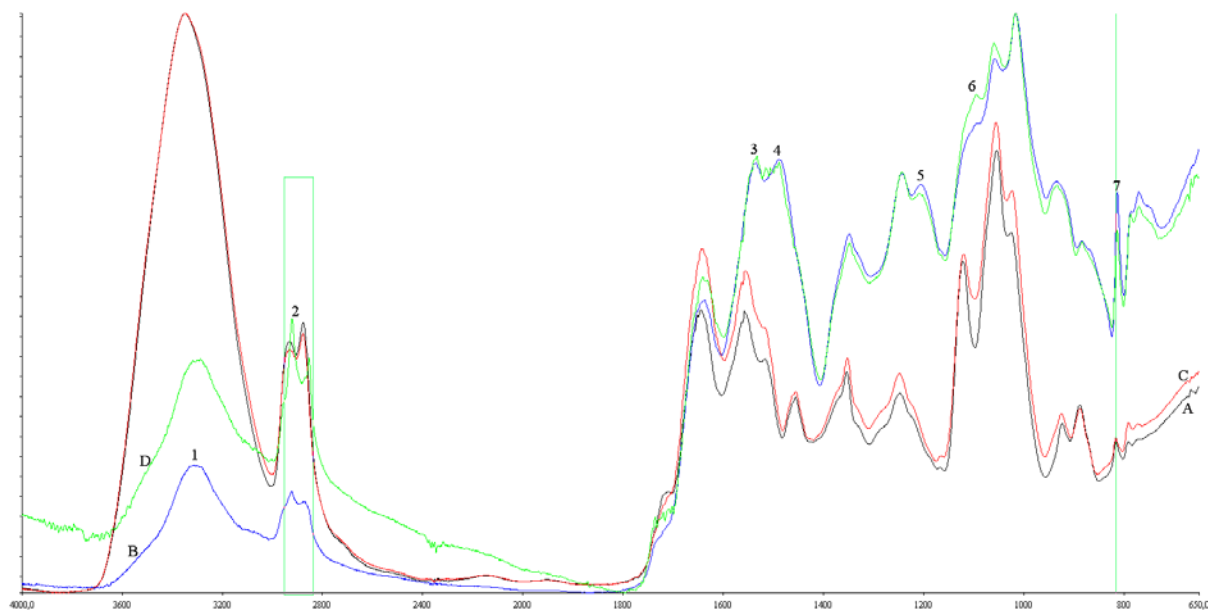
Spektri FT-IR premazov 1 in 4 so prikazani na slikah 35 in 36. Pri vseh posnetih FT-IR spektrih premazov A, B, C in D smo opazili trak pri približno 3330 cm^{-1} (1), ki smo ga prisodili valenčnemu nihanju O-H skupin (Budija in sod., 2009). V regiji (2) smo opazili, da je trak pri premazu (B) manj intenziven kot pri spektru (D). To območje sega od 2940 cm^{-1} do 2850 cm^{-1} in ustreza $-\text{CH}_2$ vibracijam (Budija in sod., 2009). Pri utrjenih premazih 1 in 4 (spekter B in D) smo opazili nastanek dveh novih trakov pri 1533 cm^{-1} (3) in 1487 cm^{-1} (4). Trakova sta značilna za amidne skupine (amidi II; N-H upogibanje). Ravno tako smo opazili nastanek novega traku pri 1200 cm^{-1} (5). Ti trakovi so značilni za amidne skupine (amidi III; C-N raztezanje) (Budija in sod., 2009a). Nov manjši trak se pojavi tudi pri 1094 cm^{-1} (6) in ustreza O-H skupinam celuloze in hemiceluloze (Budija, 2010). Zelo intenziven trak pri 816 cm^{-1} (7) lahko pripišemo upogibnemu nihanju v 1, 3, 4 substituiranih benzenovih obročih lignina in lahko sklepamo, da je možna prisotnost benzenovih obročev v utrjenih premaznih sistemih (Budija in sod., 2009). Z FT-IR analizo smo primerjali premaza 1 in 4 in opazili, med njima ni bistvene razlike (slika 37), razen v območju (2) so trakovi pri premazu 4 intenzivnejši kot pri premazu 1.



Slika 35: Primerjava spektrov (FT-IR) tekočega premaza 1 (spekter A) z utrjenim premazom 1 (spekter B).



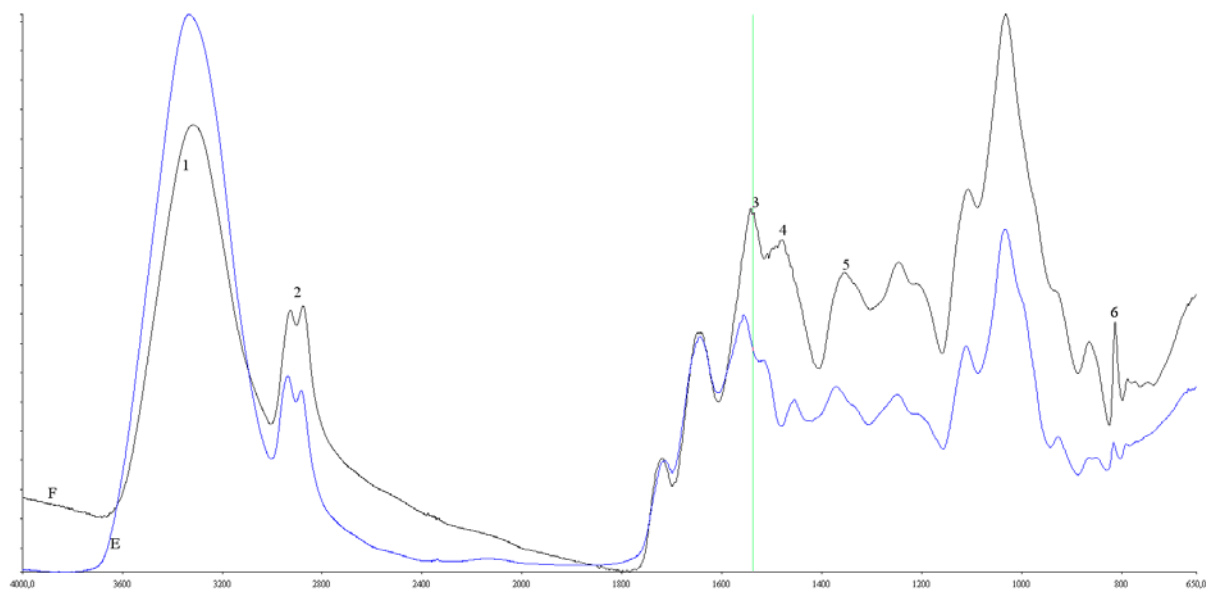
Slika 36: Primerjava spektrov (FT-IR) tekočega premaza 4 (spekter C) z utrjenim premazom 4 (spekter D).



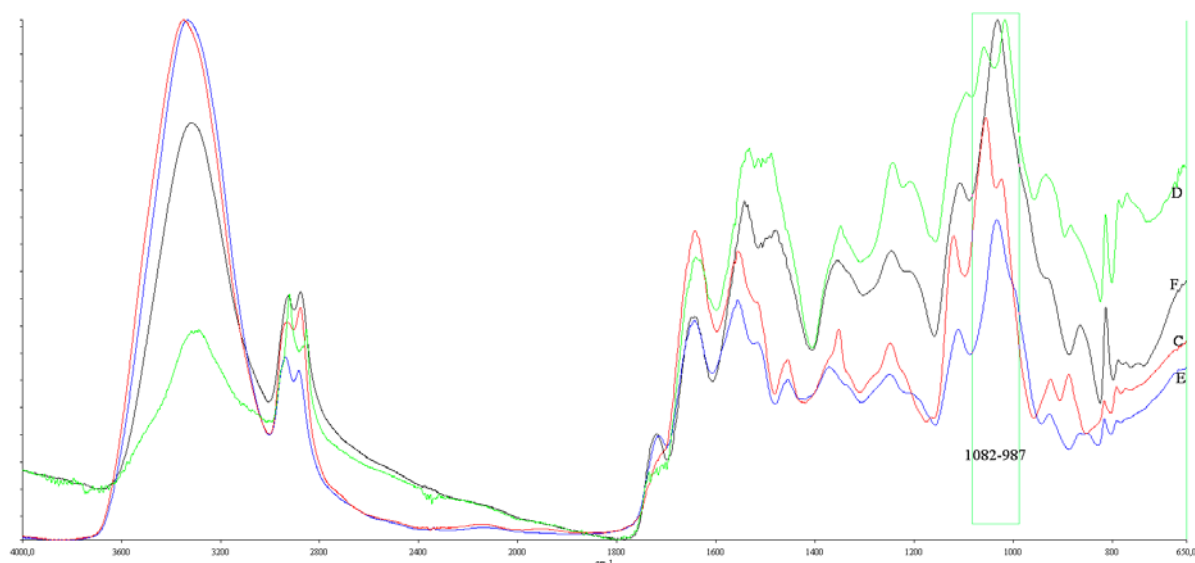
Slika 37: Primerjava spektrov (FT-IR) tekočih premazov 1 in 4 (spektra A in C) z utrjenima premazoma 1 in 4 (spektra B in D).

4.1.8.2 Spektri FT-IR premaza 7

Pri FT-IR analizi premaznega sistema z glicerolom (slika 38) smo ravno tako opazili intenziven trak pri 3330 cm^{-1} ter dva manjša trakova pri 2937 cm^{-1} in 2857 cm^{-1} (območje 2). Ti trakovi so bili prisotni tudi pri premazih 1 in 4. Pri utrjenem premazu 7 nastane nov trak pri 1470 cm^{-1} (3), pri 1542 cm^{-1} (4) ter 1353 cm^{-1} (5). Trakova 3 ter 4 sta značilna za amidne skupine (amidi II, N-H upogibanje). Trak pri 1353 cm^{-1} (5) lahko pripišemo deformacijskemu nihanju skupin OH v celulozi in hemicelulozi. Pri utrjenem premazu 7 nastane intenziven trak pri 863 cm^{-1} (6) in tako lahko sklepamo, da je možna prisotnost benzenovih obročev v trdnem premaznem sistemu (Budija in sod., 2009). Pri primerjavi FT-IR spektrov premazov 4 in 7 smo opazili, da bistvenih razlik ni razen v območju od območju od 1082 cm^{-1} - 987 cm^{-1} . V tem območju se namreč pri premazu 4 (spekter C in D) v tekočem in utrjenem stanju nahajata dva trakova (pri 1057 cm^{-1} ter pri 1017 cm^{-1}), medtem ko se pri premazu 7 v tem območju nahaja samo en trak pri 1032 cm^{-1} (slika 39)



Slika 38: Primerjava spektrov (FT-IR) premaza 7 (spektra E) z utrjenim premazom 7 (spektra F).



Slika 39: Primerjava spektrov (FT-IR) tekočih premazov 4 in 7 (spektra C in E) z utrjenima premazoma 4 in 7 (spektra D in F).

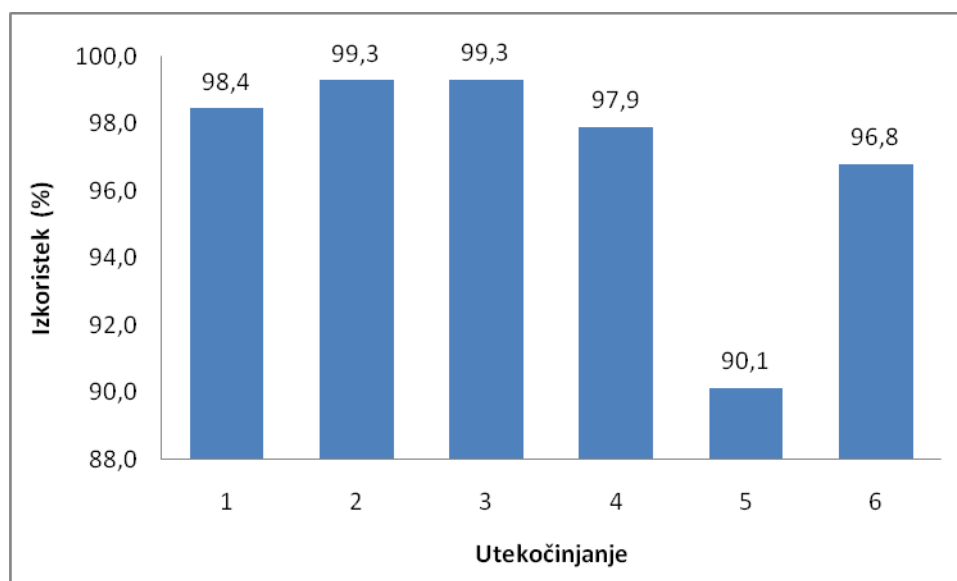
5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

V diplomski nalogi smo okarakterizirali produkte, ki so nastali iz utekočinjenega lesa po vključitvi v melamin-urea-formaldehidne smole. Poskušali smo ugotoviti optimalno sestavo premazne formulacije, temperaturo sušenja ter čas, pri katerem bi se formulacija utrdila.

Les črnega topola smo utekočinjali z dietilen glikolom pri pogojih ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, čas utekočinjanja 95 min ter razmerje med lesom in DEG 1 : 5), ki so bili določeni že v prejšnjih raziskavah (Budija in sod., 2009) ter z glicerolom, pri pogojih ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, čas utekočinjanja 105 min ter razmerje med lesom in GLIC 1 : 5 ter 1 : 2), ki so bili določeni že v prejšnjih raziskavah (Budija in sod., 2009b). Uporabili smo dva različna reaktanta. To sta bila dietilen glikol in glicerol. Za katalizator pa smo uporabili žveplovo (H_2SO_4) kislino.

Za vsako utekočinjanje smo izračunali izkoristek oziroma delež utekočinjenega lesa (DUL). Izkoristki utekočinjenja pri utekočinjanjih 1, 2 in 3 so približno enaki medtem, ko je izkoristek pri utekočinjanju 4 manjši. Kot smo opisali že v poglavju 3.3.2.1, reakcijska zmes po približno 20 min preide v viskozno stanje in po tem času reakcija utekočinjenja poteka v viskoznem stanju, za mešanje pa uporabimo električni mešalnik. Tako lahko sklepamo, da je bil čas, v katerem je reakcijska zmes prešla v viskozno stanje daljši od 20 min, medtem ko je bil končni čas utekočinjanja enak (90 min). Zato je utekočinjanje v viskoznem stanju potekalo krajši čas in tako se les ni utekočinil tako popolno kot v prvih treh primerih. Pri masnem razmerju les : GLIC = 1:5 znaša izkoristek znaša samo okoli 90 % kar je občutno manj kot pri utekočinjanju lesa z DEG pri istem razmerju in celo krajšem času utekočinjanja. Sklepamo, da izbira reagenta močno vpliva tako na čas utekočinjanja kot na izkoristek. Zaradi slabega izkoristka pri razmerju 1:5 smo spremenili razmerje les : GLIC na 1:2 in tako dobili veliko boljši izkoristek (96 %) kot pri razmerju 1 : 5. Vidimo, da imajo različna razmerja ravno tako vpliv na izkoristek utekočinjenja. Rezultati izkoristkov utekočinjanj so prikazani na sliki 40.

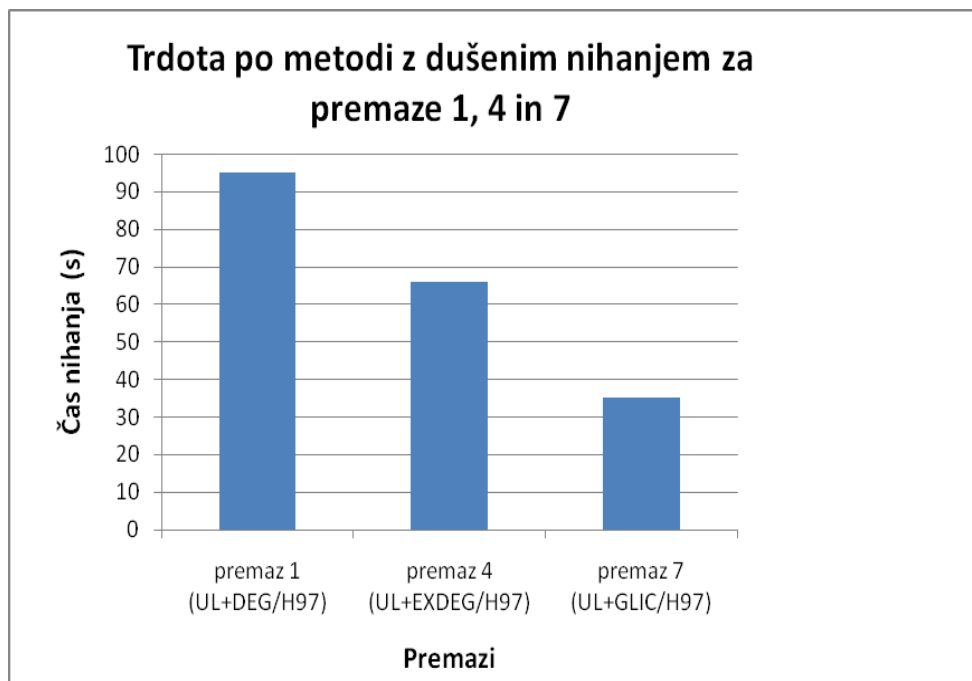


Slika 40: Izkoristki utekočinjanj topolovega lesa z dietilen glikolom (utekočinjanje 1 – 5) ter z glicerolom (utekočinjanje 5 in 6).

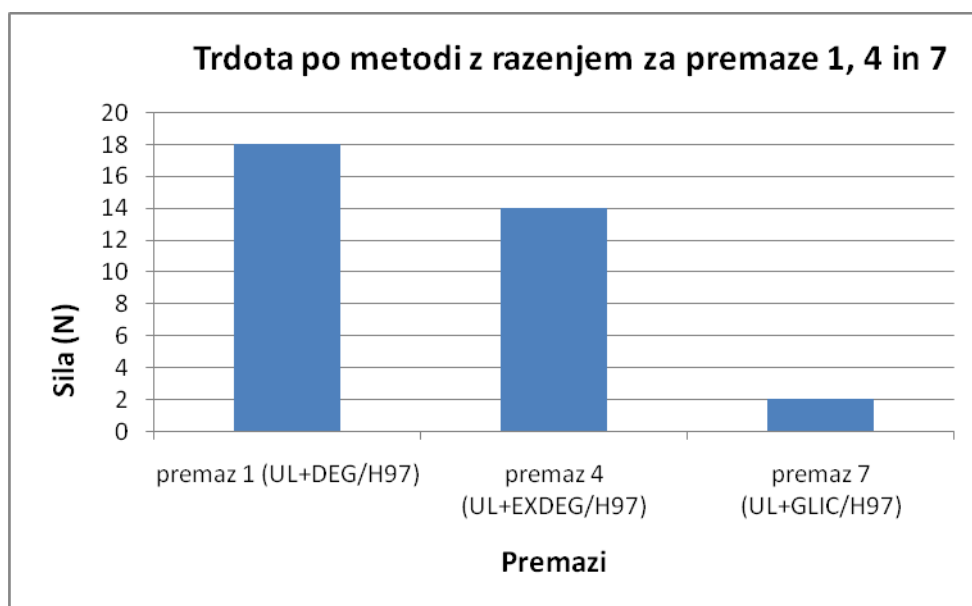
Pripravili smo več različnih premaznih formulacij ter jih poskušali utrditi pri sobni temperaturi (20 °C) in kasneje v sušilniku pri 60 °C in (103 ± 3) °C. Rezultati so pokazali, da pri sobni temperaturi nismo uspeli doseči utrditve, saj se premazi niso utrdili tudi po več kot treh dneh izpostavljenosti sobnim pogojem, zato menimo, da je sobna temperatura očitno prenizka, da bi premazi utrдили. Ravno tako pa bi lahko na utrjevanje vplivala zračna vlaga. Premaze smo tako izpostavili višji temperaturi (60 °C in 103 ± 2 °C). Premaze smo dali v sušilnik in vsakih 5 min preverili stanje oziroma utrjenost premaza. Pri 60 °C se je večina premaznih formulacij utrdila po približno 40 min, medtem ko nekateri komercialni premazi utrdijo v 40 min pri sobni temperaturi (PU lak). Za ta čas je bila potrebna tudi kar velika količina melamin-urea-formaldehidne smole (1 : 2). Ker smo hoteli doseči čas utrjevanja približno 20 - 30 min s čim manjšo količino dodane melamin-urea-formaldehidne smole, smo premazne formulacije izpostavili temperaturi (103 ± 2) °C. Pri tej temperaturi smo dobili zadovoljive čase utrditve premaza (približno 15 min) pri razmerju 1 : 0,5. Sklepamo, da je temperatura 103 ± 2 °C dovolj visoka, da poteče reakcija zamreženja v sorazmerno kratkem času (15 min). Poudariti moramo, da so bili vsi premazi naneseni na aluminjsko folijo in ne na masiven les. Zato smo hoteli ugotoviti ali premazi naneseni na masivni les utrdijo pri istih pogojih, v istem času kot premazi naneseni na aluminjsko folijo. Premaze smo nanesli na smrekov masivni les. Po 15 min smo preverili stanje oziroma utrjenost premaza. Ker premaz ni utrdil po 15 min, smo ga v sušilniku pustili še dodatnih 15 min. Premaz pa tudi po 30 min

ni popolnoma utrdil. Možno bi bilo, da je na reakcijo zamreženja v tem primeru vplivala vezana voda v masivnem lesu. Zato smo dvignili temperaturo na 135 °C ter čas utrjevanja na 1 uro in tako zagotovili ustrezne pogoje, da je premaz utrdil na masivnem lesu.

Po določitvi temperature in časa utrjevanja smo premaze nanесли na vzorce iz furnirane (bukov furnir) iverne plošče. Nanašanje je potekalo s čopiči in valjčki, saj je bilo brizganje zaradi visoke viskoznosti nemogoče. Trdoto premaza smo testirali po metodi z dušenim nihanjem (SIST EN ISO 1522) ter po metodi z razenjem (SIST EN ISO 1518). Pri metodi z dušenim nihanjem smo opazili manjše naraščanje trdote v prvih 3 dneh od nanosa, nato pa je trdota pri vseh premazih začela upadati (slike 26, 27 in 28). Celoten padec trdote premaza 4 ni bil izrazit (čas nihanja pade za 0,5 s) medtem ko je bil padec trote pri premazu 7 dokaj občuten (čas za zmanjšanje amplitude nihanja Königovega nihala se je skrajšal za 3 s). Pri premazu 1 pa je bila končna trdota po 21 dneh malo višja od začetne. Vzrok za padanje trdote bi lahko bil v prisotnosti zračne vlage. Predvidevamo, da pri 135 °C in času 1 h, še vedno nismo uspeli doseči popolnega zamreženja in da so v premazu še vedno proste –OH skupine, ki so nase sposobne vezati zračno vlogo. Največji vpliv vlage na trdoto (s prsti je bilo mogoče odstraniti manjše plasti premaza) smo opazili pri premazu 7, saj smo padec trdote lahko opazili tudi pri premaznih formulacijah, ki smo jih utrdili v sušilniku pri (103 ± 2 °C) in smo jih nekaj dni pustili pri sobnih pogojih. Pri določanju trdote po metodi z razenjem so bili rezultati podobni (preglednice 17, 18 in 19). Najvišjo trdoto je dosegel premaz 1, najnižjo pa premaz 7. Iz razpredelnic 17, 18 in 19, je razvidno, da je bila sila, s katero smo lahko odstranili celoten premaz s površine zelo majhna (3 N) v primerjavi s premazoma 1 in 4 pri katerih so bile sile tudi do 6 krat večje (16 N - 18 N). Prožnost premaza smo določali po Petersu (DIN 53 155:1971). Najvišjo prožnost je izkazoval premaz 4 (ocena 1,3) najmanjšo pa premaz 1 (ocena 3). Opazimo lahko veliko razliko med premazom z odparelim dietilen glikolom (premaz 4, ocena 1,3) in premazom 1 (ocena 3), ki je vseboval presežen dietilen glikol. Tako lahko sklepamo, da različni reagenti vplivajo na trdoto (sliki 41 in 42) in na prožnost premazov.



Slika 41: Primerjava trdot določene po metodi z nihanjem med premazi pripravljenimi z različnimi reagenti.



Slika 42: Primerjava trdote določene po metodi z razenjem med premazi pripravljenimi z različnimi reagenti.

Oprijemnost premaza na površino smo določali po SIST EN ISO 4624. Pri premazu 1 je prišlo le do loma podlage kohezijskega tipa, oprijemnost premaza je torej preseгла razslojno trdnost iverne plošče, saj smo s pečatom odtrgali premaz in del iverne plošče. Zaradi nizke viskoznosti je lahko premaz 1 penetriral globlje v les kot premaza 4 in 7 in tako ustvaril višjo oprijemnost na površino. Pri premazih 4 in 7 pa je v večini primerov nastopil lom adhezijske narave. Če primerjamo povprečne vrednosti oprijemnosti premaza 4 in 7, vidimo, da so vrednosti pri premazu 4 višje kot pri premazu 7. Še posebej je to razvidno v primeru površinskega sistema EX DEG 3 v primerjavi z površinskim sistemom GLIC 3 (preglednici 22 in 23). Glede na viskoznost (viskoznosti nismo izračunavali, vendar je bilo razliko v viskoznosti opaziti že pri pripravi premaznih formulacij) bi lahko domnevali, da je penetracija premaza 7 slabša kot pa penetracija premaza 4 (sliki 31 in 32) saj smo pri premazu 4 na površinskem sistemu EX DEG 1 večinoma imeli lom kohezijske narave, pa tudi pri površinskem sistemu EX DEG 3 se po odtrganju pečata na površini poznajo sledi penetriranega premaza. Medtem ko pri premazu 7 ni videti sledi penetracije.

Določali smo tudi odpornost premazov proti hladnim tekočinam (SIST EN 12720 : 1997) ter rezultate primerjali z odpornostjo vodnega transparentnega dvokomponentnega laka YOM750. Za test smo uporabili destilirano vodo, kavo, alkohol (48 %), aceton ter olje. Odpornostne lastnosti premazov se med seboj niso razlikovale. Vsi trije premazi so imeli zelo slabo odpornost proti vodi, kavi in alkoholu (48 %). Odlično odpornost pa so imeli proti olju in acetonu (preglednica 25). Če primerjamo te lastnosti z lastnostmi komercialnega premaza (premaz 10), vidimo, da ni razlike v odpornosti proti olju, dosežemo pa celo boljšo odpornost proti acetonu. Opazili pa smo, da imajo premazi zelo slabo odpornost proti tekočinam, ki vsebujejo vodo (voda, kava). Po izpostavitvi vodi ali kavi se na površini vseh treh premazov začnejo ustvarjati razpoke, pri premazu 7 pa smo po testu celo lahko odstranili manjšo plast premaza. Ponovno lahko sklepamo, podobno kot pri trdoti, da zaradi nepopolnega zamreženja pri 135 °C in času 1 ure, obstajajo v premazu proste –OH skupine, ki nase vežejo vodo, kar lahko povzroči različne napetosti in tako nastanejo razpoke. Premazi so pokazali tudi odlično odpornost proti suhi toploti (ocena 5) (SIST EN 12722:1997) vendar ponovno zelo slabo odpornost proti vlažni toploti (SIST EN 12721). Ponovno smo opazili nastanek razpok na vseh treh premazih, pri premazu 7 pa smo po testu lahko odstranili manjšo plast premaza (slika 34).

5.2 SKLEPI

V diplomski nalogi smo utekočinjen les vključili v melaminske smole in okarakterizirali utrjene filme, ki smo jih pripravili iz novih formulacij. V ta namen smo pripravili več različnih premazov. Izmed pripravljenih formulacij smo izbrali le po eno za vsak tip premaza ter jo okarakterizirali. Odpornostne lastnosti smo primerjali z lastnostmi komercialnega premaza.

Za utekočinjanje smo uporabili les črnega topola, kot reagenta smo uporabili dietilen glikol (DEG) ter glicerol (GLIC), kot katalizator pa žveplovo kislino (H_2SO_4). Utekočinjen les smo vključili v melaminske smole: Meldur IV, Meldur H97 in Meldur MS4.

Pri utekočinjanju lesa z glicerolom je bil za izkoristek utekočinjanja zelo pomemben čas utekočinjenja. Poleg časa na izkoristek vpliva tudi masno razmerje med lesom in reagentom (glicerol, dietilen glikol) saj smo pri utekočinjanju lesa z glicerolom pri razmerju 1 : 5 dosegli do 7 % nižji izkoristek kot pri utekočinjanju v masnem razmerju 1 : 2.

Pri utrjevanju premazov pri laboratorijskih pogojih smo ugotovili, da je sobna temperatura očitno prenizka, saj premazi niso utrjili tudi po 4 do 5 dneh in več. Za utrditev premaza potrebujemo temperaturo nad 100 °C.

Utrjevanje vzorcev na aluminijski foliji se močno razlikuje od utrjevanja vzorcev, nanesenih na masivni les, saj je čas, ki je bil potreben za utrditev premaza nanesenega na aluminijsko folijo bistveno nižji (15 min), kot pa pri premazu nanesenem na masivni les (1 ura). Na reakcijo zamreženja, v primeru utrjevanja na masivnem lesu, bi lahko vplivala vezana voda, ki jo vsebuje masivni les.

Ugotovili smo tudi, da pri vseh premazih trdota pada s časom od začetne utrditve. Sklepamo, da pri temperaturi 135 °C in času utrjevanja 1 ure, še vedno nismo uspeli doseči popolnega zamreženja in da v utrjenem premazu še obstajajo proste –OH skupine, ki so nase sposobne vezati zračno vlago.

Premaz 4 je izkazoval višjo prožnost kot premaz 1. Ker premaz 1 vsebuje nezreagiran dietilen glikol (DEG), premazu 4 pa smo večino nezreagiranega dietilen glikola odstranili, sklepamo, da na prožnost filma lahko vpliva dietilen glikol.

Ocene odpornostnih lastnosti se med premazi 1, 4 in 7 se ne razlikujejo. V primerjavi s komercialnim premazom (premaz 10) so novi premazi iz utekočinjenega lesa in melamin urea - formaldehidnih smol izkazovali slabšo odpornost proti vodi, kavi, alkoholu (48 %) ter proti vlažni toploti. Razlik med komercialnim in premazi z utekočinjenim lesom pri odpornosti proti olju ter suhi toploti ni, malo boljša odpornost pa se je pokazala pri acetonu.

Infrardeča (FT-IR) analiza spektrov tekočih in utrjenih premazov je pokazala nastanek novih absorpcijskih trakov, sklepamo, da je med utrjevanjem premazov 1, 4 in 7 prišlo do kemijske reakcije zamreženja.

6 POVZETEK

V svetu je problem izkoriščanja lesnih odpadkov vse bolj pereč. Tudi v Sloveniji dajemo izkoriščanju lesnih odpadkov velik pomen. Eden izmed načinov porabe lesne biomase je tudi utekočinjanje lesa. Pri tem uporabimo določen reagent ter katalizator, ki pospeši hitrost kemične reakcije. Med utekočinjanjem lesa pride zaradi reakcij s poliol ali fenolom do razgradnje lesnih komponent.

V diplomski nalogi smo utekočinjali les črnega topola. Utekočinjen les smo vključili v melamin – urea formaldehidne smole in nastale produkte okarakterizirali. Kot reagent smo uporabili dietilen glikol ali glicerol, za katalizator pa žveplovo kislino (H_2SO_4). Utekočinjanje lesa je pri uporabi dietilen glikola trajalo približno 90 min, pri uporabi glicerola pa se je čas poveča na 105 min. Za vsako reakcijo utekočinjenja, ki smo jo izvedli, smo izračunali tudi izkoristek oz. delež utekočinjenega lesa. Izkoristki pri utekočinjanju lesa s dietilen glikolom so znašali okoli 98 % - 99 %, medtem, ko so bili izkoristki pri utekočinjanju lesa z glicerolom nižji in so znašali od 90 % - 96 %.

Pripravili smo tri vrste utekočinjenega lesa. To so: utekočinjen les ki vsebuje nezreagiran dietilen glikol, utekočinjen les kateremu smo pri nizkem tlaku odparili večino nezreagiranega dietilen glikola ter utekočinjen les, pripravljen z reakcijo z glicerolom. Iz vseh utekočinjenih zmesi smo pred nadaljnjimi poskusi odparili tudi topilo 1,4 - dioksan.

Utekočinjenemu lesu smo v različnih razmerjih dodajali melaminske smole (Meldur IV, Meldur H97 ter Meldur MS4) in tako smo dobili več različnih premaznih formulacij. Premazne formulacije smo poskušali utrditi pri laboratorijskih pogojih nato pa smo izmed vseh premaznih formulacij izbrali po eno za vsak tip utekočinjenega lesa in premaz okarakterizirali. Zaradi slabih rezultatov utrjevanja pri laboratorijskih pogojih, smo morali utrjevanje nadaljevati v sušilniku pri povišani temperaturi ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $(103 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$), saj premazi pri laboratorijskih pogojih niso utrdili tudi po več dneh.

Po določitvi časa in temperature utrjevanja premazov ($T = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$) smo pripravili 3 površinske premaze, ki smo jih nanесли na furnirano iverno ploščo (furnir – bukev). Zaradi visoke viskoznosti je nanašanje premaza 1 (UL+DEG/H97) in premaza 4 (UL+EX

DEG/H97) potekalo z valjčkom, medtem ko smo premaz 7 (UL+GLIC/H97) na površino nanesli s čopičem, saj nanašanje z brizganjem ni bilo mogoče. Za vsak premaz smo uporabili po 3 vzorce. Nato smo za vsak premaz določili trdoto, prožnost, oprijemnost premaza na površino, odpornost proti hladnim tekočinam (voda, kava, olje, alkohol 48 % in aceton) ter odpornost proti suhi ter vlažni toploti. Odpornostne lastnosti novih premazov smo primerjali z lastnostmi komercialnega premaza (premaz 10).

Napravili smo tudi infrardečo (FT-IR) analizo spektrov tekočih ter utrjenih premazov. Pri primerjavi FT-IR spektrov med premazoma 1 in 4 bistvenih razlik nismo opazili. Pri obeh premazih nastanejo 4 novi absorpcijski trakovi v območju 1533 cm^{-1} , 1487 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} in 1094 cm^{-1} (slika 37). Primerjali smo tudi FT-IR spektre med premazoma 4 in 7. Ravno tako smo opazili, da med utrjenima premazoma 4 in 7 ni bistvenih razlik. Razen v območju od 1082 cm^{-1} – 987 cm^{-1} , kjer smo opazili, da se pri premazu 4 nahajata 2 manjša absorpcijska trakova, medtem ko je pri premazu 7 v tem območju samo 1 trak (slika 39).

7 VIRI

1,4-Dioxane. Wikipedia

<http://en.wikipedia.org/wiki/1,4-Dioxane> (12. Dec. 2010)

Amonijev klorid. Wikipedia

http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_chloride (12. Dec. 2010)

Alma M. H, Shiraishi, N., 1998. Preparation of polyurethane – like foams from NaOH – catalyzed liquefied wood. Holz als roh- und Werkstoff 56, 245 – 246.

Asano T., Kobayashi M., Tomita B., Kajiyama M., 2007. Syntheses and properties of liquefied products of ozone treated wood / epoxy resins having high wood contents. Holzforchung 61, 14 – 18.

Bock M. 2001. Polyurethanes for Coatings. Hannover, Germany, Vincentz Network: 232.

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

Budija F., Tavzes Č., Zupančič - Kralj L., Petrič M. 2009. Self-crosslinking and film formation ability of liquefied black poplar. Bioresour. Technol, 100, 13: 3316-3323.

Budija F., Bradeško D., Kričej B., Tavzes Č., Sever-Škapin A., Petrič M. 2009a. Priprava in karakterizacija dvokomponentnega poliuretanskega površinskega sistema na vodni osnovi iz utekočinjenega topolovega lesa, *Leswood* 61, 05A-2009:, 283-290.

Budija F., Zupančič – Kralj L., Petrič M. 2009b. Optimizacija utekočinjenja biomase z glicerolom in karakterizacija nastalih hlapnih produktov. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, *Leswood* 62, 05A-2010:, 209-215.

Budija F. 2009. Utekočinjen les; priprava in karakterizacija dvokomponentnega površinskega sistema na vodni osnovi iz le – tega, ter predlogi / ideje za nadaljnje raziskave. . Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta.

<http://www.ditles.si/Files/Raziskovalna%20skupina/budija%20Utekocinjen%20les.pdf> (11. Nov. 2010)

Budija F. 2010. Izdelava in karakterizacija zamreženih premazov iz utekočinjenega topolovega lesa.

Dokt. disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta.

DIN 53 155:1971 – Testing of paints, varnishes and similar coating materials; chip test of coatings (according to Peters) – Prüfung von Anstrichstoffen und ähnlichen Beschichtungsstoffen; Spannprüfung (nach Peters) von anstrichen.

Čuk N., Kunaver M. 2009. Optimizacija utekočinjenega lesa, *Leswood* 61, 4 -2009.

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

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

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

Honglu, X., Tiejun, S., 2006. Wood liquefaction by ionic liquids. *Holzforshung* 60, 509 – 512.

Kishi H., Fujita A., Miyataki H., Murakami A. 2006. Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. *Journal of applied polymer science*, 102, 3: 2285-2292.

Kobayashi M., Tukamoto K., Tomita B. 2000. Application of liquefied wood to a new resin system-synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. *Holzforshung*, 54, 1: 93-97.

Kržan A., Kunaver M., 2006. Microwave heating in wood liquefaction. *Journal of applied polymer science*, 101, 2; 1051 – 1061.

Kunaver M., Jasiukatyte E., 2008. Utekočinjen les – nov način uporabe lesne biomase, *Leswood* 60, 1 -2008; 12 - 13.

Kurimoto Y., Takeda M., Koizumi A., Yamauchi S., Doi S., Tamura Y., 2000. Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI, *Bioresource Technology* 74. 151 – 157.

Kurimoto Y., Koizumi A., Doi S., Tamura Y., Ono H., 2001. Wood species effects on the characteristics of liquefied wood. *Biomass and Bioenergy* 21, 381 – 390.

Liang C. Y., Basset K. H., McGinnes E. A., Marchessault R. H. 1960. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. VII Thin wood sections. *Tappi*, 13: 1017 - 1024

Lignin. Wikipedia

<http://en.wikipedia.org/wiki/Lignin> (12. Dec. 2010)

Lin, L., Yao, Y., Shiraishi, N., 2001: Liquefaction mechanism of β - 4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis, *Holzforshung*, 55, 617-624.

Lin L., Hse C. Y., 2005. Liquefaction of CCA – treated wood and elimination of metals from the solvent by precipitation. *Holzforshung* 59, 285 – 288.

Lee S., Teramoto Y., Shiraishi N. 2002. Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam. *Journal of applied polymer science*, 84, 3: 468-472

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

Melamin-urea-formaldehidna smola Meldur H97. Tehnološki list.

www.melamin.si/file/4157/file.html (12. Dec. 2010)

Michell A. J. 1989. Second derivative FTIR spectra of woods. V: *Wood and Cellulosic Chemistry*. New York, Marcel Dekker Inc.: 3 – 395

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

Mun S.P., Hassan E. B. M., Yoon T. H., 2001. Evaluation of organic sulfonic acids as catalyst during cellulose liquefaction using ethylene carbonate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 7, 430 – 434.

Mun S. P., Gilamour I. A. in Jordan P. J. 2006. Effect of Organic Sulfonic Acids as Catalyst during Phenol Liquefaction of *Pinus radiata* Bark. *J. Ind. Eng. Chem.* 12, 5, 720- 726.

Predojević Z. J., 2010. Postupci pripreme lignocelulozne sirovine za dobijanje bioetanol. Diplomsko delo. Novi sad, Univerza v Novem Sadu, Tehnološka fakulteta, 284.

Rowell R.M. 2005. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Boca Raton. CNC Press: 56 str.

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

Shiraishi N., Hse C. Y., 2000 Liquefaction of the used creosote – treated wood in the presence of phenole and its application to phenolic resin. *Wood and adhesives 2000, Session 3B: Advances in Wood Adhesive Formulations*, 259 – 266.

SIST EN 12720 : 1997 – Pohištvo – Ugotavljanje odpornosti površine proti hladnim tekočinam – Furniture – Assessment of surface resistance to cold liquids (ISO 4211: 1979 modified) 1997: 13 str.

SIST EN 12721. Pohištvo – Ugotavljanje odpornosti površine proti vlažni toploti. 1997: 11 str.

SIST EN 12722 : 1997. Ugotavljanje odpornosti površine proti suhi toploti. 1997: 12 str.

SIST EN ISO 1522. Barve in laki – Preizkus trdote z dušenjem nihanja (ISO 1522:2006) – Paints and varnishes – Pendulum damping test (ISO 1522:2006). 2007: 16 str.

SIST EN ISO 1518:2001 – Barve in laki – Preizkus z razenjem (ISO 1518:1992) - Paints and varnishes – scratch test (ISO 1518:1992)

SIST EN ISO 4624. Barve in laki – Merjenje oprijema z metodo odtrganja filma (Pull off Test) (ISO 4624:206) - Paints and varnishes – Pull off test for adhesion) (ISO 4624:206), 2004: 14 str.

Tišler V. 2002. Utekočinjen les in njegova uporaba. Les, 54, 9: 281-284.

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

Tohmura S., Li G., Qin T. 2005. Preparation and characterisation of wood polyalcohol - based isocyanate adhesives. Journal of applied polymer science, 98, 2: 791-795

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

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

Xie T., Chen F., 2005 Fast liqefaction of bagasse in ethylene carbonate and preparation of epoxy resins from the liquefied product. *Journal of Applied Polymer Science* 98, 1961 – 1968.

Yao Y. G., Yoshioka M., Shiraishi N., 1996. Water – absorbing polyurethane foams rom liquefied starch. *Journal of Applied Polymer Science* 60, 1939 – 1950.

8 ZAHVALA

Zahvaljujem se svojemu mentorju prof. dr. Marku Petriču za pomoč pri nastajanju in oblikovanju diplomskega dela.

Zahvala gre tudi dr. Francu Budiji ter strokovnemu svetniku Borutu Kričejju za vso pomoč ter nasvete, ki sta jih nudila pri eksperimentalnem delu diplomskega dela.

Hvala recenzentu prof. dr. Milanu Šerneku za strokovno recenzijo diplomske naloge

Hvala staršem, ki so mi omogočili študij, bratoma in prijateljem za podporo in vzpodbudo pri nastajanju tega dela.