

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie

Studium pojiv pro výrobu dřevotřískových desek

Diplomová práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Vojtěch Obst**
Osobní číslo: **C21483**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce: **Studium pojiv pro výrobu dřevotřískových desek**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární přehled různých používaných pojiv pro lepení dřeva a dřevotřískových desek využívajících se v nábytkářském průmyslu.
2. V druhé části literární rešerše se zaměřte na problematiku ligninu jako možnosti použití při modifikaci pojiv využívajících k výrobě dřevotřískových desek z hlediska alternativního ekologického a cirkulárního řešení výroby v nábytkářském průmyslu.
3. Připravte vzorky komerčně dostupných pojiv na různé bázi z hlediska chemického složení a vzorky modifikované pomocí ligninu jako částečné ekologické náhrady při výrobě dřevotřískových desek. Z připravených vzorků nařežte zkušební tělíka daných rozměrů a proměřte jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti.
4. Studujte vliv modifikace pojiva pomocí ligninu na sledované fyzikálně-mechanické vlastnosti se zaměřením na budoucí použití nejvhodnějších pojiv pro výrobu dřevotřískových desek využívajících v nábytkářském průmyslu.
5. Srovnajte a diskutujte zjištěné výsledky testovaných vlastností v závislosti na složení studovaných modifikovaných materiálů, určených pro výrobu dřevotřískových desek.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Luboš Prokůpek, Dr.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání diplomové práce: **23. prosince 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. David Veselý, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem „Studium pojiv pro výrobu dřevotřískových desek“ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Vojtěch Obst

Poděkování

Chtěl bych poděkovat panu Ing. Luboši Prokúpkovi, Dr. za jeho odborné vedení, pomoc a rady při zpracování této diplomové práce. České zemědělské univerzitě v Praze za poskytnuté materiály, možnosti měření a dodání potřebných znalostí a zkušeností pro tuto práci, konkrétně panu Ing. Miroslavu Němcovi a Ing. et Ing. Štěpánu Hýskovi, Ph.D. Nakonec bych chtěl poděkovat společnosti Synpo Pardubice, a.s jmenovitě panu prof. Ing. Štěpánu Podzimekovi, CSc a paní Ing. Ivetě Rjapošové za provedená měření a odbornou konzultaci.

Anotace

Práce je zaměřena na modifikaci pojiv vhodných pro výrobu dřevotřískových desek pomocí ligninu. Obsahuje popis používaných pryskyřic vhodných pro nábytkářský průmysl. Dále také popisuje, přípravu a měření vzorků jak z čisté pryskyřice, modifikované pryskyřice ligninem, tak i z výsledných dřevotřískových desek s příslušnými vytipovanými pojivy.

Klíčová slova

Lignin, dřevotřísková deska, močovinoformaldehydová pryskyřice, fenolformaldehydová pryskyřice, adheze, koheze

Title

Study of resin for the production of chipboards

Annotation

The work is focused on the modification of binders suitable for the production of chipboards using lignin. Contains a description of used suitable for the furniture industry. It also describes the preparation and measurement of samples from pure resin, resin modified with lignin, as well as from the resulting chipboards with appropriate selected binders.

Keywords

Lignin, chipboard, ureaformaldehyde resin, phenolformaldehyde resin, adhesion, cohesion

Obsah

1	Úvod.....	15
2	Teoretická část	16
2.1	Pojiva pro lepení dřeva a dřevotřískových desek.....	16
2.1.1	Močovinoformaldehydová pryskyřice	16
2.1.2	Melaminformaldehydová pryskyřice	19
2.1.3	Fenolformaldehydové pryskyřice	22
2.1.4	Epoxidové pryskyřice	26
2.2	Lignin	30
2.2.1	Izolace ligninu v laboratoři	33
2.2.2	Získávání ligninu v průmyslu	34
2.2.3	Využití ligninu	37
3	Experimentální část.....	40
3.1	Použité chemikálie	40
3.1.1	Močovinoformaldehydová pryskyřice	40
3.1.2	Fenolformaldehydová pryskyřice	40
3.1.3	Epoxidová pryskyřice	40
3.1.4	Lignin.....	41
3.2	Příprava vzorků	42
3.3	Stanovení molekulové hmotnosti ligninu.....	44
3.4	Stanovení velikosti částic ligninu.....	45
3.5	Měření rázové houževnatosti metodou Charpy.....	45
3.6	Zkoušky tvrdosti.....	46
3.6.1	Zkouška tvrdosti vtiskem kuličky – tvrdost podle Brinella.....	46
3.6.2	Zkouška tvrdosti vtiskem hranolu – tvrdost podle Vickerse	46

3.6.3	Zkouška tvrdosti vtiskem hranolu – tvrdost dle Knoopu.....	47
3.7	Zkouška tvrdosti vtiskem hrotu – tvrdost dle Shore	47
3.8	Zkouška v ohybu	47
3.9	Zkouška v tahu	48
3.10	Zkouška v tlaku	48
3.11	Stanovení nasákavosti ve vodě.....	48
3.12	Zkouška smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích	49
3.13	Porovnání vzorků na optickém mikroskopu.....	49
3.14	Termomechanická analýza	50
3.15	Fyzikálně mechanické vlastnosti DTD.....	50
3.15.1	Stanovení vertikálního hustotního profilu dřevotřískové desky	50
3.15.2	Pevnost v tahu kolmo k rovině desky	51
3.15.3	Zkouška v ohybu dřevotřískových desek.....	52
3.15.4	Zkouška bobtnání dřevotřískových desek.....	53
4	Výsledky a diskuse	54
4.1	Stanovení molekulové hmotnosti ligninu.....	54
4.2	Stanovení velikosti částic ligninu.....	55
4.3	Měření rázové houževnatosti metodou Charpy.....	56
4.4	Zkoušky tvrdosti.....	57
4.4.1	Zkouška tvrdosti vtiskem kuličky – tvrdost podle Brinella.....	57
4.4.2	Zkouška tvrdosti vtiskem hranolu – tvrdost podle Vickerse	58
4.4.3	Zkouška tvrdosti vtiskem hranolu – tvrdost dle Knoopu.....	58
4.5	Zkouška tvrdosti vtiskem hrotu – tvrdost dle Shore	59
4.6	Zkouška v ohybu.....	59
4.7	Zkouška v tahu	61
4.8	Zkouška v tlaku.....	63
4.9	Stanovení nasákavosti ve vodě.....	65

4.10	Zkouška smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích	65
4.10.1	Zkouška smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích u UF.....	65
4.10.2	Zkouška smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích u PF.....	69
4.10.3	Zkouška smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích u EP.....	71
4.11	Porovnání vzorků na optickém mikroskopu.....	74
4.12	Termomechanická analýza	75
4.13	Celkové porovnání použitých pryskyřic.....	75
4.14	Fyzikálně mechanické vlastnosti DTD.....	76
4.14.1	Stanovení vertikálního hustotního profilu dřevotřískové desky	76
4.14.2	Pevnost v tahu kolmo k rovině desky	79
4.14.3	Zkouška v ohybu dřevotřískových desek.....	80
4.14.4	Zkouška bobtnání dřevotřískových desek.....	82
4.14.5	Celkové porovnání vlastností dřevotřískových desek	84
5	Závěr	85
6	Zdroje.....	86

Seznam obrázků

Obrázek 1 Desky z močovinoformaldehydové pryskyřice [5]	18
Obrázek 2 Nádobí z melaminformaldehydové pryskyřice [9].....	21
Obrázek 3 Dřevěné desky z fenolformaldehydové pryskyřice [15]	25
Obrázek 4 Kryt televize z bakelitu [18].....	26
Obrázek 5 Epoxidové skupiny	27
Obrázek 6 Deska s epoxidovou pryskyřicí se zeleným fosforeskujícím pigmentem [24].....	30
Obrázek 7 Přibližná struktura ligninu [28]	31
Obrázek 8 Zlepšení regenerace kotle odstraněním ligninu [29]	34
Obrázek 9 Deska s pryskyřicí modifikovanou ligninem [34].....	39
Obrázek 10 Neutralizace ligninu	41
Obrázek 11 Desky s močovinoformaldehydové pryskyřice bez ligninu a s ligninem.....	42
Obrázek 12 Adherendy na smykovou zkoušku	42
Obrázek 13 Nanášedka lepidla.....	43
Obrázek 14 Vzorky z dřevotřísky	44
Obrázek 15 Zařízení pro měření rázové houževnatosti Charpy	45
Obrázek 16 Univerzální tvrdoměr Nemesis 9000.....	46
Obrázek 17 Trhací stroj Shimadzu AGS-X	47
Obrázek 18 Vzorek pro měření nasákavosti	48
Obrázek 19 Vzorky po testu smykové pevnosti	49
Obrázek 20 Uspořádání vzorku při měření vertikálního hustotního profilu.....	50
Obrázek 21 Uchycení vzorků pro měření pevnosti v tahu kolmo k rovině desky	51
Obrázek 22 Měření zkoušky v ohybu dřevotřískových desek	52
Obrázek 23 Graf kumulativní a distribuční křivky molekulové hmotnosti	54
Obrázek 24 Graf kumulativní a distribuční funkce velikosti částic ligninu	55
Obrázek 25 Graf závislosti rázové houževnatosti na koncentraci ligninu.....	56
Obrázek 26 Graf závislosti síly potřebné k přeražení UF na koncentraci ligninu.....	56
Obrázek 27 Graf tvrdosti dle Brinella na koncentraci	57
Obrázek 28 Graf tvrdosti dle Vickerse na koncentraci.....	58
Obrázek 29 Graf tvrdosti dle Knoopu na koncentraci ligninu	58
Obrázek 30 Graf tvrdosti dle Shore na koncentraci.....	59
Obrázek 31 Graf závislosti maximální síly ohybu na koncentraci ligninu u UF pryskyřice	60

Obrázek 32 Graf závislosti průhybu při porušení v závislosti na koncentraci ligninu v UF pryskyřici	60
Obrázek 33 Graf závislosti modulu pružnosti na koncentraci ligninu v UF pryskyřici	61
Obrázek 34 Graf závislosti maximální síly v tahu na koncentraci ligninu v UF pryskyřici.....	62
Obrázek 35 Graf závislosti maximálního protažení UF pryskyřice na koncentraci ligninu.....	62
Obrázek 36 Graf závislosti maximální síly v tlaku v závislosti na koncentraci ligninu v UF pryskyřici	63
Obrázek 37 Graf závislosti mize pevnosti na koncentraci ligninu v tlaku.....	64
Obrázek 38 Graf závislosti modulu pružnosti v tlaku v závislosti na koncentraci ligninu v UF pryskyřici	64
Obrázek 39 Graf změny hmotnosti při nasákavosti ve vodě na koncentraci ligninu u UF	65
Obrázek 40 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu UF-dřevo	67
Obrázek 41 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu UF-sololit nelakovaná strana.....	67
Obrázek 42 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu UF-sololit lakovaná strana	68
Obrázek 43 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu PF-dřevo	70
Obrázek 44 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu PF-sololit nelakovaná strana.....	70
Obrázek 45 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu EP-dřevo	72
Obrázek 46 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu EP-sololit nelakovaná strana.....	72
Obrázek 47 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu EP-sololit lakovaná strana	73
Obrázek 48 Porovnání směsi s dispergací i bez dispergace.....	74
Obrázek 49 Porovnání ligninu po zahřátí	74
Obrázek 50 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s UF pryskyřicí s 0 % ligninu	76
Obrázek 51 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s UF pryskyřicí s 10 % ligninu	76
Obrázek 52 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s UF pryskyřicí s 20 % ligninu	77
Obrázek 53 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s UF pryskyřicí s 30 % ligninu	77
Obrázek 54 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s UF pryskyřicí s 40 % ligninu	78

Obrázek 55 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s PF pryskyřicí s 0 % ligninu	78
Obrázek 56 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s PF pryskyřicí s 10 % ligninu	79
Obrázek 57 Graf pevnosti v tahu kolmo k rovině desky s UF	79
Obrázek 58 Graf pevnosti v ohybu u UF	80
Obrázek 59 Graf modulu pružnosti v ohybu u UF	80
Obrázek 60 Graf pevnosti v ohybu u PF	81
Obrázek 61 Graf modulu pružnosti v ohybu u PF	81
Obrázek 62 Graf zvětšení objemu u dřevotřískové desky s UF pryskyřicí	82
Obrázek 63 Graf zvětšení hmotnosti u dřevotřískové desky s PF Pryskyřicí	82
Obrázek 64 Graf zvětšení objemu u dřevotřískové desky s PF pryskyřicí	83
Obrázek 65 Graf zvětšení hmotnosti u dřevotřískové desky s PF pryskyřicí	83

Seznam tabulek

Tabulka 1 Přehled metod izolace ligninu jako sušiny	33
Tabulka 2 Přehled metod izolace ligninu v rozpouštědle	33
Tabulka 3 Přehled rozpouštědel pro srážení černého ligninu	35
Tabulka 4 Procentuální zastoupení velikosti částic ligninu	55
Tabulka 5 Mez pevnosti v ohybu UF pryskyřice	59
Tabulka 6 Mez pevnosti v tahu UF pryskyřice	63
Tabulka 7 Výsledky měření adherendů UF pryskyřice	66
Tabulka 8 Typ porušení adherendů lepených UF pryskyřicí	66
Tabulka 9 Výsledky měření adherendů PF pryskyřice	69
Tabulka 10 Typ porušení adherendů lepených PF pryskyřicí	69
Tabulka 11 Výsledky měření adherendů EP pryskyřice	71
Tabulka 12 Typ porušení adherendů lepených EP pryskyřicí	71
Tabulka 13 Teplota skelného přechodu UF s koncentrací ligninu	75

Seznam rovnic

Rovnice 1 První krok přípravy močovinoformaldehydové pryskyřice	16
Rovnice 2 Vznik dimethylolmočoviny	16
Rovnice 3 Vznik etherových můstků	17
Rovnice 4 Vznik karbeniových iontů	19

Rovnice 5 Reakce melaminu a formaldehydu	19
Rovnice 6 Vznik hexamethylolmelaminu.....	19
Rovnice 7 Kondenzace melaminformaldehydové pryskyřice typ 1	20
Rovnice 8 Kondenzace melaminformaldehydové pryskyřice typ 2	20
Rovnice 9 Uvolňování formaldehydu při kondenzaci	21
Rovnice 10 Adice formaldehydu na fenol při zásaditém pH.....	22
Rovnice 11 Vznik methylenových můstků u rezolů	23
Rovnice 12 Vznik methylenových můstků při reakci jednojaderných methylolů a fenolů	23
Rovnice 13 Vytvrzení rezolu působením tepla	23
Rovnice 14 Vytvrzení rezolu působením kyselin	24
Rovnice 15 Vznik methylenových můstků novolaku	24
Rovnice 16 Vytvrzování novolaku pomocí urotropinu.	25
Rovnice 17 Vznik chlorhydrinetherů.....	27
Rovnice 18 Vznik epoxidové skupiny	27
Rovnice 19 Zesítnění epoxidu pomocí polyamidu	29
Rovnice 20 Hlavní reakce kraft ligninu [26]	35
Rovnice 21 Základní rovnice sulfátového ligninu	36
Rovnice 22 Hlavní rovnice podílející se na tvorbě soda ligninu	37

Seznam použitých zkratk

AL	adhezní porušení mezi lakem a sololitem
AP	adhezní porušení mezi pryskyřicí a adherendem
DTD	dřevotřískové desky
EP	epoxidová pryskyřice
HBS	zkouška tvrdosti dle Brinell
HV	zkouška tvrdosti dle Vickerse
KA	kohezní porušení adherendů
KP	kohezní porušení pryskyřice
M_N	střední molekulová hmotnost číselná
M_W	střední molekulová hmotnost hmotnostní
PF	fenolformaldehydová pryskyřice
T_g	teplota skelného přechodu
TMA	termomechanická analýza
UF	močovinoformaldehydová pryskyřice

1 Úvod

Se zvyšujícím se důrazem na ekologii snad v každém průmyslovém odvětví je snaha snížit emise nejen z výroby, ale i z finálních produktů. Snaha snížit ekologický dopad se týká nábytkářského, truhlářského, stavařského, obecně dřevařského průmyslu, a to velmi významně. Toho lze dosáhnout zavedením takzvané cirkulární recyklace, ta je založena na recyklaci použité dřevotřískové desky pomocí přidání pryskyřice a tím znovu použití jedné a té samé desky znovu. Tím se sníží množství potřebných pilin pro výrobu nových desek, a tedy snížení těžby dřeva za účelem výroby nových dřevotřískových desek. Dojde také ke snížení odpadu, který by se musel likvidovat jiným způsobem. Pro snížení ekologického dopadu tvorby dřevotřískových desek lze využít i změnu či modifikaci pojiv používaných právě k výrobě těchto desek. Modifikovaná pojiva využívána i v nábytkářském průmyslu, mohou snížit ekologickou zátěž finálních produktů z dřevotřískových desek. Jako možnou modifikací se jeví využití ligninu, který je sám o sobě přírodním polymerem, a tedy se jedná o ekologicky nezávadnou látku. Lignin se v současné době používá jen jako palivo v papírenském průmyslu, kde byl donedávna považován pouze za odpad. Snaha nahradit část pojiva právě ligninem vychází ze základní předpokládané struktury ligninu, který obsahuje fenolický kruh a lze jej tedy použít při reakci s formaldehydem jako jednu ze složek pojiva. Z ekologického hlediska tak dojde ke snížení jak samotné syntetické pryskyřice, tak při použití formaldehydových pryskyřic i ke snížení emisí formaldehydu. Jako další výhodu použití ligninu lze uvést snížení celkové výrobní ceny vzhledem k faktu, že je lignin považován za odpad vznikající při zpracování dřeva. V současné době je snaha podpořit zabudování ligninu do samotné struktury pomocí jeho modifikace nejčastěji pak hydroxymethylace či fenolace. Na toto téma bylo provedeno několik studií, z nich některé vykazovali velice nadějně výsledky pro budoucí využití v praxi. Určité zlepšení z hlediska ekologie lze dosáhnout již použitím nemodifikovaného ligninu jen jako plniva, čemuž se věnuje tato diplomová práce. Práce byla provedena ve spolupráci s Českou zemědělskou univerzitou v Praze, konkrétně s Fakultou lesnickou a dřevařskou.

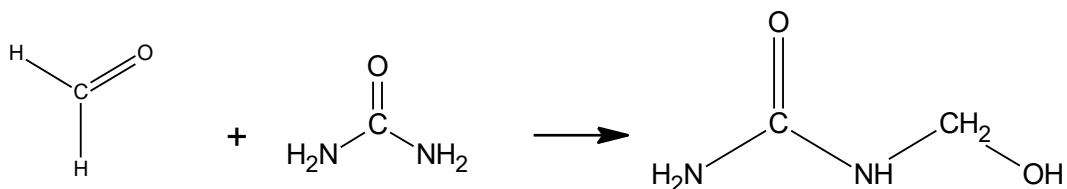
2 Teoretická část

2.1 Pojiva pro lepení dřeva a dřevotřískových desek

V následující části jsou popsány pojiva používající se na lepení dřeva dřevotřískových desek, která se využívají v nábytkářském průmyslu. Nejčastěji se používají: močovinoformaldehydová, melaminformaldehydová, fenolformaldehydová a epoxidová pojiva.

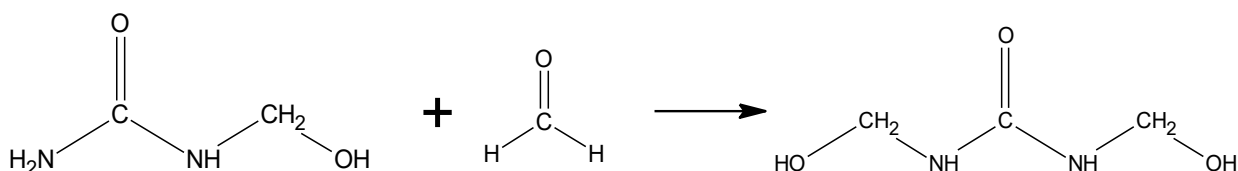
2.1.1 Močovinoformaldehydová pryskyřice

Nejčastěji používaná pojiva pro tuto aplikaci jsou močovinoformaldehydová. Jedná se o pryskyřice vznikající kondenzací močoviny s přebytkem fenolu v mírně zásaditém prostředí. Nejprve dochází ke vzniku methylolmočoviny (rovnice 1). V průmyslu se jako katalyzátor používá amoniak. [1]



Rovnice 1 První krok přípravy močovinoformaldehydové pryskyřice

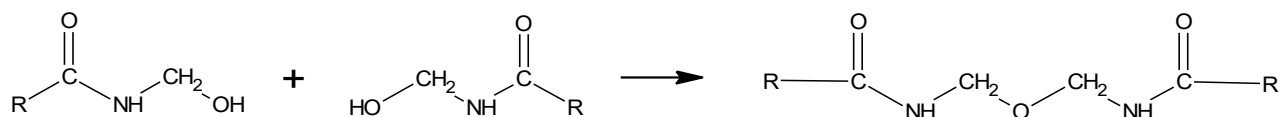
Vlivem přebytku formaldehydu dochází ke vzniku dimethylolmočoviny či trimethylmočoviny (rovnice 2).



Rovnice 2 Vznik dimethylolmočoviny

Přesný postup reakce není stále ještě přesně popsán, což je způsobeno labilitou vazeb. Vzniklé poměry produktů závisí na reakčních podmínkách. [2]

Následně ve druhém stupni dochází ke vzniku etherových můstků vlivem velké reaktivity methylových skupin. Tyto vzniklé můstky mohou vlivem teploty odštěpit formaldehyd a vznikají můstky methylenové (rovnice 3).



Rovnice 3 Vznik etherových můsteků

Pro vznik methylenových můsteků je však vhodná vyšší teplota reakce a nižší obsah methylenových skupin meziprojektu. Takto vzniklé produkty mají nižší molekulovou hmotnost a nejsou rozpustné ve vodě a v organických rozpouštědlech. Rychlost této reakce je silně závislá na pH. [1],[2]

Při druhém kroku reakce klesá pH až na hodnotu 5. Samotný vznik pryskyřic je ještě komplikován řadou dalších vedlejších reakcí. Formaldehyd může podléhat oxidaci vlivem vzdušného kyslíku, za vzniku kyseliny mravenčí. Takto vzniklé kyseliny snižují celkové pH v reakční směsi. Po ukončení kondenzační reakce se směs ochladí a neutralizuje. Přebytečná voda je odstraněna vakuovou destilací. Získaná pryskyřice má povahu mléčné viskózní kapaliny s obsahem sušiny 50 až 70 %. [2]

Ideální poměr formaldehydu a močoviny pro lepidla je 1,25-2,2 ku jedné. S poklesem množství formaldehydu, dochází ke zlepšení hydrolytické stability. S poměrem okolo 1,4 až 1,6 ku jedné převažuje především amorfní část, zatímco s poměrem 1 až 1,2 převažuje krystalická část. Tento poměr ovlivňuje také hustotu zesílení konečného produktu. K vytvrzení dochází při přidavku 1 až 2 % chloridu amonného a to při různých teplotách od 10 °C až do 90 °C, čímž lze snížit čas potřebný k vytvrzení. [1],[3]

Poprvé byla močovinoformaldehydová pryskyřice syntetizována v roce 1884 doktorem Hölzerem. První polymery obsahující tuto pryskyřici byly vyrobeny v roce 1896. Patenty na tuto pryskyřici byly uděleny britským a německým chemikům na počátku 20. let 20. století. V roce 1925 byl vyvinut takzvaný Beetleware, jedná se o odolnější a zároveň lehčí typ této pryskyřice. [4]

2.1.1.1 Využití močovinoformaldehydové pryskyřice

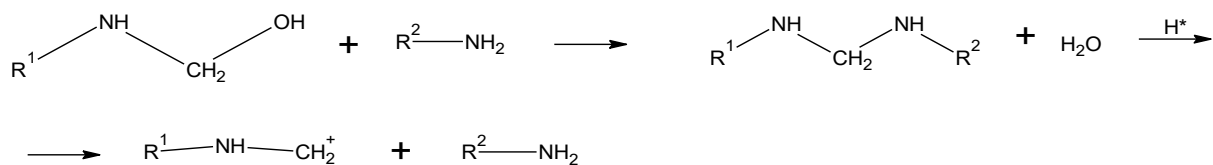
Jako hlavní využití této pryskyřice lze považovat lepení dřevěných výrobků (obrázek 1), především interiérových dílů, z důvodu nízké odolnosti proti vlhkosti. Lepidla se obvykle nastavují pomocí dřevné moučky či škrobem. Dle Woodworkers Institute je tato pryskyřice označována jako jedna z nejlepších právě pro práci se dřevem. Uplatňuje se především při výrobě dřevotřískových desek. [4]



Obrázek 1 Desky z močovinoformaldehydové pryskyřice [5]

Dalším významným využitím je výroba lehčených hmot. Ty se připravují z vodného roztoku pryskyřice, emulgátoru (kyselina alkylnaftalensulfonová) a kyseliny fosforečné. Po vylití do forem dojde k sušení při 40 až 80 °C. Během tohoto procesu se uvolňuje formaldehyd, ten se odstraňuje pomocí amoniaku, který na sebe formaldehyd naváže. Vzniklá pěna dosahuje měrné hmotnosti až 10 kg.m⁻³. Její hlavní využití je ve formě izolace, není příliš mechanicky odolná. Její výhodou je samozhášivost. [3]

Pomocí močovinoformaldehydové pryskyřice lze zvýšit pevnost papíru za mokra. Přídavkem aminů nebo disiřičitanu sodného během výroby pryskyřice, to záleží na druhu papíru. Obsah pryskyřice se suchými vlákny pro výrobu papíru je zhruba 3 %. Následně se přidá síran hlinitý a kyselina sírová, které se používají jako srážedla. Pro získání požadovaných vlastností se musí papír několik dní sušit při teplotě 20 °C, při tom se dokončí kondenzační reakce. Tohoto postupu lze využít i při výrobě dekorativních papírů, které jsou následně odolnější vůči poškrábání a mají také větší světelnou stabilitu. Při použití aminů v kyselém prostředí dojde k odštěpení těkavých aminů a vzniku karbeniových kationtů, což vede k dalšímu zesítnění (rovnice 4). [6]

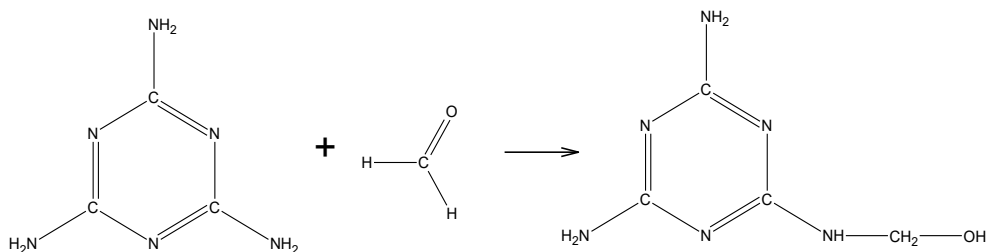


Rovnice 4 Vznik karbeniových iontů

Takto lze zvýšit pevnost mokrého papíru až o 60 % a suchého papíru zhruba o 10 %.

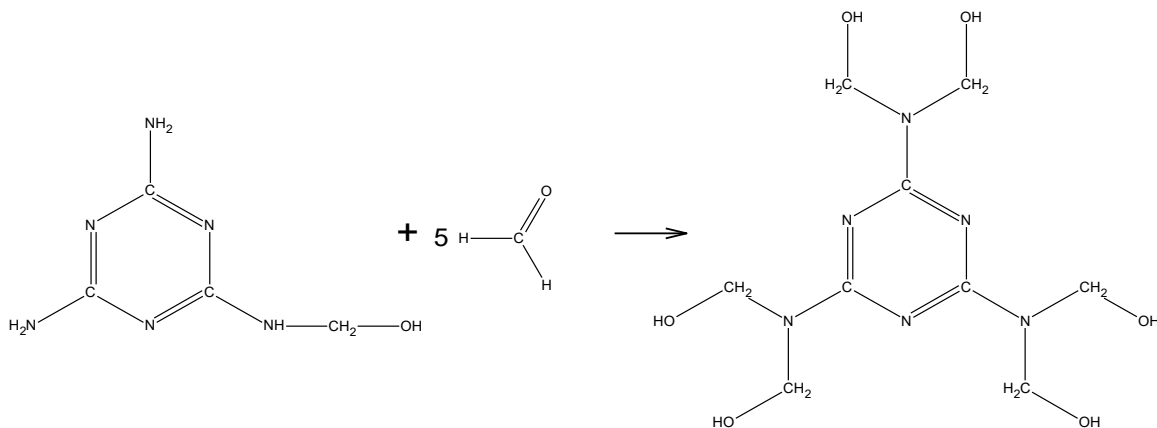
2.1.2 Melaminformaldehydová pryskyřice

Jedná se o tvrdý a velmi odolný reaktoplast. Primární reakcí při výrobě je kondenzace melaminu a formaldehydu, kde nejprve při teplotě okolo 60 °C a pH zhruba 8, vzniká monomethylolmelamin (rovnice 5). [1]



Rovnice 5 Reakce melaminu a formaldehydu

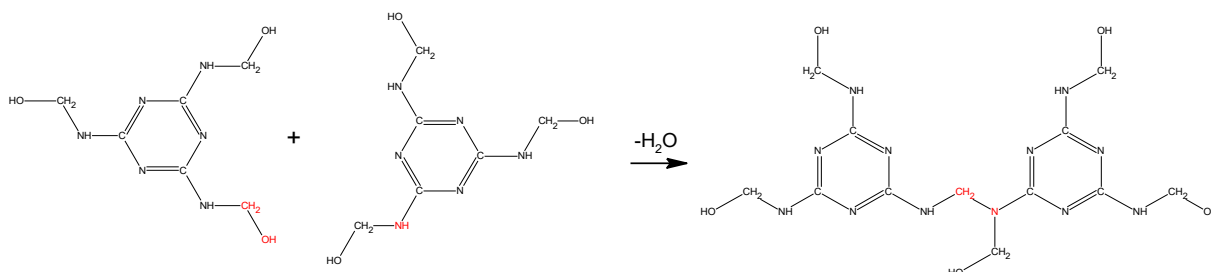
Následně přidáním formaldehydu lze dosáhnout nejstabilnější formy, což je hexamethylolmelamin (rovnice 6). Jedna z jeho výhod je i snadná izolace, neboť ostatní formy vykazují určitou formu rozpustnosti. [1];[7]



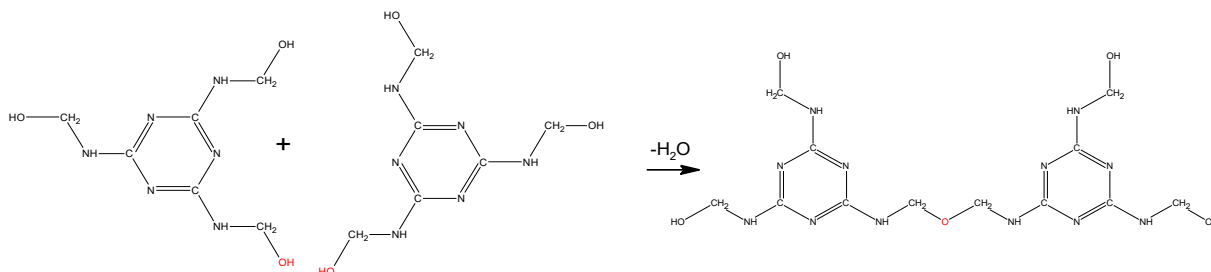
Rovnice 6 Vznik hexamethylolmelaminu

Během celé reakce dochází ke snížení pH, díky čemuž stoupá reakční rychlost. Toto snížení vyvolává především Cannizzarova reakce a vzdušná oxidace.

Vodné disperze těchto pryskyřic jsou pomalu stárnoucí pryskyřice při normální teplotě. Kdy při kondenzaci dochází k uvolňování vody (rovnice 7 a 8).



Rovnice 7 Kondenzace melaminformaldehydové pryskyřice typ 1



Rovnice 8 Kondenzace melaminformaldehydové pryskyřice typ 2

Čím více kondenzace postupuje, tím méně je tento produkt rozpustný. Životnost pryskyřice lze zvýšit pomocí přídavku alkoholu jako stabilizátoru nebo zvýšením pH či dokonce převedení do pevného práškového stavu. [7]

2.1.2.1 Využití melaminformaldehydové pryskyřice

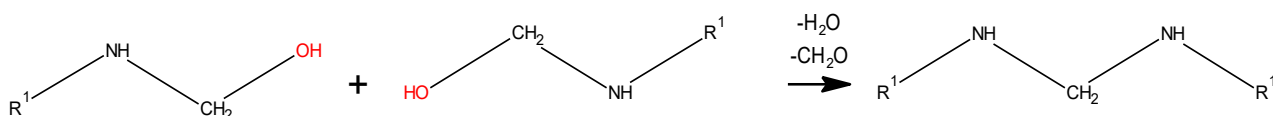
Velkou výhodou melaminformaldehydové pryskyřice je její tvrdost a odolnost, proto ji lze použít pro výrobu laminátů, a to v poměru melaminu a formaldehydu 1:3, dokonce i 1:4. Lze je snadno i barvit pomocí pigmentů do sytých barev. Taktéž lze vyrobit nádobí (obrázek 2) jako jsou talíře, misky, šálky, naběračky a další. U toho nádobí bylo v německém spolkovém institutu pro hodnocení rizik zjištěno, že při zahřátí na vyšší teploty může dojít k uvolnění melaminu a primárně formaldehydu. Proto se nedoporučuje používat toto nádobí na vaření či smažení. Další velkou výhodou je použití jako retardér hoření díky uvolňování dusíku. Dokonce lze pryskyřici použít na povrch koulí na kulečnick. Taktéž lze melaminformaldehydovou pryskyřici převést na pěnovou strukturu, která se vyznačuje tvrdou pórovitou strukturou, s využitím jako izolační a zvukotěsný materiál. [1],[8],[9]



Obrázek 2 Nádobí z melaminformaldehydové pryskyřice [9]

2.1.2.2 Uvolňování formaldehydu

Jednou z největších nevýhod těchto pryskyřic je uvolňování formaldehydu při kondenzaci těchto pryskyřic (rovnice 9). Tento problém se poprvé začal sledovat v polovině 70. let 20. století. To vedlo ke zvýšené pozornosti na výrobky z formaldehydu. Ve výrobě dřevotřískových desek pro stavebnictví došlo k přijetí dobrovolných norem od společností Housing and Urban Development a Environmental Protection Agency. [2]



Rovnice 9 Uvolňování formaldehydu při kondenzaci

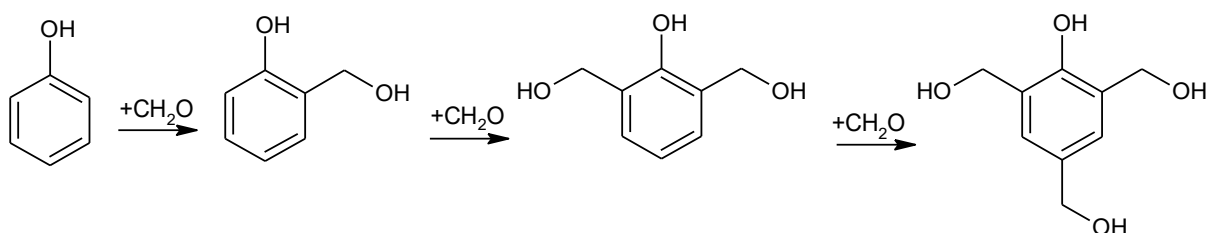
Díky využití NMR technik při reakci s formaldehydem bylo zjištěno, že se jedná o vratné reakce. Jak je popsáno výše, při reakci vzniká voda, proto lze na hydrolýzu pohlížet jako na zpětnou reakci, při které dochází k uvolnění formaldehydu. Při použití kyselého katalyzátoru dojde ke zvýšení právě hydrolýzy, a tedy uvolnění formaldehydu. Pro snížení emisí se využívá: Změna poměru formaldehydu a močoviny či melaminu, přidání materiálu pohlcujícího právě uvolněný formaldehyd, přidání nátěru na laminátové desky z těchto pryskyřic. Zajímavou cestou snížení emise je kombinace obou zmíněných pryskyřic. Účinnou metodou je přidání melaminu při výrobě močovinoformaldehydové pryskyřice, které se přidá v počáteční fázi syntézy při ideálním pH okolo 4,7. Ke snížení lze využít různé modifikace především pomocí polyaminů. [2],[7],[10]

2.1.3 Fenolformaldehydové pryskyřice

Jinak nazývána fenolová pryskyřice. Jedná se o zcela první zcela syntetické polymery. Reakce fenolu a formaldehydu pomocí kyselého katalyzátoru je známá již od roku 1872. Až belgický chemik Leo Henricus Arthur Baekeland poprvé syntetizoval tuto pryskyřici okolo roku 1910. Vznikla tak ochranná známka Bakelit. Formaldehyd, který se používá pro syntézy je obvykle ve formě 40 % roztoku. Ten bývá stabilizován 1 % methanolem, toto množství záleží na uskladnění, při skladování v zimě lze použít až 10 % methanolu. [1];[11]

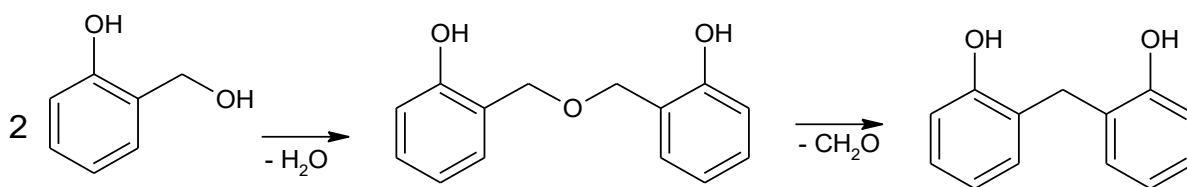
2.1.3.1 Rezoly

Jedním z typů fenolformaldehydových pryskyřic jsou takzvané rezoly, ty vznikají v alkalickém prostředí s přebytkem formaldehydu. Jako katalyzátor lze použít téměř jakoukoliv organickou i anorganickou bázi. Pro získání pryskyřice o nízké molekulové hmotnosti, je ideální vysoký přebytek formaldehydu a přítomnost silných alkálií. Počáteční fenol musí být nejméně trojfunkční. Takto získané pryskyřice obsahují také vysoký počet methylových skupin. Je-li tento postup prováděn při teplotách okolo 15 °C, lze dokonce izolovat i samotné krystalické methylfenoly z prvního stupně reakce (rovnice 10). Z důvodu polarizačního účinku kyslíku z fenolického hydroxyly, jsou methylové skupiny v polohách ortho, para a jsou velmi reaktivní. U ortho-methylfenolu však dochází ke vzniku šestičlenného cyklu a tím i ke vzniku vodíkových můstků, čímž dojde ke zvýšení stability molekul. Stále se však jedná o pryskyřici poměrně obtížnou na dlouhodobou skladovatelnost. Díky úpravě reakčních podmínek, je možno docílit celé řady strukturních změn. Běžná molekulová hmotnost pro rezoly se pohybuje okolo 200 a 450. [1],[11],[12]



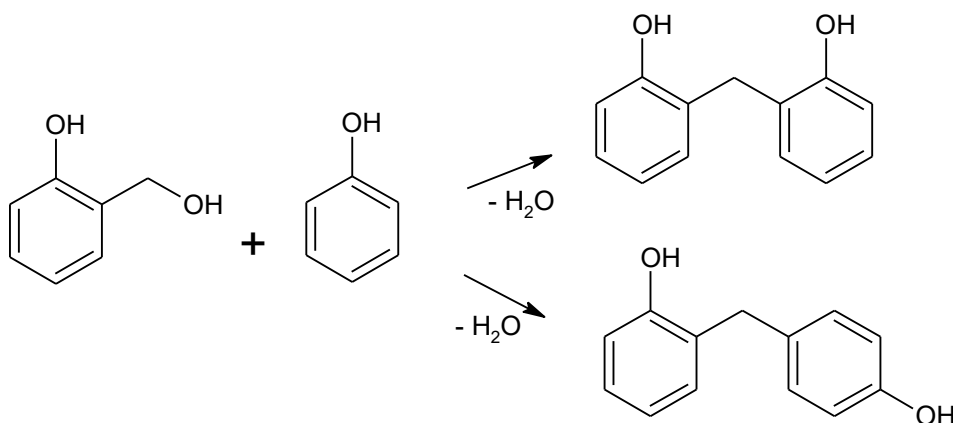
Rovnice 10 Adice formaldehydu na fenol při zásaditém pH

Následně dochází ke kondenzaci vzniklých produktů (rovnice 11). Vzniklá voda se během procesu odstraňuje destilací.



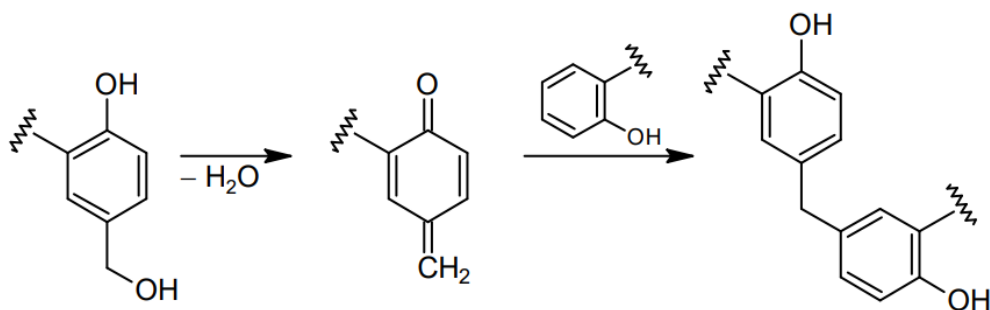
Rovnice 11 Vznik methylenových můstků u rezolů

Samotné jednojaderné methyloly mohou tvořit methylenové můstky při kondenzaci s reaktivními vodíky benzenového jádra. Vzniklý můstek může být jak v pozici metha nebo para (rovnice 12). [12]



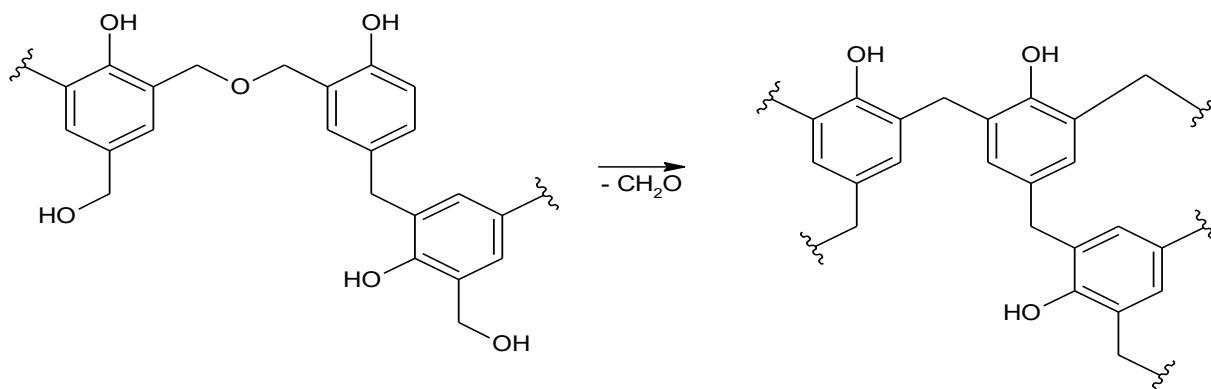
Rovnice 12 Vznik methylenových můstků při reakci jednojaderných methyrolů a fenolů

K vytvrzování rezolů dochází pomocí působení tepla nebo kyselin. Čímž vznikne netavitelná a nerozpustná hmota zvaná rezit. Důležitá je přítomnost reaktivních methylolových skupin či dimetylenových můstků, které jsou však méně reaktivní. Při využití zvýšené teploty k vytvrzení lze pryskyřici považovat za jednosložkovou a tento proces je složitější než při použití kyselin. (rovnice 13).



Rovnice 13 Vytvrzení rezolu působením tepla

Pokud dochází k vytvrzení pomocí snížení pH probíhá kondenzace methylolových skupin. K tomu lze využít silné kyseliny, např. kyselina sírová. Dochází také k odštěpení formaldehydu a vzniku methylenových můstků (rovnice 14). [12]



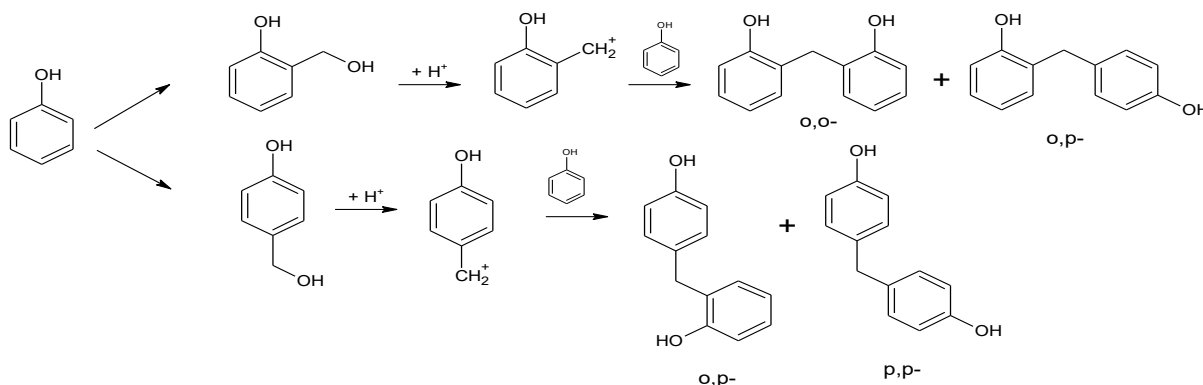
Rovnice 14 Vytvrzení rezolu působením kyselin

Rezoly s nižší molekulovou hmotností se mohou použít pro impregnaci i jako modifikátory různých látek. Jak je uvedeno výše, nemají příliš velkou stabilitu ani při normální teplotě a k pozvolnému zvyšování viskozity.

Při samotné výrobě rezolu lze jako katalyzátor použít amoniak. Vzniklé produkty poté obsahují dusík v podobě dimethylenaminových můstků či trimethylenaminových spojů. Takto vzniklé rezoly jsou kondenzované a jejich T_m je nad 50 °C.

2.1.3.2 Novolaky

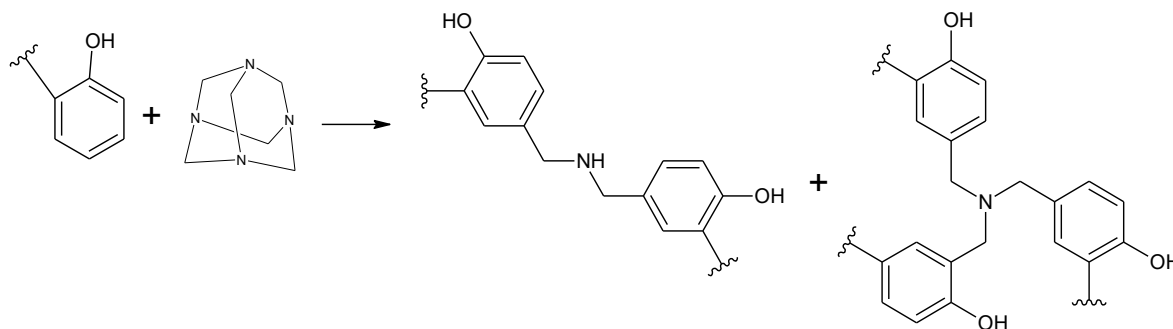
Novolaky na rozdíl od rezolů jsou vyráběny při pH nižším než 7 a při přebytku fenolu. Čím vyšší je výsledný polymerační stupeň, tím nižší je molekulová hmotnost, která se pohybuje okolo 400 až 800, což je ovlivněno poměrem výchozích látek. Ten bývá zpravidla 1 mol fenolu na 0,7 až 0,8 molu formaldehydu. Čím méně formaldehydu je použito tím, nižší je výsledná molekulová hmotnost. Při použití poměru jedna ku jedné, dojde ke vzniku zesítěného, a tudíž nepoužitelného polymeru. Primární reakcí je vznik methylenových můstků, v poloze para nebo ortho (rovnice 15). Poloha para je reaktivnější, avšak poloha ortho je mnohem častější. [1],[12]



Rovnice 15 Vznik methylenových můstků novolaku

V průmyslu se kondenzace provádí obvykle za varu a jako katalyzátor se používá kyselina chlorovodíková. Použit lze i kyselinu šťavelovou, kterou není třeba po kondenzaci vymývat, při teplotě 180 °C dojde k jejímu rozkladu na CO, CO₂ a H₂O. K zastavení reakce dochází, když je vodný roztok formaldehydu vyčerpán zhruba z 90 %. Po provedení kondenzace dochází k oddělení vodné fáze pomocí destilace. Vzniklé pryskyřice bývají rozpustné v alkoholech, ketonech, alkáliích a esterech. [13],[14]

Pryskyřice nelze vytvrdit zvýšenou teplotou, je tedy třeba použití vytvrzovacího činidla, což nejčastěji bývá hexamethylentetraminem neboli urotropinem (rovnice 16). Ten se přidává v koncentraci zhruba 8 až 15 %. Z čehož cca 70 % dusíku obsaženého v urotropinu se vyskytuje v konečném produktu, kde je navázán dimethylenaminovými a trimethylenaminovými můstky. Při vyšších teplotách mohou vznikat azometiniové skupiny, což zapříčiňuje žlutou barvu výsledných produktů. [1],[13]

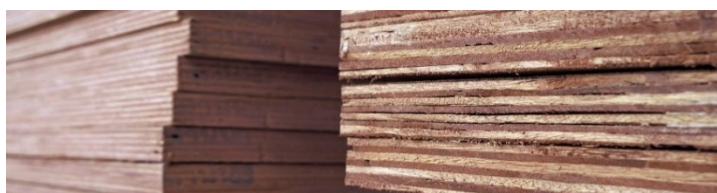


Rovnice 16 Vytvrzování novolaku pomocí urotropinu.

Rychlost vytvrzování je ovlivňována strukturou pryskyřice, především v polohách ortho-ortho vytvrzují rychleji. Dále záleží i na její molekulové hmotnosti. Pokud je požadavkem právě rychleji tvrdnoucí pryskyřice, je vhodné při výrobě udržovat pH okolo 4 a velký přebytek fenolu.

2.1.3.3 Využití fenolformaldehydové pryskyřice

Primární využití těchto pryskyřic je ve dřevařském průmyslu (obrázek 3). Pro tento účel se připravují alkalickou kondenzací a vytvrzovány bývají pomocí 50 % kyseliny paratoluensulfonové.



Obrázek 3 Dřevěné desky z fenolformaldehydové pryskyřice [15]

Finální produkty mají dobrou odolnost vůči vodě. Další výhodou je odolnost proti hoření. Tuto vlastnost lze zvýšit pomocí použití polyesterových pryskyřic. Výsledné desky jsou dělány převážně pomocí lisování. Vlastnosti těchto desek nezávisí jen na použité pryskyřici, ale i na velikostech částic. Důležitým aspektem je adheze pryskyřice a plniva. Existují dva postupy pro výrobu, které se dělí na suchou a mokrou formu. Suchá forma se využívá především pro novolaky, zatímco mokrá forma je ideální pro rezoly. [13],[16]

Využívána je také na výrobu dílů v domácích spotřebičích (obrázek 4), toto bylo převážně ve 20. letech 20. století. Velkou výhodou je vysoká mechanická odolnost, nehořlavost a elektrická izolace. Nevýhodou je naopak UV degradace, kdy dojde ke změně barvy. A také k uvolňování formaldehydu, což způsobuje charakterický zápach starého nábytku. [17]

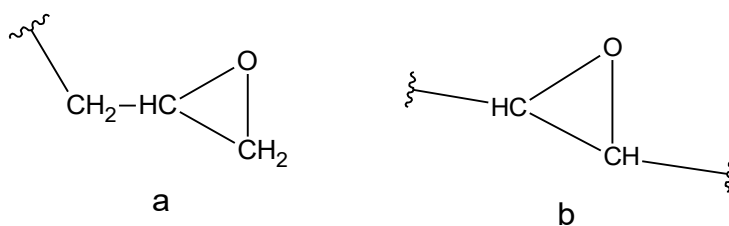


Obrázek 4 Kryt televize z bakelitu [18]

Pro lakařské účely bývají používány etherifikované rezoly. K etherifikaci dochází již při zahřátí alkoholu s rezolem, i zde však dochází ke kondenzaci rezolu a methylolových skupin. Jako alkohol se nejčastěji používá butanol. Vzniklé filmy mají vysoký elektrický odpor a vysokou odolnost vůči roztokům solí, slabých alkálií a kyselin. Pro zvýšení plastifikace filmu lze použít kombinaci s epoxidovými pryskyřicemi, tím je docíleno i zvýšení přilnavosti. [1],[14]

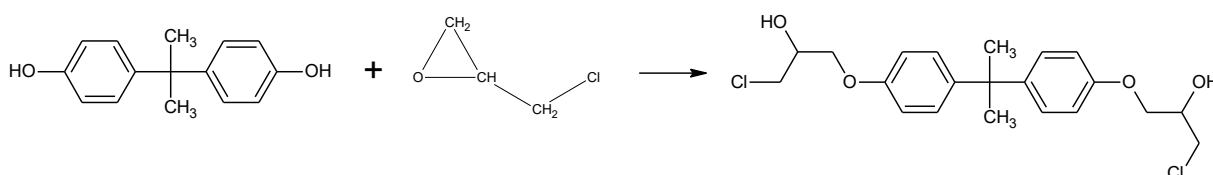
2.1.4 Epoxidové pryskyřice

Poprvé byly tyto pryskyřice objeveny ruským chemikem Prilesajevem v roce 1909, avšak syntetizovány až ve 40. letech 20. ve Švýcarsku Pierrem Castanem. Základním znakem pryskyřic je, že obsahují více než jednu oxiranovou (epoxidovou) skupinu. Lze je rozdělit do dvou kategorií, a to glycidylového typu (a) a typu s epoxidovou skupinou (b) (obrázek 5). [19]



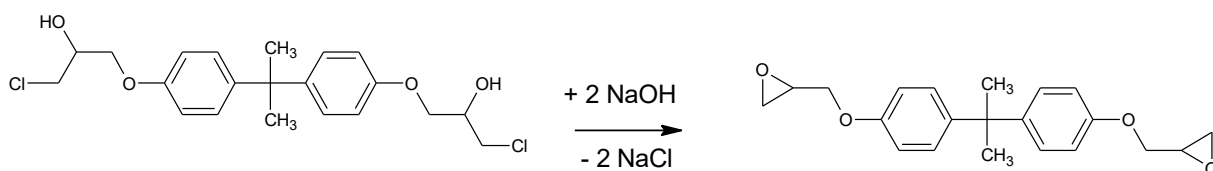
Obrázek 5 Epoxidové skupiny

Pryskyřice glycidilového typu jsou běžnější. Vyrábí se především reakcí epichlorhydrinu s bisfenolem A za použití bazického katalyzátoru. Proces by se dal rozdělit na dvě základní reakce, a to adice epoxidové skupiny (rovnice 17) a následné odštěpení chlorovodíku ze vzniklých chlorhydrinetherů (rovnice 18).



Rovnice 17 Vznik chlorhydrinetherů

Odštěpení chlorovodíku probíhá pomocí přidání hydroxidu sodného. Tím dojde ke vzniku právě epoxidové skupiny.



Rovnice 18 Vznik epoxidové skupiny

Při tomto procesu může nastat i hydrolýza epoxidových skupin vodou na dioly. Stále zde však zůstávají přítomny chlorhydrinové skupiny, které jsou pak i součástí konečného produktu.

Často však dochází k reakci epoxidových skupin s fenolickým hydroxylem. Vznikají tak vysokomolekulární látky. Jejich molekulovou hmotnost lze řídit poměrem jednotlivých složek. Při použití menšího množství epichlorhydrinu dochází ke zvýšení molekulové hmotnosti. Pryskyřice bývají s molekulovou hmotností od 340 do 3800. Při molekulové hmotnosti do 500 obsahuje pryskyřice nižší obsah epoxidových skupin. Hydroxylové skupiny uprostřed řetězce, zvyšují přilnavost k povrchu vlivem vodíkové vazby. Fenylenové skupiny naproti tomu zvyšují tvrdost vytvrzené pryskyřice. [19]

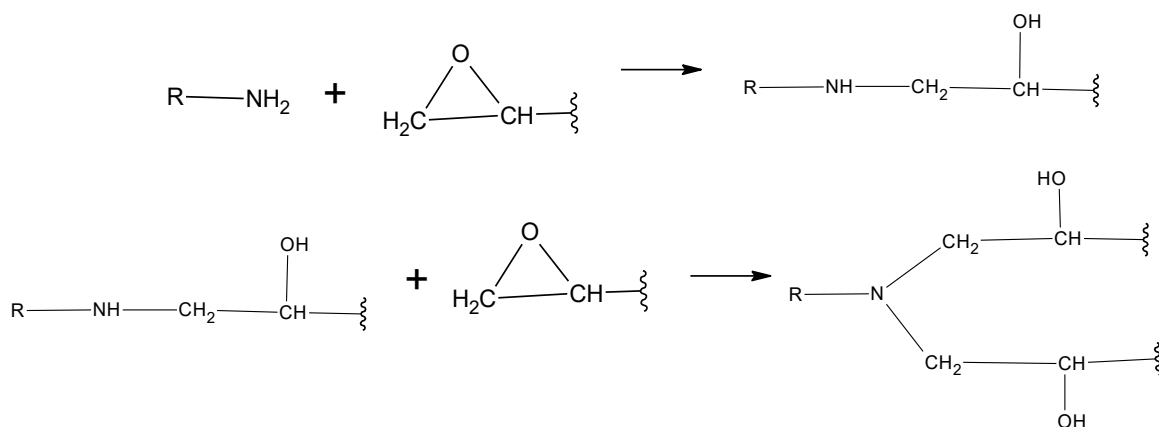
Významnou skupinou epoxidových pryskyřic jsou epoxypolyestery. Ty vznikají esterifikací karboxylovými kyselinami. Hlavní využití je v lakařském průmyslu. Samotné esterifikaci podléhají při teplotách od 80 až 150 °C, jak epoxidové, tak i hydroxylové skupiny. Při příliš vysoké teplotě dochází k etherifikaci. Při reakci se pomocí xylenu odděluje vzniklá voda. Samotná syntéza neproběhne na 100 % ale pouze ze 40 až 60 %. V lakařském průmyslu je výhodné použít mastné kyseliny z olejů a vysokomolekulární typy pryskyřic. Tím je dosaženo potřebné viskozity. Při použití mastných kyselin z vysychavých olejů získáme pryskyřice, které po přidavku kobaltu na vzduchu zasychají autooxidací. Oproti alkydovým lakům zasychají mnohem rychleji. Mají také lepší adhezi, vyšší tvrdost i odolnost proti vodě. Pokud se jedná o vodou ředitelné, mají polyestery zabudované karboxylové skupiny. Lze je nanášet jak elektrochemicky, tak i máčením. Dnes je běžné použití akrylových a methakrylových epoxyesterů spolu s reaktivními monomery. [1],[19],[20]

Mezi další typy epoxidových pryskyřic patří epoxidové pryskyřice novolakového typu. Jak název napovídá, jedná se o fenolformaldehydové pryskyřice, kdy na hydroxylovou skupinu je navázaná epoxidová skupina. Jedná se o zhruba 10 % světové produkce epoxidových pryskyřic. Jejich výhodou je vyšší funkčnost a získané produkty mají vyšší tepelnou odolnost. Proto mají využití i v elektroizolačním průmyslu. [1]

Mezi zástupce typu s epoxidovou skupinou a zároveň zástupce cyklických sloučenin náleží 3',4'-epoxycyklohexylmethyl 3,4-epoxycyklohexankarboxylát. Tato pryskyřice je vyráběna z 3- cyklohexanmethyl 3-cyklohexankarboxylátu syntézou s kyselinou peroctovu. Pryskyřice se díky plně nasycené struktuře a alifatickému skeletu vyznačuje vynikající UV stabilitou a vysokou odolností vůči povětrnostním vlivům. Její vytvrzování probíhá kationtovou polymerací za využití termoaktivních fotoiniciátorů. Nevýhodou je však křehkost vytvrzené pryskyřice. Toto se řeší především vnitřním změkčením. [19]

2.1.4.1 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Nejčastěji se epoxidové pryskyřice vytvrzují pomocí polyaminů. Ty musejí mít více než tři aktivní vodíky a dvě amino skupiny. Z toho důvodu lze použít, buď primární či sekundární alifatické polyaminy. Ideální poměr je, pokud se počet aktivních vodíků shoduje s počtem molů epoxidových skupin. Při použití primárních aminů, vznikají hydroxylové skupiny a sekundární amino skupiny (rovnice 19), ty mohou i nadále reagovat až za vzniku terciální aminoskupiny.



Rovnice 19 Zesítnění epoxidu pomocí polyamidu

Vytvrzování se provádí za normální teploty, a to při použití alifatických i cykloalifatických polyaminů. Mezi nepoužívanější polyaminy patří diethylentriamin, dipropylentriamin, isophorondiamin a triethylentetramin. Epoxidy vytvrzené pomocí těchto látek jsou využívány především jako lepidla, tmely a nátěrové hmoty. Pro získání tenkých filmů jsou vhodné nízkomolekulární alifatické aminy. Důležitým údajem u epoxidové pryskyřice, pro získání vhodného poměru, je epoxidový ekvivalent. Ten udává hmotnost pryskyřice, která obsahuje 1 mol epoxidové skupiny. Údajem důležitým pro tvrdidlo je vodíkový ekvivalent, což je molekulová hmotnost tvrdidla dělená počtem aktivních vodíků. [1]

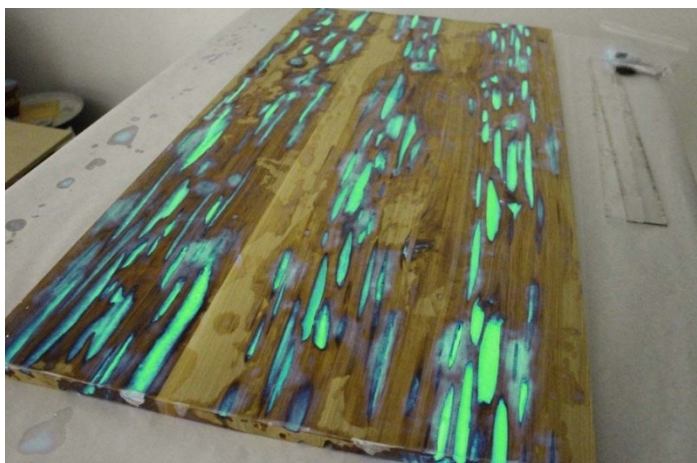
Při využití thiolů se jedná o takzvanou click reakci. Tato reakce probíhá, jak při zvýšené teplotě, tak i při běžné teplotě, při tom je však nutné použít bazický katalyzátor. Při reakci tvoří nejdříve katalyzátor s thiolem jejich anionty pomocí deprotonizace. Následně se thiolátové skupiny spojí s epoxidovými skupinami pomocí nukleofilní reakce s otevřením kruhu. Alkoholátové anionty jsou protonovány thiolem, tím dojde opět ke vzniku aniontu thiolu. Z tohoto důvodu jsou reakce autokatalytické. Jako bazický katalyzátor lze využít N-methylimidazol. Nevýhodou toho systému je krátká životnost v nádobě, proto je nutné využití latentních katalyzátorů, které je nutné iniciovat vnějšími podmínkami. Životnost v nádobě je definovaná jako doba, za kterou se zdvojnásobí viskozita produktů. [21]

Další možností vytvrzení je pomocí anhydridů. Nevýhodou je, že je třeba zvýšené teploty. Vytvrzovací vlastnosti mohou být ovlivněny množstvím vlhkosti v přípravku, což zvyšuje dobu vytvrzení. Lze využít monoanhydridy, tak i dianhydridy. Celkový průběh lze popsat třemi dílčími reakcemi. Nejprve dojde k otevření kruhu anhydridu alkoholickým hydroxylem, který je přítomen v samotné epoxidové pryskyřici. Vzniklé karboxylové skupiny reagují s epoxidovou skupinou a dochází ke vzniku diesteru a další hydroxylové skupiny. Při posledním kroku dochází, ke vzniku etherových vazeb, vlivem kyselého katalyzátoru. Jedná

se o polymeraci epoxidových skupin. Takto zesítné epoxidy mají větší chemickou a tepelnou odolnost a nižší toxicitu. [1],[22]

2.1.4.2 Využití epoxidových pryskyřic

Významné využití je pro povrchovou ochranu. Například v automobilovém průmyslu se využívá i k zajištění přilnavosti ke kovům a odolnosti vůči korozi. Proto se jako základní nátěr nanáší tenká vrstva na bázi epoxidů. Přes ní je nanesen nátěr, který chrání první vrstvu před UV. Ve stavebnictví se využívají ke zpevnění a posílení konstrukčních materiálů či jako technická lepidla, vzhledem k jejich výborné adhezi téměř ke všem povrchům. Disponují i výbornými elektroizolačními vlastnostmi. Dnes jsou hodně využívány pro dekorální předměty (obrázek 6). Především jako takzvané licí pryskyřice, do kterých jsou zalévány různé sochy, figurky atd. Pomocí pigmentů je dosaženo různé barevnosti (obrázek 6) výsledné pryskyřice, prvotní pryskyřice z výroby má totiž čirou barvu. [23]



Obrázek 6 Deska s epoxidovou pryskyřicí se zeleným fosforeskujícím pigmentem [24]

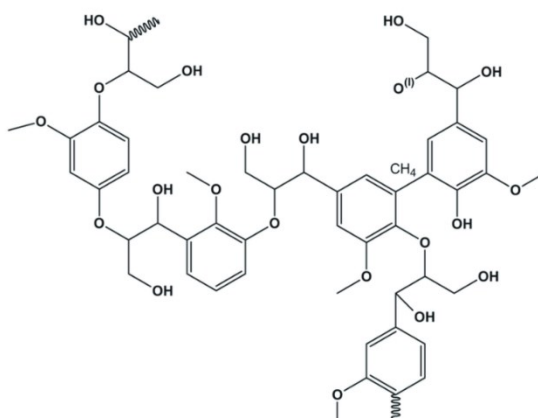
2.2 Lignin

Jméno je odvozeno od latinského lignum neboli dřevo. Poprvé byl izolován francouzským chemikem Anselmem Paynem v roce 1838. Izolován byl pomocí kyseliny dusičné. Pojmenován byl však až v roce 1857 kdy Bente prokázal, že lignin je povahy aromatické a nemá souvislost s celulózou. Dlouho byla hlavní snaha pouze lignin odstranit ze dřeva při extrakci celulózy v procesu zvláknování. Tudíž se jednalo o odpadní produkt bez většího využití. Proto je dnes mnoho výzkumů, které se zabývají jeho využitelností. Má potenciál stát se důležitým zdrojem aromatických látek. Jedná se totiž hned po celulóze o druhý nejvíce rozšířený přírodní polymer a nejvíce rozšířenou aromatickou látku. Je totiž důležitou složkou sekundárních buněčných stěn rostlinných buněk. Udržuje celistvost matrice celulózy a

pektinu, tím zajišťuje tuhost buněčné stěny. Dokonce zajišťuje také vnitřní transport vody i živin. Lignin ve výsledku tvoří 15 až 40 % sušiny dřevin. [25],[26]

Monomerní prekurzory vznikající v Golgiho aparátu. Mají fenolický kruh a tříuhlíkatý postranní řetězec, jedná se tedy o fenylypropany, bývají označovány jako monoligniny. Jako tři hlavní se považují p-kumarylalkohol, koniferylalkohol a sinapylalkohol. Lignin tedy nemá jednotnou strukturu (obrázek 7). Poměry těchto tří základních prekurzorů jsou označovány písmeny H, G, S. Jejich poměr je dán zdrojem ligninu. Lignin se v podstatě rozděluje do tří kategorií a to: z měkkého dřeva, z tvrdého dřeva a z trav. Tento typ rozdělení vychází z různé rostlinné taxonomie. Proces vzniku ligninu se nazývá lignifikace. Přesný postup této reakce není zcela znám. Obecně jsou považovány dvě teorie. Tou nejrozšířenější je kombinatorická náhodná vazba mezi monoligninovými radikály. Druhá je založena na účasti dirigujících proteinů. [25]

Z jehličnatého dřeva dostaneme nejvíce složky G a jen stopové množství ostatních dvou složek. Naopak lignin z listnatých stromů, kde tvoří zhruba 30 %, obsahuje převážně složky S a H, zatímco G jen ve stopovém množství. Trávy jakožto jednoděložné rostliny obsahují G:H:S v poměru 70:5:25. Při biosyntéze podléhají tyto složky konjunkci a vytváří tak trojrozměrnou síť. K té dochází v buněčné stěně extacelulárně. [25],[26],[27]



Obrázek 7 Přibližná struktura ligninu [28]

V 90. letech 20. století objevila finská vědecká skupina nový druh základní jednotky a to dibenzooxotocin. Ta je dnes navrhována jako hlavní větvící bod ligninu v měkkém dřevě. Dle zdroje ligninu jsou vytvořeny určité modely, které pomohou usnadnit teoretickou práci s ligninem. Jsou to model pro tvrdé dřevo, pro měkké dřevo a pro rostliny. [26]

V roce 1954 zavedl Björkman termín lignin-sacharidový komplex. Ten se sestává z cukernatých řetězců, na které jsou připojeny krátké řetězce ligninu. Ten vzniká v buněčných cévách. Tento komplex je příčinou obtížné separace čistého ligninu od sacharidových složek. Existují v podstatě tři faktory ovlivňující vznik těchto komplexů. Hlavně musí vznikat volné radikály ligninu při polymeraci, které jsou na tolik reaktivní, že mohou reagovat se sacharidy. Záleží také na funkčních skupinách přítomných jak na ligninu, tak i na sacharidových jednotkách. Dále je ovlivňují enzymy podílející se na stavbě buněčné stěny. Mezi ty, které ovlivňují vznik nejvíce, se řadí glykosyltransferázy, peroxidázy a laktázy. Výsledné vlastnosti in situ jsou tedy ovlivňovány vazbami mezi ligninem a polysacharidem. [26]

Lignin vykazuje úbytek hmotnosti v rozsahu teplot od 0 do 150 °C, a to z toho důvodu, že dochází k odpařování zbytkové vody v ligninu. Teplotní rozklad ligninu však začíná přibližně při 200 °C. Byla provedena studie, které zjistila, že acetylované ligniny mají nižší hodnotu T_g . To je způsobeno tím, že nereaktivní acetylové skupiny usnadní oddělení řetězce. Naopak esterifikací dojde ke zvýšení T_g , to je způsobeno snížením dostupnosti hydroxylové skupiny. Dle obsahu popela lze zjistit čistotu ligninu, pokud je obsah popela pod 1 %, pak se jedná o velmi čistý lignin.[27]

Nemodifikovaný lignin je ve většině běžných rozpouštědel nerozpustný, jak ukázala studie provedená už v roce 1962. Proto se musí získat fragmenty s nižší molekulovou hmotností, či provést fyzikální či chemickou úpravu. Bylo také zjištěno, že při důkladném namletí smrkového dřeva, lze extrahovat ve vodném roztoku dioxanu více než 50 % zbývajícího ligninu. [28]

Důležitou součástí získávání ligninu je předúprava jako je: mletí, frakční rozpouštění, chemická předúprava nebo biologická úprava.

V roce 1967 publikoval Irwin A Pearl článek, ve kterém prohlásil: Je prakticky nemožné izolovat dva ligninové preparáty se stejnými vlastnostmi, dokonce i stejným postupem. I s dnešním pokrokem, kdy je k dispozici mnoho metod, stále ještě platí toto tvrzení. Aby totiž výsledný produkt měl povahu 100 % ligninu, nesmí přijít do styku s rozpouštědly a zvýšenou teplotou, čehož se nelze během separace vyhnout. Výsledný produkt se tedy značně liší od takzvaného proto ligninu, který se vyskytuje v rostlinné tkáni. [28]

2.2.1 Izolace ligninu v laboratoři

Pokud je lignin považován jako hlavní produkt, pak jsou metody rozděleny podle toho, zda je lignin rozpuštěn nebo jestli je jako sušina. Pokud je lignin jako sušina, existují dva hlavní procesy. Kyselá hydrolyza polysacharidů nebo oxidace polysacharidů (tabulka 1). Ty se rozdělují podle použitého činidla. Výsledný lignin nese jméno podle objevitele dané metody.

Tabulka 1 Přehled metod izolace ligninu jako sušiny

Proces	Použité činidlo	Název ligninu	Výtěžnost
Kyselá hydrolyza polysacharidů	H ₂ SO ₄	Klason	Nad 80 %
	HCL	Willstätter	
	HF	Fredenhagen	
Oxidace polysacharidů	Na ₃ H ₂ IO ₆	Purves	
	Cu(NH ₃) ₄ (OH) ₂	Cuoxam	

Pokud je lignin naopak rozpuštěn a požadovaným produktem je tedy polysacharid, pak je šest možných způsobů separace (tabulka 2).

Tabulka 2 Přehled metod izolace ligninu v rozpouštědle

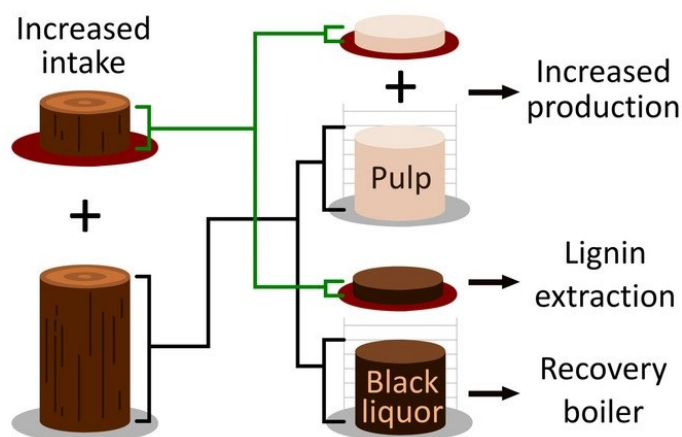
Proces	Použité činidlo	Název ligninu	Výtěžnost
Mechanická dezintegrace a působení celulotických enzymů	Vodný roztok dioxanu	Brauns	10 %
	Dioxan	Björkman	30 %
	Iontové kapaliny	Pew	80 %
Kyselá hydrolyza	Alkohol, dioxan, fenol, kyselina octová a kyselý katalyzátor	Organosolv	25-50 %
Parní hydrolyza	Pára a kyselina octová	SEL	60 %
Alkalická hydrolyza	NaOH a EtOH	Alkali	Nad 80 %
	NaOH a Na ₂ S	Kraft	95 %
Sulfonace	Sířičitany	Sulfite	Nad 80 %
Biologické ošetření	EtOH/dioxan	Rot fungi	20 %

Pouze tři metody poskytují téměř nezměněný lignin. Jedním z nich je Braunsův lignin. Lignin z mletého dřeva, což je Björkmanův lignin, ten je nejprve rozemlet a následně se

pomocí dioxanu extrahuje. Poslední metodou je využití enzymů, kde množství ligninu lze zvýšit, pokud se rozemletá dřevná moučka ošetří hydrolytickými enzymy.

2.2.2 Získávání ligninu v průmyslu

Jak je výše popsáno je jedním ze základních mechanismů zpracování dřeva, především při výrobě papíru. Při výrobě papíru se lignin odstraňuje převážně pro snazší regeneraci výrobních kotlů (obrázek 8). V roce 1995 bylo pouze z kraftového zvláknování získáno až 20 milionů tun ligninu. V podstatě lze získaný lignin na dva hlavní druhy. Obsahující síru jako například kraft lignin nebo ligninosulfáty a bez obsahu síry. Pro zvolení vhodné metody je důležité, jestli lignin neobsahuje nějaký druh kontaminace, izolovaný lignin bude mít vysoký výtěžek a výsledný postup by měl být co nejjednodušší. [26]



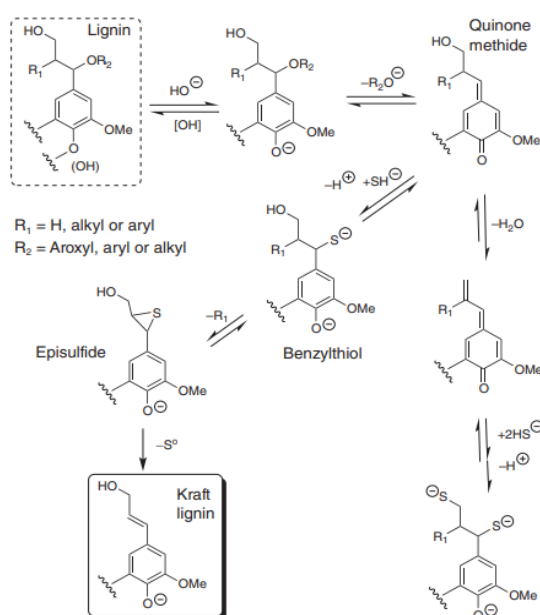
Obrázek 8 Zlepšení regenerace kotle odstraněním ligninu [29]

2.2.2.1 Kraft lignin

Základním mechanismem je takzvaný kraft lignin. Ten je nejrozšířenějším způsobem při výrobě buničiny a ligninu, kde tvoří asi 85 % celkové produkce. Jako činidlo se zde používá Na_2S nebo NaOH (takzvaný bílý louh). Várka je v kotli při $160\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu několika hodin. Lze tak rozpustit přibližně okolo 90 %. Celulóza zůstane nerozpuštěná a výsledný roztok ligninu je nazýván černý louh. Samotný lignin je následně izolován srážením pomocí kyselého roztoku o pH kolem 1. Nakonec dojde k sušení, jako kyselý roztok lze použít mnoho látek jako například CO_2 , CH_3COOH , H_3PO_4 či nejčastěji H_2SO_4 . Při použití CO_2 je však nízká srážlivost okolo 70 %. Výtěžku okolo 95 % lze dosáhnout při použití silné minerální kyseliny. Výtěžnost ve srážecím kroku, je ovlivněna hlavně pomocí pH. Výsledný lignin má o dost nižší molekulovou hmotnost než primární lignin. Během reakce dochází nejen

k depolymerizaci, ale i k reakci hydroxylové skupiny spolu s thiolovou skupinou a vznikají tak chinomethidy. Ty se účastní repolymerizace a vedlejších reakcí (rovnice 20). [26],[30]

Podrobně popsali tuto reakci Fadi S. Chakar a Arthur J. Ragauskas, ti popsali způsob narušování primární vazby v ligninu, což rozdělili do dvou reakcí, a to degradační a kondenzační. První jmenovaná převládá na α a β aryetherových vazbách. Kondenzační reakce probíhá jako Michaelova adice sulfidových iontů či karbaniontů z fenolových struktur na akceptor (chinonmethidy). Nejčastěji se kraft lignin vyskytuje ve formě rozpustné ve vodě. Kdy alkalický lignin reaguje se siřičitanem sodným a formaldehydem, ten vzniká během rozvláknování. [31]



Rovnice 20 Hlavní reakce kraft ligninu [26]

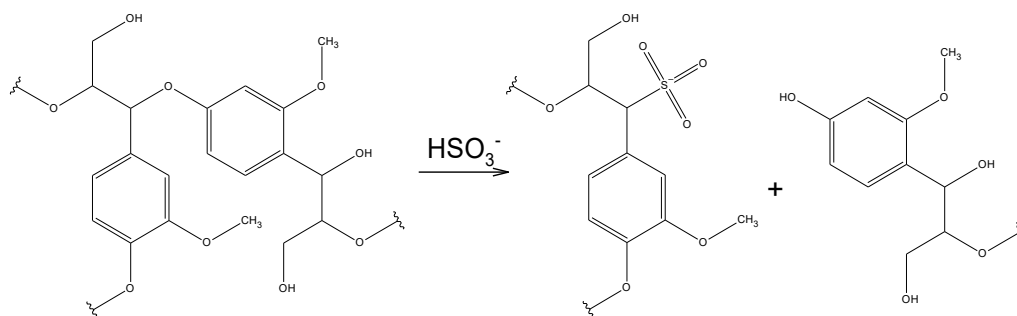
Pro srážení ligninu z černého louhu, lze využít i různá organická rozpouštědla viz tabulka 3. Ideální pH pro srážení je 10,5, během toho bylo vysráženo více než 80 %. [32]

Tabulka 3 Přehled rozpouštědel pro srážení černého ligninu

Frakce	Solvent	Výtěžek	Mn	Mw	Đ
1	CH ₂ Cl ₂	9 %	450	620	1,4
2	n-propanol	22 %	900	18 290	1,4
3	Methanol	26 %	18 710	28 890	1,7
4	MeOH/CH ₂ Cl ₂ (7:3)	28 %	38 800	82 000	22
5	Zbytek	14 %	5 800	180 000	31

2.2.2.2 Sulfátový proces

Při tomto zpracování se využívají siřičitany či hydrogensířičitany. První patent za tuto metodu byl udělen americkému chemikovi C.B.Tilghmanovi v roce 1866. Ten využil právě roztoku hydrogensířičitanu vápenatého a oxidu siřičitého. Za zavedení této metody do průmyslu, se zasloužil švédský chemik C.D.Ekman v roce 1874. Při použití této metody, nezáleží na prostředí, lze tedy využít jak kyselé, neutrální, tak i zásadité prostředí. Tato metoda se využívá hlavně při separaci celulózy z měkkého dřeva. Vzniklý ligninosulfát obsahuje zhruba 4-8 % síry. Sulfonace probíhá v polohách na α uhlíku přes intermediální karbokationt. Během reakce dochází ke štěpení vazeb mezi ligninem a sacharózou i vazby samotného ligninu (rovnice 21). Ligninosulfáty jsou jak hydrofobní, tak i hydrofilní a lze je chemicky modifikovat. Komerčně dostupné jsou převážně ve formě hořečnatých, vápenatých nebo amonných solí. [26]



Rovnice 21 Základní rovnice sulfátového ligninu

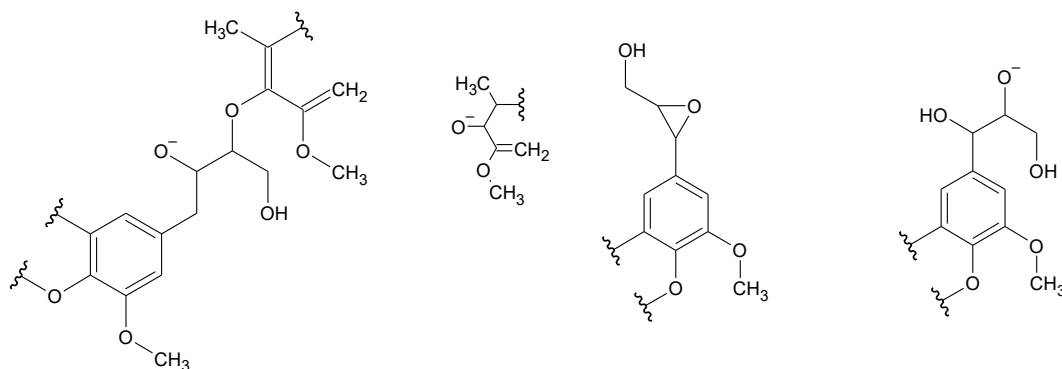
Konečná struktura výsledného ligninu z této metody má vyšší molekulovou hmotnost než kraft lignin. Má tedy vyšší podobnost s primárním ligninem. A samotný proces je méně agresivní než předchozí. Běžně se tento proces provádí při 140 až 170 °C pomocí roztoku siřičitanu nebo bisulfitové soli. Výběr činidla a pH je závislý na druhu dřeva. Lignin nakonec zůstává ve vodě v rozpustné formě sulfonové kyseliny. [26]

Čistý lignin je izolován pomocí alkoholového kvašení cukru v sulfitovém louhu. Z tohoto důvodu je vyžadováno, aby izolace byla provedena z louhu. Poté se přidá alkylamin s dlouhým řetězcem, například N,N-dimethylhexadecylamin. Vzniklá směs se extrahuje oktánolem. Nakonec se provede regenerace sulfonátu alkalickou vodou. Pomocí čistoty ligninosulfátu, lze zjistit množství redukujících cukrů a anorganických solí, které v ligninu zůstávají. Konečný produkt má pevnou práškovou strukturu světle hnědé barvy. [26]

Hlavní nevýhodou tohoto procesu je, stejně jako při využití kraft procesu, že získaný lignin je heterogenní. Dalším problémem je tvorba emulze a pěny. Tomu se dá v menší míře předejít volbou alkyly, alkoholu a aminu v izolačním procesu. Naopak výhodou je nižší cena. [31]

2.2.2.3 Soda lignin

Neboli alkalický lignin, je nejstarším známým postupem průmyslového získání ligninu. Znáám je už od roku 1853. Využívá se pro nedřevěná vlákna jako sláma bagasa a další. Základem je roztok hydroxidu sodného nebo hydroxidu vápenatého. Při teplotě 160 °C dochází pomocí tohoto roztoku ke štěpení α a β aryetherových vazeb. Při tom však dochází i k depolymerizaci ligninu, k té přispívají vznikající chinon methylové vazby. Probíhá také saponizace intermolekulárních esterových vazeb. Tvoří se tak stilbenové nebo styrylarylové struktury, ty jsou alkalicky stabilní, viz rovnice 22. Výsledný lignin se izoluje pomocí snížení pH a následnou dekantací nebo filtrací.



Rovnice 22 Hlavní rovnice podléající se na tvorbě soda ligninu

2.2.3 Využití ligninu

Lignin byl dříve jen odpad z papírenského průmyslu a biorafinerií na výrobu ethanolu z celulózy, což i dnes je zhruba 40 milionu tun m^3 . Dnes se využívá především jako palivo na výrobu tepla a elektřiny, již od 30. let 20. století. K tomuto účelu se nemusí lignin nijak zvlášť separovat od celulózy. Výhodou je vysoká výhřevnost 26,7 MJ/kg, to je nejvíce ze všech přírodních uhlíkatých polymerů. Pro spalování je využíván hlavně lignin z černého louhu. Na jeden m^3 buničiny vznikne zhruba 7 m^3 černého louhu. Lze tak vytvořit téměř soběstačný systém. V 90. letech 20. století v Americe spotřebovávali papírny téměř všechny vyrobený lignin, vyrobili tak zhruba 28,5 milionů MW/h za rok. Díky využití ligninu z černého louhu dojde ke snížení emisí CO_2 . [26],[33]

V současné době je lignin jako palivo využíván i v domácnostech, což snižuje závislost na fosilních zdrojích. Lignin může být jak hlavní složka, tak i jako přísada. Nejčastěji ve formě

briket nebo pelet. Biomasa se vysuší a lisuje do rozměrů zhruba 6-25 mm pro brikety a pro pelety 5-50 mm. Tím se získá mnohem kompaktnější palivo, s větší výhřevností než samotné dřevo. Společnost IBICOM vyrábí pelety ze slámy. Nejprve rozloží slámu na cukr, ethanol a lignin. Zlisované pelety jsou využívány místo uhlí v elektrárnách. Takto ročně vyrobí okolo 11 400 m³. Obdobně se dají vyrobit i uhelné brikety s ligninem. [26]

Lignin lze využít i jako pojivo nejen pro paliva, ale i pro průmyslové výrobky. Především lignosulfáty lze využít jako ekonomické lepidlo pro lisované materiály. V 80. letech 20. století byly vyrobeny společností Forss desky s ligninem, které našli využití v obalovém průmyslu. Disponovaly zvýšenou povětrnostní odolností a vysokou pevností. K jejich výrobě bylo použito 50 % papíru z časopisů a 50 % novinového papíru spolu s kraft ligninem v poměru 20 % lignin a 80 % papír. [26]

Zajímavou vlastností ligninu je antivirová aktivita. Ta je známá už od 90. let 20. století, který se získával z borových šišek. Z nich byl získán pomocí NaOH a následným srážením ethanolem. Při testování na myších vykazoval lignin silnou aktivitu proti viru herpes simplex a dokonce i viru chřipky, vyvolává tedy antimikrobiální účinek. Existuje dokonce paralela mezi antivirovou a protinádorovou aktivitou.

Využití našel i jako aditivum do polymerů a nátěrových hmot, kde slouží jako retardér hoření. Jeho retardační účinek spočívá v tom, že vytvoří velké množství popela. Vzniklý popel chrání samotný produkt. Tento mechanismus se nazývá flexa. Dalším mechanismem účinku je vychytávání volných radikálů. Lignin se může, buď zabudovat jako makromonomer, nebo jako plnivo.

Pro pojivo pro dřevotřískové desky lze využít jak surový lignin, tak i modifikovaný lignin. Použití surového ligninu závisí na zdroji ligninu.

Díky podobné struktuře s fenolem, lze zaměnit až 50 % fenolformaldehydové pryskyřice.

Při využití kraft ligninu mohlo být nahrazeno 10 % až 15 % fenolformaldehydové pryskyřice. Nejlepší výsledky vykazovala deska z eukalyptového dřeva s pryskyřicí s 10 % ligninu, kde výsledné vlastnosti byly obdobné jako u čisté pryskyřice. Samotný lignin nemá vliv na distribuci pryskyřice. Nejvýznamější procesem úpravy ligninu je takzvaný lignoboost. Ten se provádí z černého louhu, kdy se lignin vysráží na dvakrát, nejprve okyselením a následně se filtrační koláč znovu rozptýlí a opět přefiltruje. Vzniklá suspenze je promyta a sušena pomocí komorových filtrů.

Ze sulfátového procesu, jak je uvedeno v kapitole 2.2.2.2, je lignin ve formě soli. Z těch je pro fenolformaldehydové pryskyřice nejvýhodnější využít amonné soli, díky jejich lepší rozpustnosti v organických rozpouštědlech. Kdy lze snížit obsah pojiva o 8 %. Jejich nevýhodou je nižší reaktivita, to je však vyváženo nižší cenou tohoto ligninu.

Jako hlavní krok pro modifikaci ligninu za účelem náhrady fenolformaldehydové pryskyřice jsou hydroxymethylace nebo fenolace.

Hydroxymethylace jsou meziprodukty vznikající při přípravě fenolformaldehydových pryskyřic na bázi ligninu. Samotné zavedení hydroxymethylenových skupin vede ke zvýšení reaktivity. Samotná reakce probíhá zejména do polohy 5 v koryfenylalkoholové jednotce. Po proběhnutí reakce na vedlejších řetězcích nastává Cannizzarova reakce. Při využití optimálních podmínek, umožňuje zavést 0,33 mol na jeden koryfenilový kruh.

Fenolace je zavedení fenolických skupin do ligninu pomocí kyselou katalyzované reakce. Zvýšení reaktivity je způsobeno zvýšeným počtem fenolických hydroxylů, a tedy i volných aromatických sloučenin. Vzhledem k výrobě novolaku kyselou katalýzou má tato metoda velmi slibné využití. Využít lze jak lignin, tak i ligninosulfáty. Většinou se používá nadbytek fenolu, přebytečný fenol je zahrnut do struktury konečné pryskyřice. Takto vzniklá pryskyřice je v koncentraci 5 % lisována se dřevem při teplotě 211 °C po dobu 8 minut.

Při použití ligninu v močovinoformaldehydové pryskyřici byla zjištěna menší hodnota uvolněného formaldehydu, menší absorpce vody a srovnatelné vlastnosti ve smyku s komerční močovinoformaldehydovou pryskyřicí. Při náhradě pojiva 10 až 30 % ligninu, dojde nejen ke snížení emisí formaldehydu ale i snížení ceny na výrobu desky (obrázek 9). Dojde tak i ke snížení bobtnání desek. Taktéž se získá materiál, který se mnohem lépe brousí než komerčně dostupné desky. [35]



Obrázek 9 Deska s pryskyřicí modifikovanou ligninem [34]

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

3.1.1 Močovinoformaldehydová pryskyřice

Použitá močovinoformaldehydová pryskyřice (UF), byla od společnosti Diakol. Konkrétně Diakol F neboli Chemcol U 100. Jedná se o lepidlo vyvinuté pro montážní lepení dřeva za studena v dřevařském a nábytkářském průmyslu. Vyžívá se tedy pro lepení při teplotách okolo 25 °C. Doporučená doba vytvrzování při 20 °C je zhruba 5 hodin. Je to bílá kapalina s viskozitou dle technického listu od 1000 do 2000 mPa.s. a obsahem sušiny nejméně 65 %. Spoj není odolný vůči vodě, to je způsobeno možnou hydrolyzou močovinoformaldehydových kondenzátů. pH pryskyřice je 8, doba želatinace se odvíjí od vytvrzovací teploty, Jak je zde u vedeno nejčastěji se používá při teplotě 25 °C, v technickém listu je uvedena doba želatinace od 50 do 300 minut dle tloušťky. Volného formaldehydu obsahuje tato pryskyřice maximálně 1,5 %. Pryskyřice se používá s kombinací s tužidlem R 60 v poměru sto ku čtyřem. Tužidlo je vodný roztok amonné soli. Na této pryskyřici byly provedeny zkoušky rázové houževnatosti metodou Charpy, zkoušky tvrdosti, zkouška v ohybu, zkouška v tahu, zkouška v tlaku a zkouška smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích. Z důvodů změn vlastností mezi koncentracemi mezi 0 a 20 % byly vyrobeny vzorky o koncentracích 5 % a 15 %.

3.1.2 Fenolformaldehydová pryskyřice

Fenolformaldehydová (PF) pryskyřice Lignofen G/3/D od společnosti LERG SA, jedná se o pryskyřici typu rezol, proto se pH pohybuje v hodnotách 12-14. V technickém listu je uvedeno, že je to tmavě červená kapalina o hustotě 1,2g/cm³. Pro vytvrzení této pryskyřice, je nutná zvýšená teplota, přesněji 130 °C, kdy doba vytvrzení je 80 až 120 sekund. Obsah volného formaldehydu, je u této pryskyřice maximálně 0,2 %. Na rozdíl od močovinoformaldehydové pryskyřice je tato odolná vůči vodě. Vzhledem k technologické nemožnosti připravit desku z této pryskyřice, byla provedena pouze zkouška smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích.

3.1.3 Epoxidová pryskyřice

Nejprve byla snaha použít často využívanou epoxypolyesterovou práškovou pryskyřici EP2600. Tu však nebylo z technologických důvodů možno použít. Proto byla zvolena epoxidová pryskyřice (EP) od společnosti Spolchemie Ústí na Labem a.s., konkrétně CHS-Epoxy 324. Základní jednotkou je bis[4-(2,3-epoxipropoxy) fenyl] propan. Jedná se o

nízkomolekulární kapalinu s viskozitou od 20 do 60 mPa.s. Epoxidový ekvivalent této pryskyřice je 3 mol/kg, hmotnostní ekvivalent je 300 g/mol. Používá se pro lepení kovů, skla, keramiky, dřeva. Vyniká svou adhezí, houževnatostí a chemickou odolností. Jako tvrdidlo byl použit triethyltetraamin s čistotou 86,8 %. Ta byla stanovena pomocí aminového čísla, které mělo teoreticky být 1534,84, skutečná hodnota byla však 1333,73. Vzhledem k čistotě aminu bylo použito 7,897g tvrdidla na 100g pryskyřice, 15 % přebytek. EP byla použita pouze na zkoušku smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích.

3.1.4 Lignin

Lignin byl připraven na České zemědělské univerzitě v Praze z černého louhu od společnosti Mondi group Štětí. Tento louh byl připraven pomocí zásaditého způsobu. Lignin byl vysrážen pomocí 2 M kyseliny sírové, dokud pH nebylo 2. Tento postup je patrný na obrázku 10, kdy vpravo je černý louh a vlevo je již zneutralizovaný roztok. Následně je produkt zfiltrován a promyt vodou. Nakonec byl produkt vysušen. Vodný roztok ligninu o koncentraci 10 % měl pH 4,5. Společností Synpo Pardubice a.s. byla stanovena předpokládaná molekulová hmotnost M_n na 540 g/mol, M_w na 2000 g/mol. Výsledné molekulové hmotnosti se mohou lišit až o několik procent, jedná se totiž o hodnoty relativní ke standardu pullulanu. Měření proběhlo pomocí metody popsané v kapitole 3.3. Velikost částic ligninu byla stanovena na hodnoty od 0,31 μm do 300 μm , tyto hodnoty byly stanoveny metodou uvedenou v kapitole 3.4. Vzhledem k výrobě dřevotřískových desek při 140 °C, byl i samotný lignin vystaven této teplotě a porovnán oproti nezahřátému pomocí optického mikroskopu v kapitole 4.11.



Obrázek 10 Neutralizace ligninu

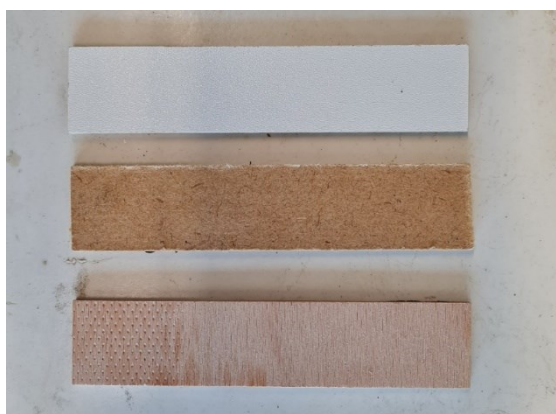
3.2 Příprava vzorků

Po navázení pryskyřice, ligninu případně i tvrdidla byla směs rozmíchána pomocí kotvového míchadla. Pro lepší dispergaci ligninu, byl využit dispergátor Yellow line DI 25 basic. V dispergátoru byla směs minimálně 5 minut. Směs 50 % ligninu s močovinoformaldehydovou pryskyřicí však vzhledem k vysoké viskozitě směsi dispergována nebyla. Poté byla směs močovinoformaldehydové pryskyřice a ligninu vylita mezi dvě kovové poteflonované desky, mezi kterými byl umístěn distanční drát v hadičce o tloušťce 4 mm. Vyjmuté desky jsou na obrázku 11, kde vlevo je močovinoformaldehydová pryskyřice bez ligninu, vpravo je s 20 % ligninu. Z vytvořené desky byly vyřezány vzorky na tahovou zkoušku (150 x 10 x 4 mm), rázovou zkoušku a ohybovou zkoušku (80 x 10 x 4 mm pro obě zkoušky). Tělíska byla vyříznuta na pile. Směs byla také vylita do silikonové formy s otvory tvaru válce o rozměrech 15 x 10 mm na tlakovou zkoušku.



Obrázek 11 Desky s močovinoformaldehydové pryskyřice bez ligninu a s ligninem

Pro smykovou zkoušku byla směs nanesena na adherendy o rozměrech 110 x 25 mm. Adherendy byly dřevo (překližka) a sololit, u kterého byla použita lakovaná i nelakovaná strana (obrázek 12), horní těleso je lakovaný sololit, střední je sololit nelakovaný a spodní těleso je dřevěné (překližka). Všechna tělíska byla ořena ethanolem. Mezi tělíska byly vloženy distanční drátky o tloušťce 0,12 mm.



Obrázek 12 Adherendy na smykovou zkoušku

Vzniklé lepené spoje byly umístěny do speciálního držáku a zatíženy čtyř kilogramovým závažím. Doba vytvrzení byla určena dle typu pryskyřice. Močovinoformaldehydová pryskyřice byla při laboratorní teplotě vytvrzována 48 hodin. Adherendy slepené fenolformaldehydovou pryskyřicí byly umístěny do sušící pece o teplotě 130 °C na jednu hodinu a měřeny až po 24 hodinách od vyjmutí. Adherendy slepené epoxidovou pryskyřicí byly po 24 hodinách umístěny na 4 hodiny 80 °C a poté po 24 hodinách změřeny.

Dřevotřískové desky byly vyrobeny z močovinoformaldehydové (0-40 % ligninu) a fenolformaldehydové pryskyřice (0-10 % ligninu). Desky byly vyrobeny v Brně Českou zemědělskou univerzitou z Prahy. Na výrobu byly použity třísky z dřevospracujícího družstva Lukavec, konkrétně to byly třísky pro střední vrstvu desek s 8 % vlhkostí. Fenolformaldehydová pryskyřice byla smíchána s ligninem, parafínovou emulzí (dojde ke zvýšení hydrofóbnosti třísek) a třískami v rotační nanášce lepidla za teploty 60 °C z důvodu snížení viskozity pryskyřice (viz. obrázek 13 vlevo). Vzniklá směs obsahovala 10 % směsi pryskyřice a ligninu dle potřebného poměru. Vzhledem k velikosti rotačního bubnu, byly vyrobeny dvě desky najednou. U močovinoformaldehydové pryskyřice byla na smíšení směsi použita bubnová s ramenem, kdy směs obsahovala 8 % směsi pryskyřice s ligninem. Bubnová směšovačka s rameny musela být použita vzhledem k zanesení směsí při použití rotačního bubnu (viz obrázek 13 vpravo). Bubnová s rameny je menší, proto byla v jedné várce vyrobena jen jedna deska.



Obrázek 13 Nanáška lepidla

Vyrobená deska o rozměrech 60 x 60 cm byla lisována tlakem 3,5 MPa na celkovou tloušťku cca 12 mm. Obě desky byly nejprve lisovány při 140 °C, dokud teplota ve středu desky nedosáhla 100 °C, a poté došlo ke zvýšení teploty na 140 °C, při které byla fenolformaldehydová pryskyřice lisována 4 minuty a močovinoformaldehydová 5 minut. Během lisovacího procesu byl občasně tlak snižován, aby mohlo dojít k uvolnění vznikajícího formaldehydu. Vzniklé desky byly kondicionovány při 20 °C a 60 % vlhkosti po dobu 96 hodin. Následně byly nařezány vzorky na pile Si 400 Class, na požadované rozměry, dle potřeby jednotlivých zkoušek (viz obrázek 14).



Obrázek 14 Vzorky z dřevotřísky

3.3 Stanovení molekulové hmotnosti ligninu

Molekulová hmotnost byla stanovena pomocí gelové permeační chromatografie. Konkrétně se jednalo o chromatogram Waters e2695 Separation, jako detektor byl použit diferenciální refraktometr 2414. Pro separaci byly využity dvě kolony od společnosti Agilent, jednalo se o PLgel Mixed 300X 7,5 mm. Jako mobilní fáze sloužil dimethylsulfoxid s 0,1 M LiBr. Průtok byl nastaven na 0,5 ml/min. Kolona byla kalibrována na standardy pullulanu. Proto jsou výsledné hodnoty relativní k pullulanu a mohou se lišit až o několik desítek procent. Pro přesné stanovení je třeba použít rozptyl světla, ten ovšem použít nelze, lignin totiž fluoreskuje. Proto je nutné použít fotometr s laserovou difrakcí, ten však bohužel v laboratořích Synpo Pardubice a.s. není k dispozici. Samotná gelová permeační chromatografie, je založena na difuzi částic podle velikosti, menší částice difundují více, proto odchází z kolony později než větší částice. Diferenciální refraktometr zaznamenává časovou závislost indexu lomu mezi stanovovaným vzorkem a samotným rozpouštědlem.

3.4 Stanovení velikosti částic ligninu

Velikost částic byla stanovena ve společnosti Pardubice a.s. metodou laserové difrakce. Vzorek byl dispergován ve vodě pomocí ultrazvukové lázně podobu 30 min. Použitý přístroj byl Analysette 22 COMPACT od společnosti Fritsch. Měření je založeno na kontinuálním průchodu vzorku měřící celou, kde na částicích dochází k difrakci laserového záření. Vychází z Fraunhoferovy difrakční teorie, která říká: velikost částic je přímo úměrná intenzitě rozptýleného světla a nepřímo úměrná úhlu rozptylu.

3.5 Měření rázové houževnatosti metodou Charpy

Metoda je založena na stanovení práce a síly potřebné k porušení zkušebního tělíska o rozměrech 80 x 10 x 4 mm, na které dopadne nos nárazového kladiva (dle normy ČSN EN ISO 179). Měření bylo provedeno na zařízení PIT 501J od společnost Wance (viz obrázek 15) s použitím kladiva s energií 4 J. Těleso bylo umístěno do nosníku, tak aby úder kladiva byl veden do středu tělesa. Vzdálenost podpěr byla 62 mm. U všech pěti měřených těles došlo k úplnému přeražení. Výsledkem měření je rázová houževnatost v J a síla potřebná k přeražení v KJ/m². Měření bylo provedeno na močovinoformaldehydové pryskyřici vždy na pěti vzorcích od každé koncentrace ligninu.



Obrázek 15 Zařízení pro měření rázové houževnatosti Charpy

3.6 Zkoušky tvrdosti

Zkoušky tvrdosti (Brinell, Vickers Knoop) byly provedeny na univerzálním tvrdoměru Nemesis 9000 od společnosti Innovatest (viz obrázek 16). Pro určení velikosti obtisku, byl použit mikroskop o sedminásobném zvětšení a bylo provedeno nejméně šest měření u každé metody. Měření byla provedena pouze na močovinoformaldehydové pryskyřici a její směsi s ligninem.



Obrázek 16 Univerzální tvrdoměr Nemesis 9000

3.6.1 Zkouška tvrdosti vtiskem kuličky – tvrdost podle Brinella

Zkráceně HBS. Vtlačení zkušební tělesa, v tomto případě kuličky o průměru 5 mm, dojde k vytlačení okolního materiálu. Hloubka vtisku kuličky se rozděluje na složku reverzibilní a ireverzibilní. Reverzibilní složka je elastického nebo viskoelastického charakteru a souvisí s Youngovým modulem a Poisonovou konstantou, zatímco ireverzibilní složka je ve vztahu k plastickému toku. Vratná složka musí být mnohonásobně větší než složka nevratná. Zatížení, kterou kulička vtlačuje do zkušební je v tomto případě 31,25 N.

3.6.2 Zkouška tvrdosti vtiskem hranolu – tvrdost podle Vickerse

Jedná se zkoušku podobnou jako měření tvrdosti dle Brinella, zde je však vtlačovaným tělesem pravidelný čtyřboký jehlan, s vrcholovým úhlem mezi protilehlými stěnami 136°. Zkráceně je tato metoda značena HV. Bylo použito zatížení o hodnotě 5 kgf.

3.6.3 Zkouška tvrdosti vtiskem hranolu – tvrdost dle Knoop

Při této metodě, dochází ke vtláčování diamantového tělesa. S poměrem úhlopříček 7:1 s vrcholovým úhlem 130°. Zátěžová síla byla stanovena na 1 kgf.

3.7 Zkouška tvrdosti vtiskem hrotu – tvrdost dle Shore

Měří se odpor proti vtláčování hrotu předepsaného tvaru do vzorku, používaný hrot je typ D, s vrcholovým úhlem 30°. Odpor kladený tělesem je zjišťován pomocí pružiny. Tvrdost je nepřímo úměrná vniku hrotu do tělesa a závisí na modulu pružnosti a viskoelastickém stavu materiálu. Výsledné jednotky jsou Shore D.

3.8 Zkouška v ohybu

Připravená tělesa o rozměrech 80 x 10 x 4 mm byla umístěna do nosníku v trhacím stroji Shimadzu AGS-X (obrázek 17). Jednalo se o metodu tříbodového ohybu se vzdáleností podpěr 64 mm vzhledem k tloušťce vzorku, dle normy ČSN EN ISO 178. Rychlost ohybu byla nastavena na 2 mm/min. Zkouška spočívá v deformaci uprostřed zkušebního tělesa.



Obrázek 17 Trhací stroj Shimadzu AGS-X

Pomocí této zkoušky lze stanovit průhyb a odolnost vůči lomu, kdy vše bylo měřeno při laboratorní teplotě. Bylo provedeno pět měření pro každou koncentraci ligninu v močovinoformaldehydové pryskyřici. Výsledkem zkoušky je mez pevnosti (maximální napětí) v MPa, maximální síla v N, průhyb při porušení v %, modul pružnosti v MPa a.

3.9 Zkouška v tahu

Zkouška je založena na Hookově zákoně. $\varepsilon = K \times \delta$, K znamená součinitel úměrnosti a udává poměrnou změnu délky při jednotkovém napětí. Poměrné prodloužení je vyjádřeno ε a δ je napětí v tahu. Deformace je úměrná použité síle. Modul pružnosti lze pak popsat jako $E = \frac{1}{K}$. S narůstající délkou tělesa, dochází ke zmenšování jeho průřezu. Měření bylo provedeno na trhacím stroji Shimadzu AGS-X (viz. obrázek 17). Vzdálenost mezi upínacími čelistmi byl nastaven na 100 milimetrů a rychlost jejich posunu od sebe byla 5 mm/min. Použitá tělesa byla upravena na rozměry 150 x 10 x 4 mm. Samotné měření bylo provedeno pětikrát pro koncentrace ligninu do 20 % v močovinoformaldehydové pryskyřici, při vyšších koncentracích došlo k porušení vzorku již při uchycení. Získány byly hodnoty maximální síly v N, maximální protažení v % a meze pevnosti v tlaku v MPa.

3.10 Zkouška v tlaku

Stejně jako tahová zkouška, vychází z Hookova zákona. K deformaci zde dochází naopak než při tahové zkoušce, délka vzorku se snižuje a tloušťka vzorku naopak roste. Pevnost při deformaci odpovídá maximálnímu tlaku. Byly použity speciální čelisti určené pro měření tlaku (viz. obrázek 17) přístroj byl však stejný jako v předchozí metodě. Rychlost stlačování byla 1 mm/s, tělíska byla tvaru válce o rozměrech zhruba 15 x 10 mm. Bylo změřeno celkem 5 vzorků pro každou koncentraci ligninu v močovinoformaldehydové pryskyřici až do 40 % ligninu, vyšší koncentraci nebylo možno vylít do silikonové formy. Výsledkem měření jsou maximální síla v N, mez pevnosti v tlaku MPa a modul pružnosti v MPa.

3.11 Stanovení nasákavosti ve vodě

Podstata zkoušky je přírůstek hmotnosti po umístění vzorku na 24 hod do vody o laboratorní teplotě. Tělesa pro tuto zkoušku měla rozměry 50 x 10 x 4 milimetry (viz obrázek 18). Vzorek byl zvážen na analytických vahách a poté po zmíněných 24 hod opět na stejných vahách zvážen.



Obrázek 18 Vzorek pro měření nasákavosti

Pro každou koncentraci ligninu s močovinoformaldehydovou pryskyřicí byly změřeny dva vzorky. Kromě koncentrace 50 % u které nebylo možno vzorky připravit. Nakonec byl vypočten procentuální přírůstek hmotnosti v %.

3.12 Zkouška smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích

Pevnost lepeného spoje se stanoví smykovým namáháním na přístroji Shimadzu AGS-X. Všechny sedm lepených spojů bylo namáháno tahovou silou, která působí rovnoběžně s plochou slepu. Počáteční rozpětí čelistí, bylo 112,5 mm a rychlost jejich odtahování byla 5 mm/min. Vzorky jsou porovnány, zda dojde k porušení adheznímu nebo koheznímu (obrázek 19 uprostřed a vpravo), někdy však dojde k porušení adherendů viz obrázek 19 vlevo.



Obrázek 19 Vzorky po testu smykové pevnosti

Pro každou koncentraci ligninu v močovinoformaldehydové, fenolformaldehydové a epoxidové pryskyřici bylo připraveno sedm lepených spojů. Výsledkem zkoušky je maximální síla ve smyku v N, maximální napětí v MPa a protažení při přetržení v %.

3.13 Porovnání vzorků na optickém mikroskopu

Po provedení předchozích zkoušek byly vzorky porovnány na optickém mikroskopu při čtyřnásobném a desetinásobném zvětšení. Stejně tak byl porovnáván lignin při laboratorní teplotě i při teplotě výroby dřevotřískových desek což je 140 °C Záznam byl pořízen pomocí fotoaparátu Canon. Při použití mikroskopu byla využita metoda tmavého pole.

3.14 Termomechanická analýza

Jedná se o metodu založenou na měření změny rozměrů vzorku v závislosti na teplotním režimu. Vzorek je umístěn do nosníku a zahříván. Na vzorek působí konstantní síla (50 mN). Pro měření byly použity vzorky o velikosti zhruba 5 x 5 x 4 mm. Bylo stanoveno T_g u jednotlivých koncentracích močovinoformaldehydové pryskyřice s ligninem.

3.15 Fyzikálně mechanické vlastnosti DTD

Z vyrobených dřevotřískových desek (DTD) obsahující daná vytipovaná pojiva a modifikovaná ligninem byly připravené vzorky podrobeny stanovení hustotního profilu, pevnosti v tahu kolmo k rovině desky, zkoušce v ohybu a bobtnání. Tyto měření byla provedena ve spolupráci na České zemědělské univerzitě v Praze.

3.15.1 Stanovení vertikálního hustotního profilu dřevotřískové desky

Pro měření hustotního profilu byly použity desky o rozměrech 50 x 50 mm. Použitý přístroj byl IMAL DPX 300-LTE, do kterého lze umístit i více vzorků najednou, což vede k rychlejšímu měření (viz obrázek 20). Měření je založeno na průchodu rentgenového záření vzorkem a detekce jeho intenzity. Během měření je celý proces zobrazován na grafu závislosti hustoty na tloušťce vzorku. Měření se provádí pro zjištění celkového rozložení hmotnosti v dřevotřískové desce. Pro desky s UF a PF bylo pro každou koncentraci ligninu provedeno pět měření, z nichž se stanovilo rozvržení hustotního profilu v kg/m^3 v dřevotřískové desce.



Obrázek 20 Uspořádání vzorku při měření vertikálního hustotního profilu

3.15.2 Pevnost v tahu kolmo k rovině desky

Tato zkouška je také nazývána rozlupčivost. Metoda založená na zjišťování pevnosti v tahu kolmo na rovinu desky vychází z normy EN 326-1. Síla působí kolmo k rovině desky do momentu, než dojde k porušení. Desky o velikosti 50 x 50 mm byly přilepeny ke speciálním čelistem a umístěny do přístroje TT 2850 (TIRA GmbH) (viz obrázek 21). Rychlost posunu čelistí byla nastavena na 2 mm/min. Po přetržení vzorku dojde k prozkoumání místa porušení pomocí elektronového mikroskopu.



Obrázek 21 Uchycení vzorků pro měření pevnosti v tahu kolmo k rovině desky

Pro výpočet pevnosti v tahu kolmo k rovině desky σ (MPa) se používá vzorec:

$$\sigma = \frac{F_{max}}{a * b}$$

kde F_{max} značí maximální sílu v N a hodnoty a a b jsou rozměry vzorku v mm.

Pro každou koncentraci ligninu v dřevotřískové desce s močovinoformaldehydovou pryskyřicí byla zkouška provedena celkem dvanáctkrát. Výslednou hodnotou této zkoušky je pevnost v tahu v MPa.

3.15.3 Zkouška v ohybu dřevotřískových desek

Jedná se o metodu vycházející z normy ČSN 49 0115. Probíhá obdobným způsobem jako zkouška popsaná v kapitole 3.8. Jedná se tedy o třibodový ohyb, rozměr podpěr v tomto případě je 240 mm. Rychlost měření byla nastavena 8 mm/min. Modul pružnosti je stanoven ze zatížení zkušebního tělesa (viz obrázek 22). Ohybová pevnost se vypočítá z poměru ohybového momentu při maximálním zatížení k momentu celého průřezu. Měření probíhalo na přístroji TT 2850 (TIRA GmbH).

Pro výpočet ohybové pevnosti pevnosti byl použit vzorec:

$$OH = \frac{3 * F_{max} * l}{2 * b * t^2}$$

Samotný ohyb značený OH je udáván v MPa. F_{max} značí maximální sílu s jednotkou N, l je vzdálenost podpěr v mm, b a h jsou rozměry vzorku (šířka, tloušťka) také v mm.



Obrázek 22 Měření zkoušky v ohybu dřevotřískových desek

Pro měření bylo použito deset vzorků pro každou koncentraci ligninu v dřevotřískových deskách. Výslednou hodnotou je pevnost v ohybu udávaná v MPa a modul pružnosti v MPa.

Pro výpočet modulu pružnosti v ohybu (MOE) byl použit vzorec:

$$MOE = \frac{(F_{40} - F_{20}) * l^3}{4 * b * h^3 * (S_{40} - S_{20})}$$

kde F_{20}/F_{40} značí sílu při 20 % a 40 % zatížení, S_{20}/S_{40} průhyb při 20 % a 40 %, l je vzdálenost podpěr v mm, b značí šířku vzorku v mm a h je výška vzorku.

3.15.4 Zkouška bobtnání dřevotřískových desek

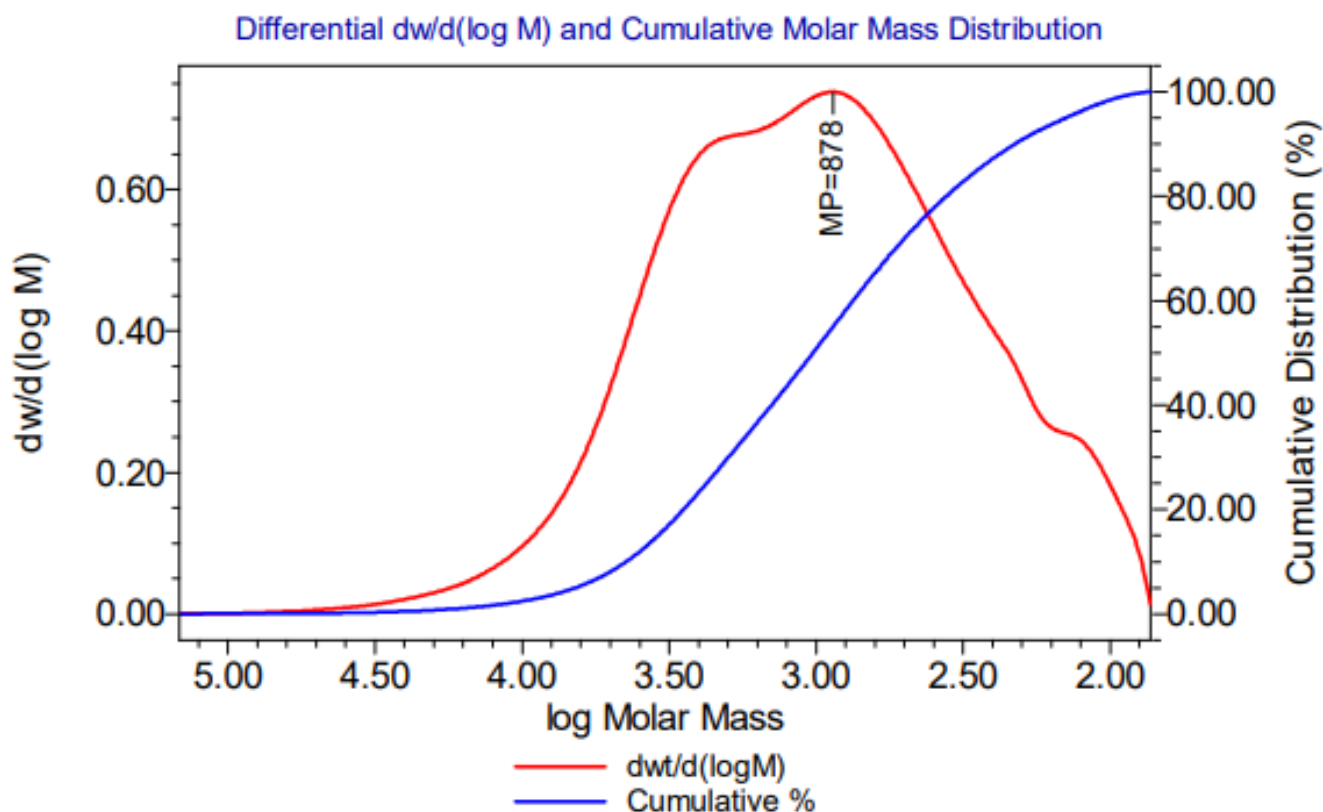
Tělesa o rozměrech 50 x 50 x 12 mm jsou nejprve zvážena a změřena ve všech směrech, následně jsou umístěna na 24 hodin do vody o pokojové teplotě. Po této době je vzorek vyndán, lehce vysušen a nakonec opět zvážen a přeměřen. Pro každou koncentraci ligninu bylo použito dvacet vzorků. Výsledkem zkoušky je procentuální nárůst hmotnosti a objemu vzorku.

4 Výsledky a diskuse

V následujících kapitolách, jsou popsány výsledky z provedených měření, které byly provedeny ve na Univerzitě v Pardubicích společnosti Synpo Pardubice a.s., a na České zemědělské univerzitě v Praze.

4.1 Stanovení molekulové hmotnosti ligninu

V následujícím grafu (obrázek 23) je zobrazena kumulativní a diferenciální křivka molekulové hmotnosti ligninu.

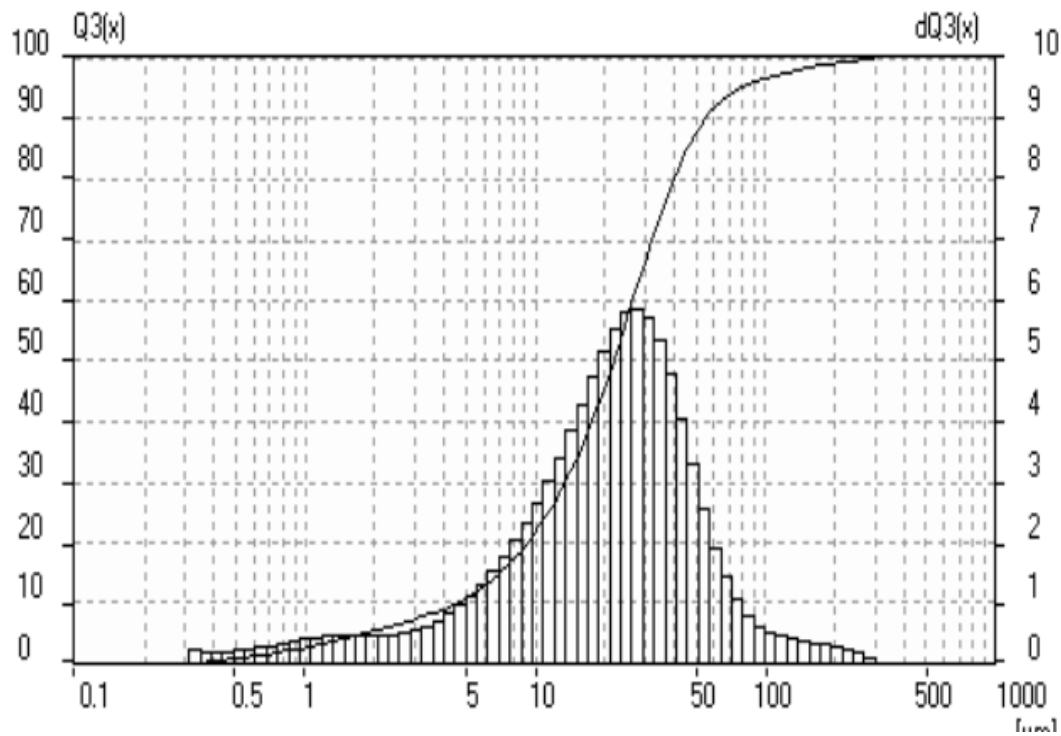


Obrázek 23 Graf kumulativní a distribuční křivky molekulové hmotnosti

Jak je zmíněno v kapitole 2.1.4. molekulová hmotnost je podmíněna chybou, vzhledem k porovnání se standardem (pullulanem). Kumulativní křivka je modrá a diferenciální je červená. Z grafu vyplývá číselný průměr M_n je zhruba 540 g/mol, hmotnostní průměr M_w je okolo 2000 g/mol a středový průměr byl stanoven na M_z 10 000 g/mol. Jedná se tedy o oligomer s molární hmotností v rozsahu několika set až tisíc g/mol.

4.2 Stanovení velikosti částic ligninu

Graf (obrázek 24) kumulativní a distribuční funkce velikosti částic ligninu lze formulovat pomocí dat v tabulce 4. V této tabulce je uvedeno procentuální zastoupení velikosti částic ligninu.



Obrázek 24 Graf kumulativní a distribuční funkce velikosti částic ligninu

Z tabulky vyplývá, že 90 % částic je pod 50 μm . Z grafu vyplývá, že největší množství částic má velikost okolo 30 μm .

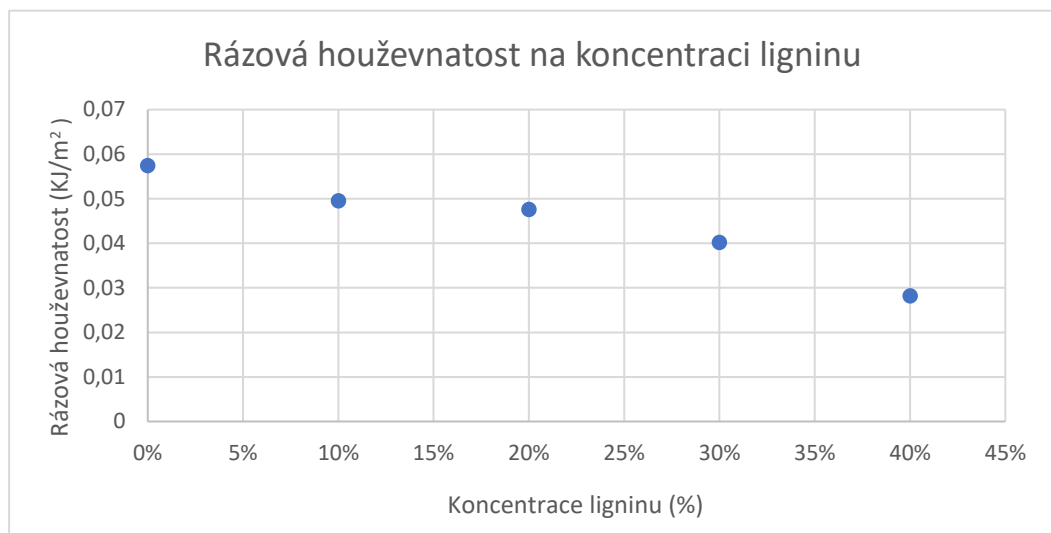
Tabulka 4 Procentuální zastoupení velikosti částic ligninu

Procentuální zastoupení	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %
Částice menší než	5 μm	9 μm	14 μm	18 μm	22 μm	27 μm	32 μm	40 μm	50 μm

4.3 Měření rázové houževnatosti metodou Charpy

Při měření rázové houževnatosti u UF pryskyřice byla stanovena rázová houževnatost (KJ/m^2) a síla (N) potřebná k přeražení vzorků.

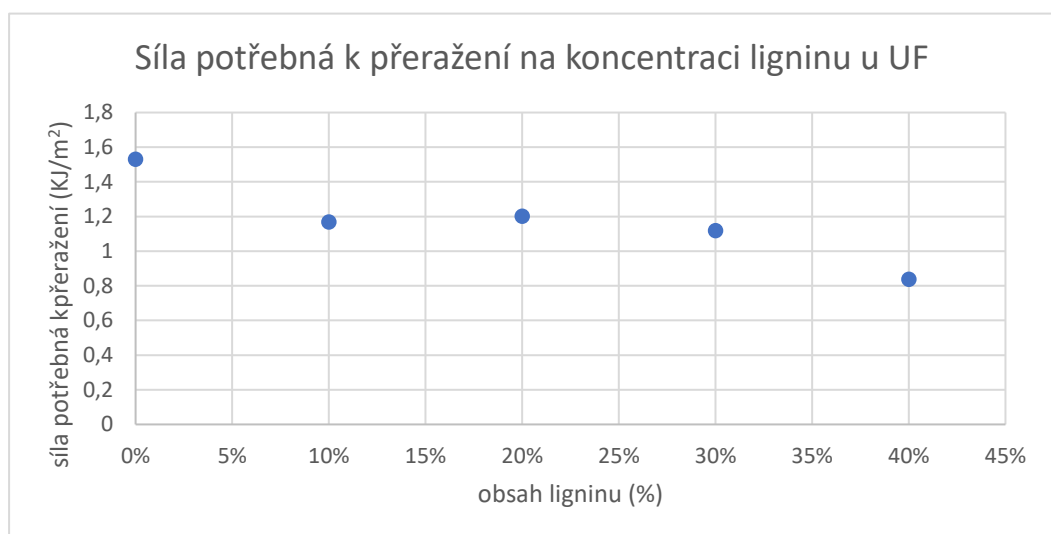
Následující graf (obrázek 25) zobrazuje závislost rázové houževnatosti UF pryskyřice na obsahu ligninu.



Obrázek 25 Graf závislosti rázové houževnatosti na koncentraci ligninu

Jak je patrné se vzrůstající koncentrací ligninu rázová houževnatost klesá do koncentrace ligninu 20 % jen málo. Oproti tomu při vyšší koncentraci dojde k rapidnějšímu snížení, a to při hodnotě 40 % o více než polovinu oproti čisté močovinoformaldehydové pryskyřici.

Na obrázku 26 je znázorněn graf síly potřebné k přeražení v závislosti na množství ligninu.



Obrázek 26 Graf závislosti síly potřebné k přeražení UF na koncentraci ligninu

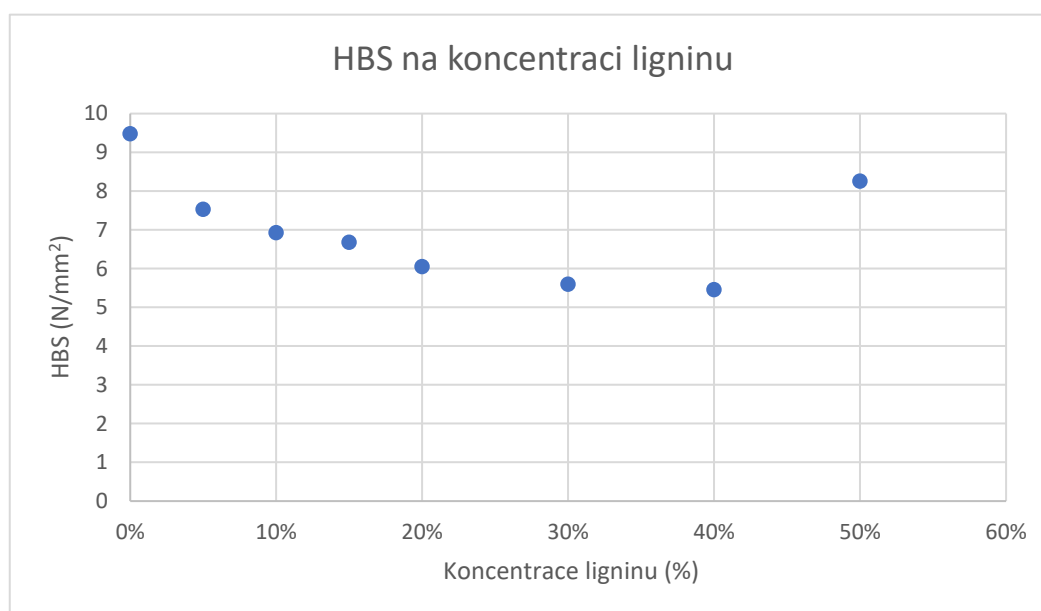
Z následujícího grafu vyplývá pokles zhruba o čtvrtinu už po přidání 10 % ligninu. K dalšímu většímu poklesu dojde při koncentraci 40 % a to zhruba o 30 % z hodnoty 30 % koncentrace ligninu.

4.4 Zkoušky tvrdosti

Zkoušky tvrdosti na univerzálním tvrdoměru Nemesis 9000 byly provedeny na vzorcích z močovinoformaldehydové pryskyřice s různým obsahem ligninu. Vzorky byly měřeny po 48 hodinách od přípravy na deskách o tloušťce 4 mm.

4.4.1 Zkouška tvrdosti vtiskem kuličky – tvrdost podle Brinella

Na obrázku 27 je zobrazen graf závislosti tvrdosti dle Brinella při použití zatížení 31,25 kgf.

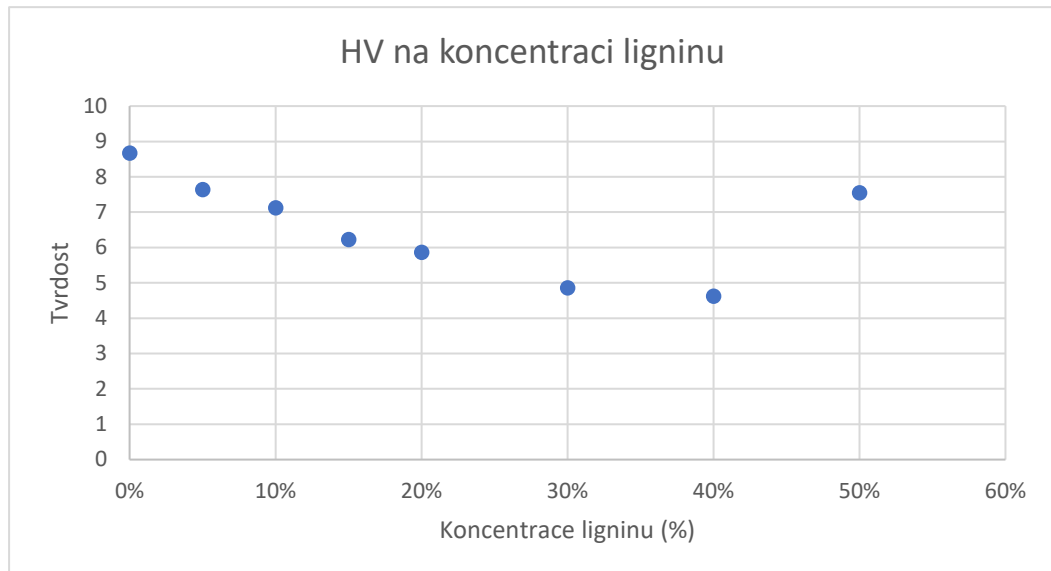


Obrázek 27 Graf tvrdosti dle Brinella na koncentraci

Ze získaných dat vyplývá pokles tvrdosti již při nahrazení 10 % močovinoformaldehydové pryskyřice ligninem, a to zhruba o 20 %. Při následujících koncentracích dochází k poklesu, který je však nižší. Při koncentraci 50 % je nárůst tvrdosti pravděpodobně způsoben špatnou homogenizací směsi UF s ligninem (pouze míchání nikoliv dispergace), a tedy měření v místě čisté pryskyřice.

4.4.2 Zkouška tvrdosti vtiskem hranolu – tvrdost podle Vickerse

Obrázek 28 ukazuje závislost tvrdosti dle Vickerse v závislosti na koncentraci ligninu v UF pryskyřici.

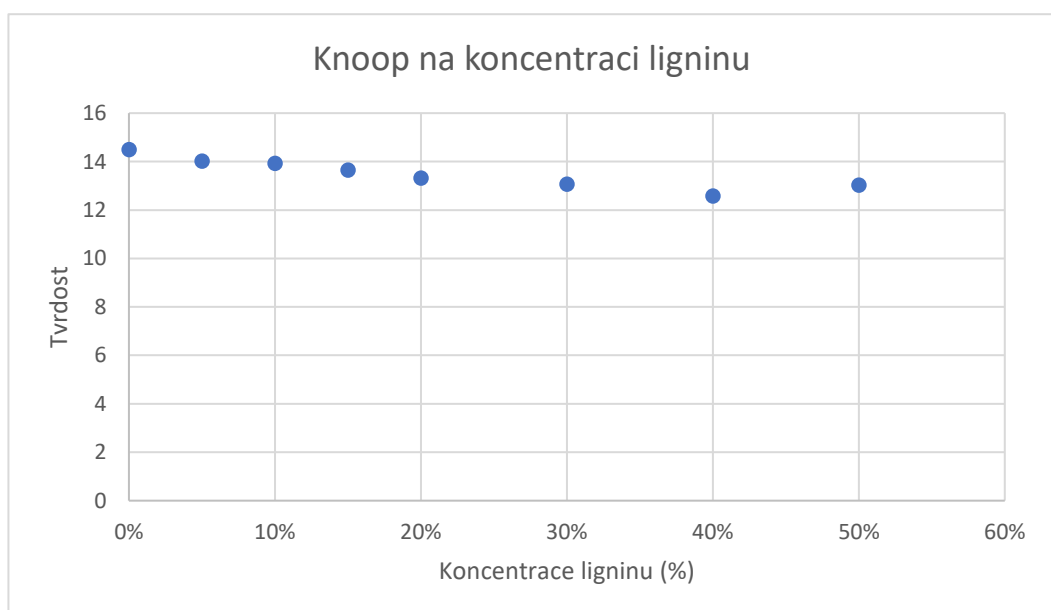


Obrázek 28 Graf tvrdosti dle Vickerse na koncentraci

Při této metodě je pokles tvrdosti téměř lineární až do koncentrace 40 % kdy dochází téměř k narovnání závislosti. Jako u předchozí metody je i zde nárůst tvrdosti při koncentraci 50 % způsoben nedostatečnou homogenizací směsi, a tudíž měřením téměř čisté UF pryskyřice.

4.4.3 Zkouška tvrdosti vtiskem hranolu – tvrdost dle Knoop

Následující graf (obrázek 29) zobrazuje závislost tvrdosti dle Knoop na koncentraci ligninu v močovinoformaldehydové pryskyřici.

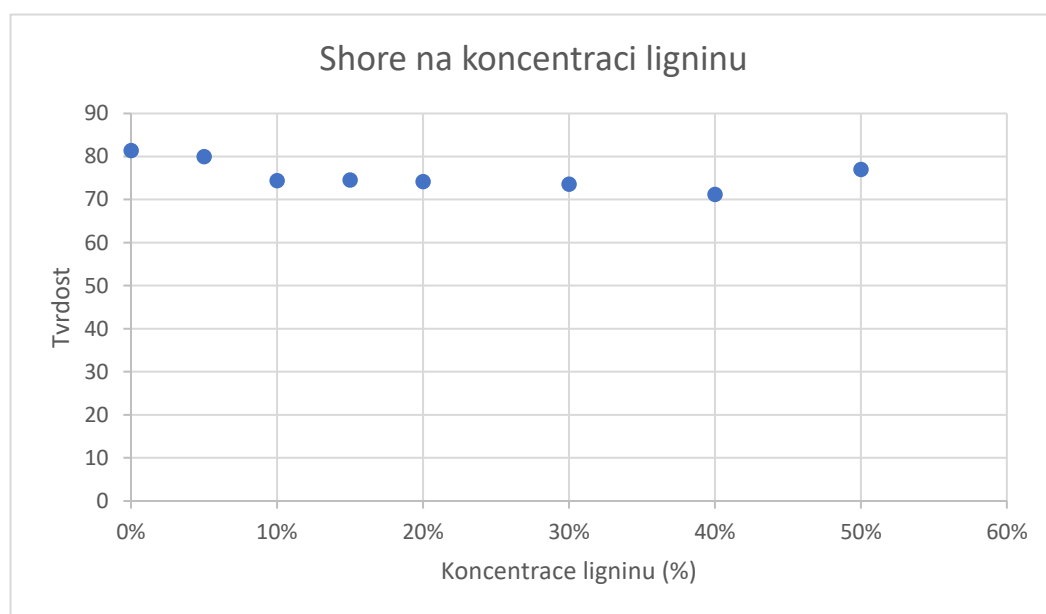


Obrázek 29 Graf tvrdosti dle Knoop na koncentraci ligninu

Při této metodě je však závislost téměř konstantní a možný pokles lze vnímat jen jako chybu měření.

4.5 Zkouška tvrdosti vtiskem hrotu – tvrdost dle Shore

Zkouška tvrdosti dle Shore v závislosti na koncentraci ligninu v UF pryskyřici je na obrázku 30.



Obrázek 30 Graf tvrdosti dle Shore na koncentraci

Obdobně jako při měření tvrdosti dle Knoop je i zde závislost tvrdosti dle Shore na koncentraci ligninu téměř konstantní. Dojde jen k nepatrnému snížení tvrdosti, které může být způsobeno chybou měření.

4.6 Zkouška v ohybu

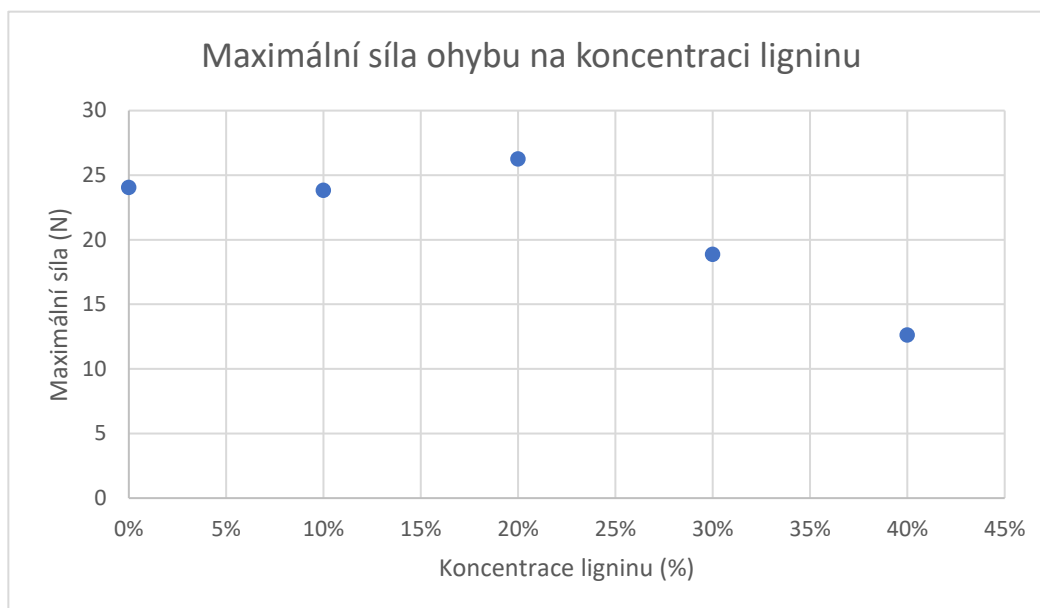
Měření zkoušky v ohybu bylo provedeno na tělesech o rozměrech 80 x 10 x 4 mm na vzorcích z močovinoformaldehydové pryskyřice s různým obsahem ligninu. Vzorky byly měřeny po 48 hodinách od vylití do formy.

Tabulka 5 zobrazuje mez pevnosti v ohybu při změně koncentrace ligninu.

Tabulka 5 Mez pevnosti v ohybu UF pryskyřice

Koncentrace ligninu v UF (%)	0	10	20	30	40
Mez pevnosti (MPa)	17,26	15,94	17,94	16,70	10,13

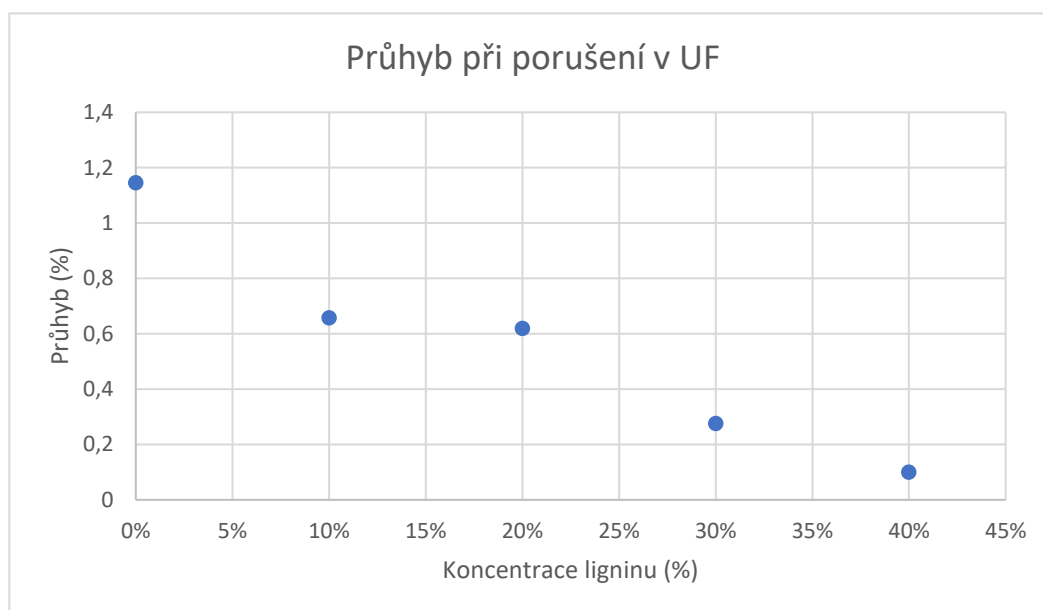
Na obrázku 31 je zobrazen graf maximální síly ohybu (N) v závislosti na koncentraci ligninu v močovinoformaldehydové pryskyřici.



Obrázek 31 Graf závislosti maximální síly ohybu na koncentraci ligninu u UF pryskyřice

Z grafu maximální síly ohybu na koncentraci ligninu vyplývá, že snížení nastává při koncentraci 30 % ligninu, a to zhruba o 30 % a tento pokles dále pokračuje. Počátek závislosti je téměř konstantní okolo 25 N, odchylky jsou způsobeny chybou měření. Obdobná závislost je viditelná v tabulce 5.

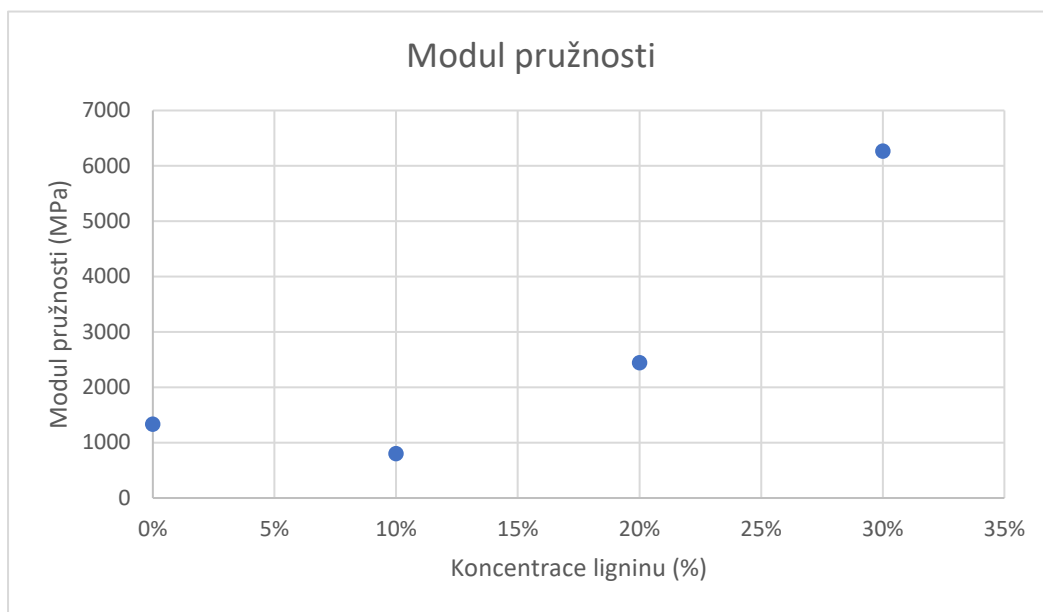
Následující graf na obrázku 32 zobrazuje závislost průhybu (%) při porušení na koncentraci ligninu v UF pryskyřici.



Obrázek 32 Graf závislosti průhybu při porušení v závislosti na koncentraci ligninu v UF pryskyřici

Jak z grafu vyplývá průhyb při porušení vzorku u UF pryskyřice s přidavkem ligninu klesne o zhruba polovinu. Stejný pokles je vidět mezi koncentracemi 20 % a 30 %. Snížení dokonce o 60 % je vidět mezi koncentracemi 30 % a 40 %.

Modul pružnosti v ohybu (MPa) v závislosti na koncentraci ligninu v močovinoformaldehydové pryskyřici je na následujícím grafu (obrázek 33).



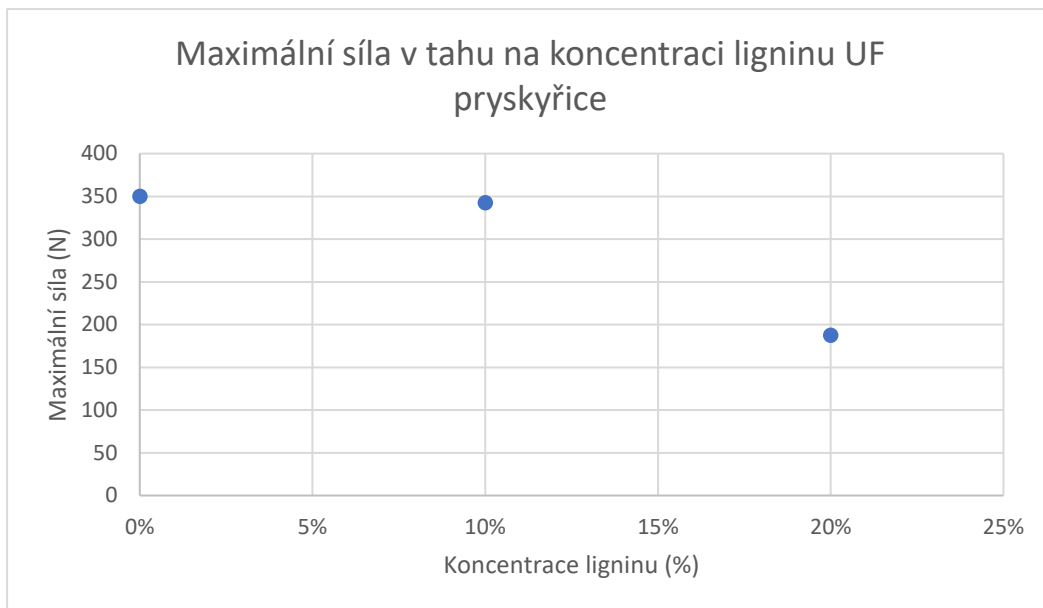
Obrázek 33 Graf závislosti modulu pružnosti na koncentraci ligninu v UF pryskyřici

Modul pružnosti je jedinou veličinou, která se oproti ostatním, se zvyšující koncentrací ligninu, zvyšuje. Nejprve však dojde k mírnějšímu snížení při koncentraci 10 % a až poté k nárůstu. Nárůst při 30 % ligninu oproti čisté UF je dokonce o 80 %.

4.7 Zkouška v tahu

Zkoušku v tahu lze použít jen pro tělesa do koncentrace 20 %, neboť jak je zmíněno v kapitole 4.3. při vyšších koncentracích jsou vzorky příliš křehké a lámou se již při uchycení, proto jsou v následujících grafech uvedeny jen tři hodnoty. Vzorky o rozměrech 150 x 10 x 4 mm byly měřeny po 48 hodinách od vylití do formy.

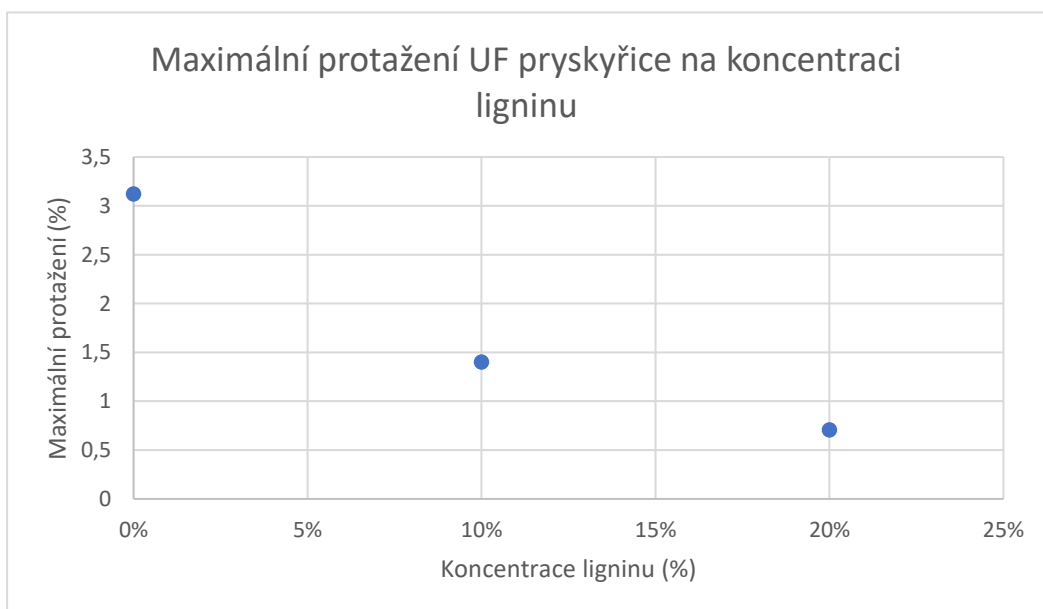
Následující graf (obrázek 34) popisuje závislost maximální síly v tahu (N) v závislosti na koncentraci ligninu v močovinoformaldehydové pryskyřici



Obrázek 34 Graf závislosti maximální síly v tahu na koncentraci ligninu v UF pryskyřici

Z grafu vyplývá pokles až při koncentraci ligninu 20 %, kdy dojde ke snížení zhruba o polovinu původních hodnot. Přidání 10 % ligninu tedy neovlivní maximální sílu v tahu u močovinoformaldehydové pryskyřice.

Graf maximálního protažení (%) v závislosti na koncentraci ligninu u močovinoformaldehydové pryskyřice je uveden na obrázku 35.



Obrázek 35 Graf závislosti maximálního protažení UF pryskyřice na koncentraci ligninu

Z grafu je vidět téměř lineární snížení maximálního protažení v závislosti na koncentraci u močovinoformaldehydové pryskyřice. To odpovídá zvýšení křehkosti přidáním ligninu do močovinoformaldehydové pryskyřice.

Následující tabulka (6) zobrazuje mez pevnosti UF v tahu v závislosti na obsahu ligninu.

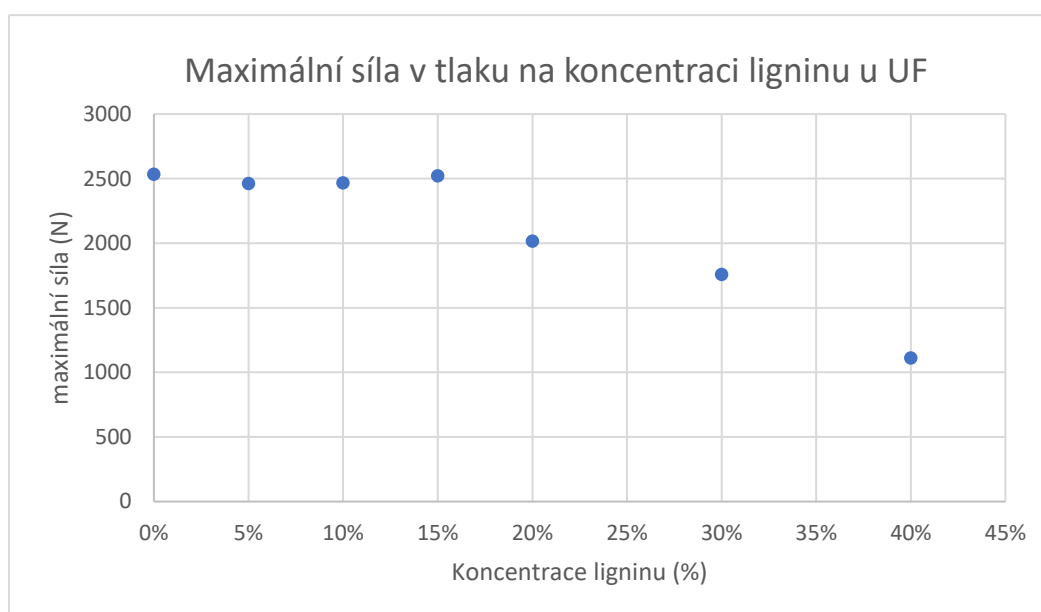
Tabulka 6 Mez pevnosti v tahu UF pryskyřice

Koncentrace ligninu v UF (%)	0	10	20
Mez pevnosti (MPa)	8,94	8,90	6,85

Hodnoty z tabulky 6 ukazují podobnou závislost jako je vidět na obrázku 34.

4.8 Zkouška v tlaku

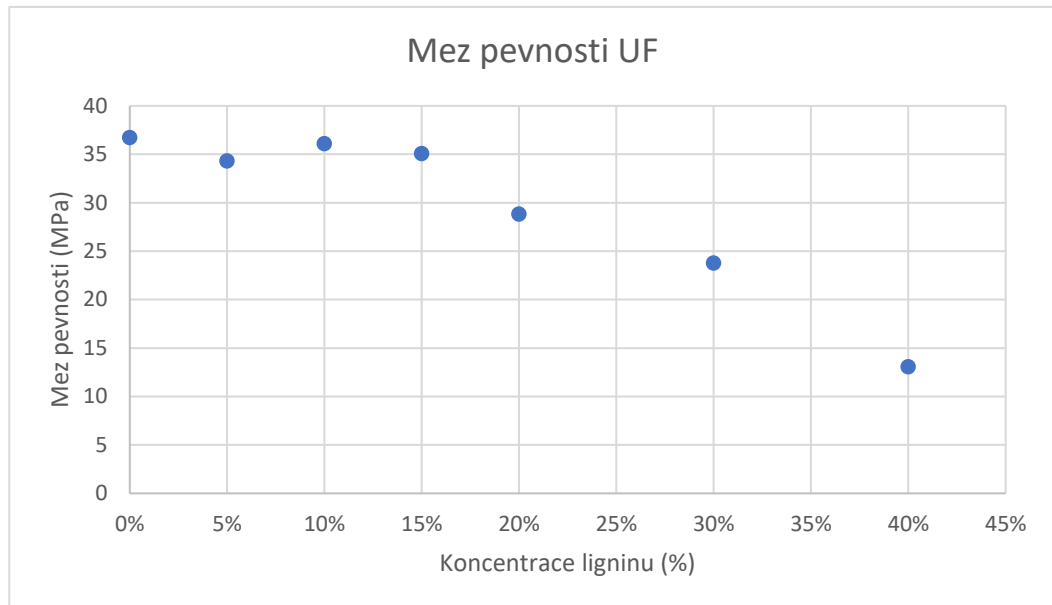
Následující graf (obrázek 36) vyjadřuje závislost maximální síly v tlaku (N) na koncentraci ligninu.



Obrázek 36 Graf závislosti maximální síly v tlaku v závislosti na koncentraci ligninu v UF pryskyřici

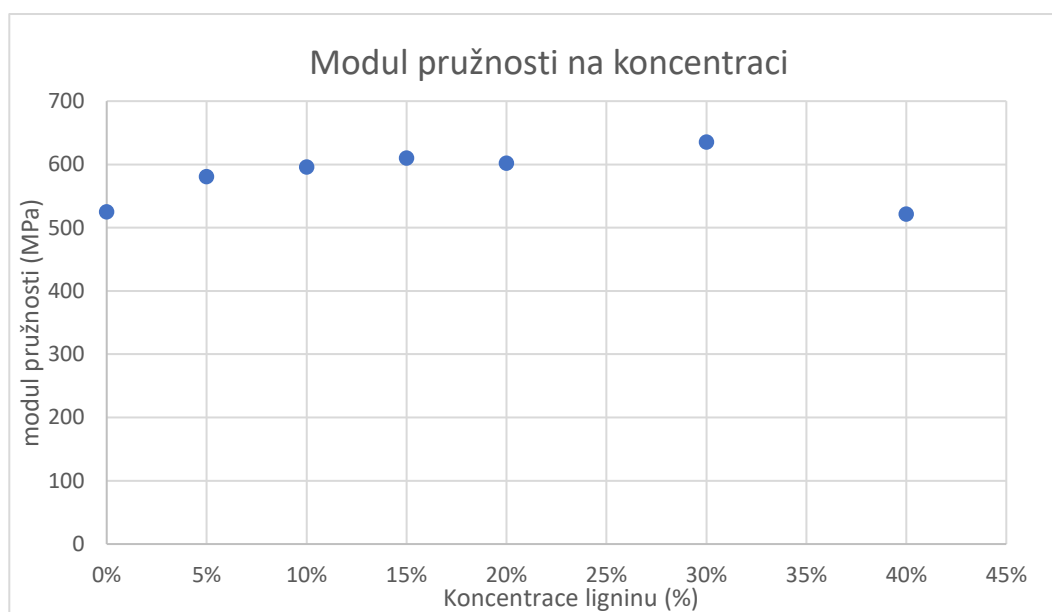
Z grafu vyplývá, že do koncentrace 15 % ligninu není maximální síla v ohybu ovlivněna změnou koncentrace ligninu, drobné nuance jsou způsobeny chybou měření nebo chybou při přípravě vzorků. Pokles o zhruba třetinu nastává až při koncentraci 20 % a dále je klesající závislost téměř lineární.

Mez pevnosti v tlaku (MPa) je uvedena v grafu na obrázku 37 a modul pružnosti v tlaku (MPa) na obrázku 38.



Obrázek 37 Graf závislosti meze pevnosti na koncentraci ligninu v tlaku

Z grafu závislosti meze pevnosti na koncentraci ligninu v UF pryskyřici je vidět téměř lineární klesající závislost, do obsahu 20 % ligninu, kdy odchylky mohou být způsobeny chybou měření, či špatnou přípravou vzorků.

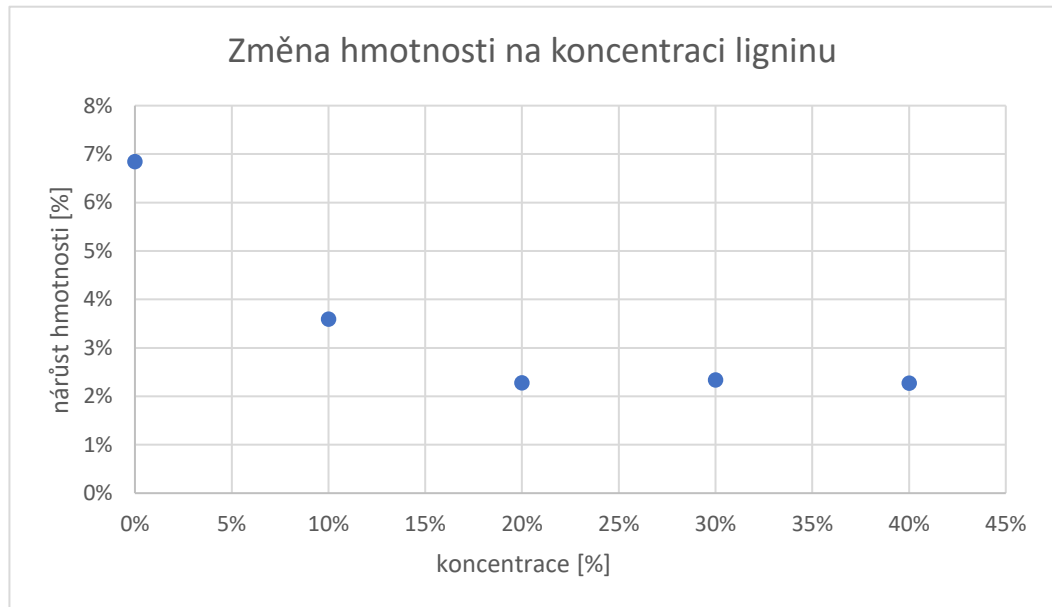


Obrázek 38 Graf závislosti modulu pružnosti v tlaku v závislosti na koncentraci ligninu v UF pryskyřici

Závislost modulu pružnosti na koncentraci je téměř lineární, jak je vidět na grafu. Kromě počáteční hodnoty, kdy pryskyřice neobsahovala žádný lignin. U koncentrace 40 % mohlo dojít k mírnému snížení vlivem poruch vzorku.

4.9 Stanovení nasákavosti ve vodě

Měření nasákavosti ve vodě bylo provedeno na vzorcích z močovinoformaldehydové pryskyřice o rozměrech 50 x 10 x 4 mm. Obrázek 39 zobrazuje graf změny hmotnosti (%) na koncentraci ligninu.



Obrázek 39 Graf změny hmotnosti při nasákavosti ve vodě na koncentraci ligninu u UF

Jak je z grafu patrné již při přidavku 10 % ligninu, dochází ke snížení nárůstu hmotnosti o zhruba 60 %. Množství ligninu větší než 20 % se projeví na změnu hmotnosti jen minimálně. Přidáním ligninu lze tedy dosáhnout nižší nasákavosti vzorků s UF pryskyřicí, a tudíž ke zlepšení této vlastnosti. To je způsobeno vyšší nasákavostí močovinoformaldehydové pryskyřice oproti ligninu.

4.10 Zkouška smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích

Tyto zkoušky jsou rozděleny dle typu pryskyřice a typu adherendů. Každá zkouška byla provedena sedmkrát. V následujících kapitolách jsou uvedeny hodnoty maximální síly(N), maximální napětí (MPa) a protažení při přetržení (%). Dále je zde uvedeno, o jaký typ porušení se jedná. Z hlediska využití daných pryskyřic se jedná o stěžejní zkoušku, neboť použité pojivo při výrobě dřevotřískových desek v obvyklých koncentracích 7-15 %, plní funkci lepidla dřevěných třísek.

4.10.1 Zkouška smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích u UF

Všechny vzorky byly měřeny po 48 hodinách od slepení adherendů. U každého typu adherendu a pryskyřice bylo změřeno sedm vzorků. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7 Výsledky měření adherendů UF pryskyřice

UF	Dřevo (překližka)			Sololit nelakovaná strana			Sololit lakovaná strana		
	Obsah ligninu	Max. síla (N)	Max. napětí (MPa)	Protažení (%)	Max. síla (N)	Max. napětí (MPa)	Protažení (%)	Max. síla (N)	Max. napětí (MPa)
0 %	1162,11	2,19	0,49	867,21	1,31	2,72	683,31	0,96	2,52
5 %	701,56	1,10	2,19	612,59	0,93	2,35	462,70	0,71	2,30
10 %	603,42	1,02	0,65	687,91	1,06	1,89	252,81	0,37	2,13
15 %	501,27	0,85	2,02	616,42	0,99	2,30	403,84	0,61	2,15
20 %	656,84	1,10	1,97	613,64	1,15	2,37	446,74	0,60	2,50
30 %	555,98	0,88	0,43	594,32	0,91	2,52	407,77	0,66	2,20
40 %	554,12	1,01	1,28	544,09	0,95	2,40	315,78	0,53	2,12
50 %	229,09	0,52	2,15	212,45	0,04	0,17	-	-	-

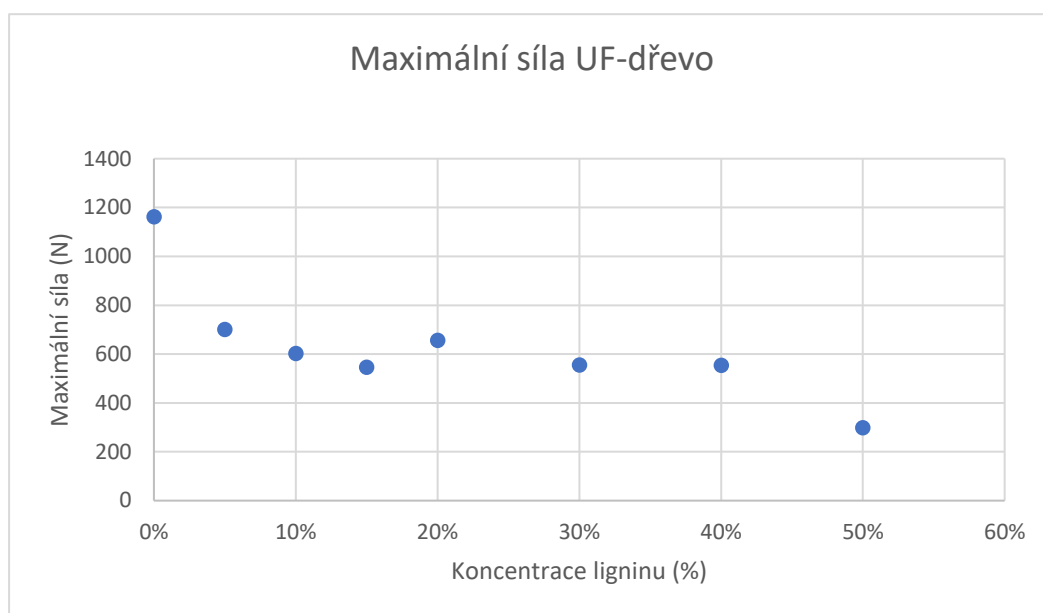
Pro koncentraci 50 % ligninu, nebylo možno vzhledem k nízké adhezi na lakovanou stranu sololitu provést měření.

V následující tabulce (8) je uveden typ porušení vzorku u adherendů spojených močovinoformaldehydovou pryskyřicí. Kdy může dojít ke koheznímu porušení adherendu (KA), koheznímu porušení pryskyřice (KP), adheznímu porušení mezi pryskyřicí a adherendem (AP) a u sololitové lakované strany i k adheznímu porušení mezi lakem a sololitem (AL).

Tabulka 8 Typ porušení adherendů lepených UF pryskyřicí.

UF (obsah ligninu)	Dřevo (překližka)	Sololit nelakovaná strana	Sololit lakovaná strana
0 %	KA	KA	KA
5 %	KP	KA	KA
10 %	KP	KA	AL
15 %	KP	KA	AL
20 %	KP	KA	AL
30 %	KP	KA	AL
40 %	AP	KA	AP
50 %	AP	AP	-

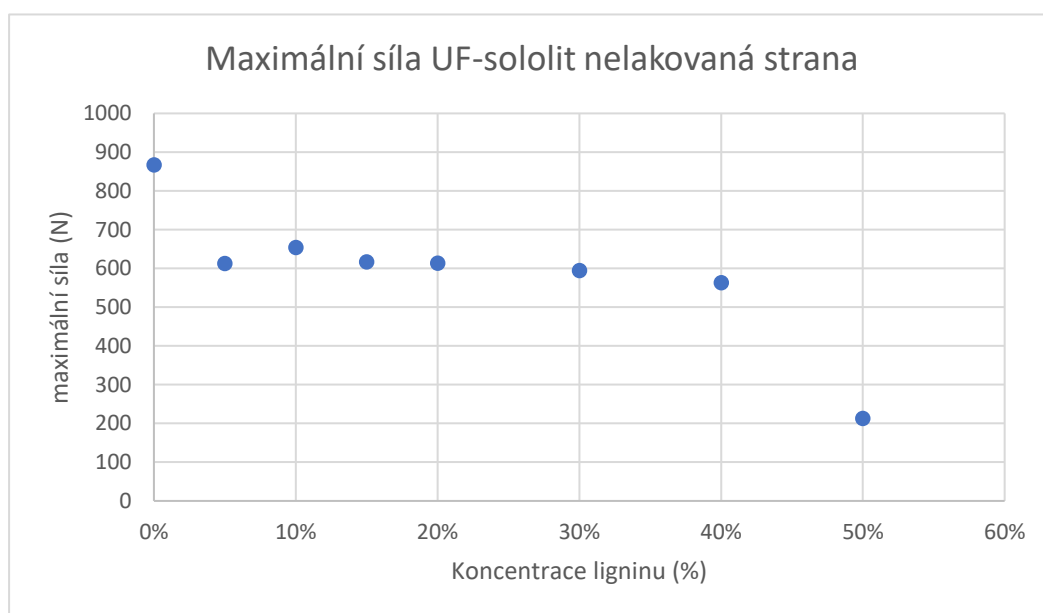
V následujícím grafu (obrázek 40) je závislost maximální síly (N) ve smyku u UF na dřevu.



Obrázek 40 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu UF-dřevu

Z grafu je patrný pokles maximální síly již při přidání 5 % ligninu, a to téměř o polovinu. Následující hodnoty však oscilují kolem hodnoty 600 N a další pokles nastává až při koncentraci 50 %, to může být způsobeno nedostatečnou homogenizací ligninu s močovinoformaldehydovou pryskyřicí.

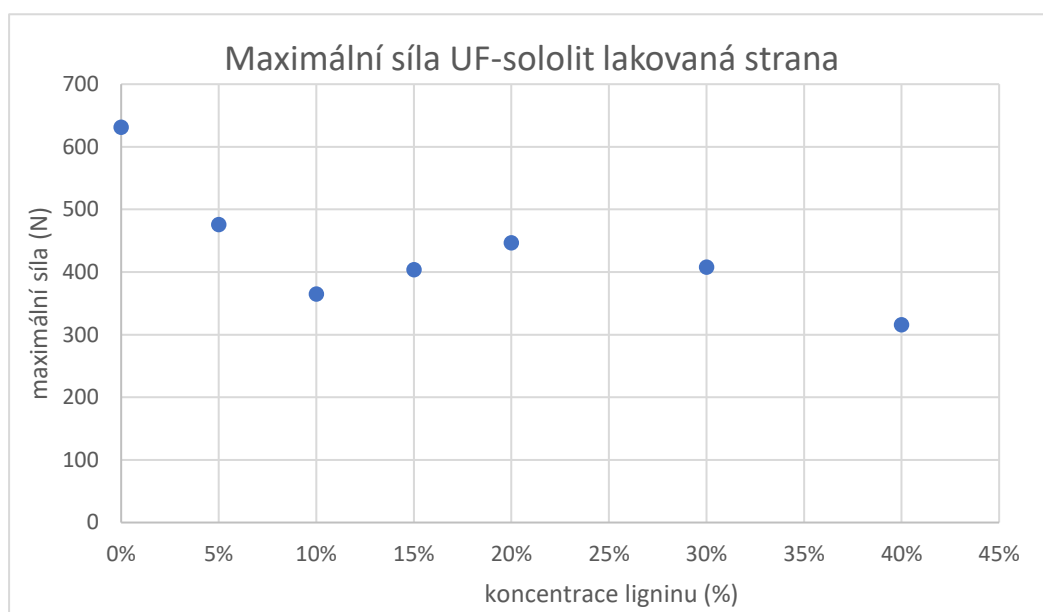
Následující graf (obrázek 41) zobrazuje závislost maximální síly (N) ve smyku u UF na sololitu ne nelakované straně



Obrázek 41 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu UF-sololit nelakovaná strana

Z grafu vyplývá, pokles po přidání ligninu zhruba o 30 %. Tento pokles může být způsoben tím, že čistá močovinoformaldehydová pryskyřice se zabudovává do struktury sololitu, avšak přidavkem ligninu (zvýšení viskozity) se tato schopnost ztrácí. Následující zvýšení koncentrace nemá téměř žádný vliv na výslednou maximální sílu a drobné nuance jsou způsobeny chybou měření. Při koncentraci 50 % již dojde k adheznímu porušení vlivem nedostatečné homogenizace směsi vzhledem k příliš vysoké viskozitě vzniklé směsi.

Graf závislosti maximální síly (N) ve smyku UF na sololitu na lakované straně na koncentraci ligninu ukazuje obrázek 42.



Obrázek 42 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu UF-sololit lakovaná strana

Z grafu je patrný určitý pokles, který je způsobený tím, že při koncentraci 0 % a 5 % ligninu došlo ke koheznímu porušení vzorků, tudíž je maximální síla větší. Snížení mezi těmito koncentracemi je zhruba o čtvrtinu, to může být způsobeno vniknutím čisté močovinoformaldehydové pryskyřice i přes lak a její částečné zabudování. Následující zvýšení koncentrace téměř neovlivní maximální sílu a drobné výchylky jsou způsobeny chybou měření. Pro koncentraci 40 % však došlo ke ztrátě adheze mezi pryskyřicí a lakem sololitu, a tudíž k poklesu maximální síly.

Pro všechny typy adherendů platí, že jejich vztah mezi maximálním napětím a maximální silou je téměř podobný a výsledné grafy jsou téměř identické.

U protažení v tahu u močovinoformaldehydové pryskyřice v lepených spojích (tabulka 7) na dřevěných adherendech jsou výsledné hodnoty zcela náhodné a není mezi nimi žádný vztah. Při použití sololitových adherentů se však hodnoty téměř nemění se zvyšujícím se množstvím

ligninu v močovinoformaldehydové pryskyřici. Lze tedy konstatovat že protažení v tahu u močovinoformaldehydové pryskyřice na sololitových adherelech není na obsahu ligninu závislé a je konstantní.

4.10.2 Zkouška smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích u PF

U fenolformaldehydové pryskyřice nelze použít větší koncentrace ligninu než 10 % a to z důvodu příliš vysoké viskozity a nemožnosti dispergace. Při větším přídávku ligninu již nemá vzniklá směs dostatečnou adhezi na žádný z dostupných adherendů. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 9. Vzhledem ke špatné adhezi nebylo možno použít lakovanou stranu sololitu.

Tabulka 9 Výsledky měření adherendů PF pryskyřice

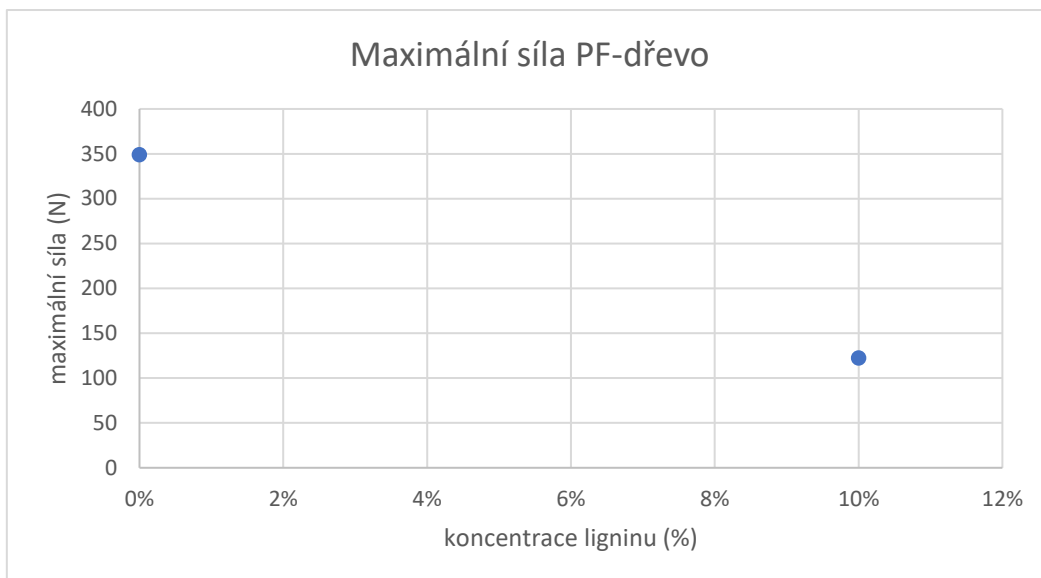
PF	Dřevo (překližka)			Sololit nelakovaná strana		
	Max. síla (N)	Max. napětí (MPa)	Protažení (%)	Max. síla (N)	Max. napětí (MPa)	Protažení (%)
0 %	349,32	0,62	0,51	486,12	0,79	0,63
10 %	122,43	0,26	0,24	293,58	0,49	0,49

V následující tabulce 10 je uvedeno o jaký typ porušení se u daných adherendů a koncentrací jedná. Konkrétně mohlo dojít ke koheznímu porušení adherendu (KA), koheznímu porušení pryskyřice (KP), adheznímu porušení mezi pryskyřicí a adherendem (AP)

Tabulka 10 Typ porušení adherendů lepených PF pryskyřicí

PF (obsah ligninu)	Dřevo (překližka)	Sololit nelakovaná strana
0 %	KA	KA
10 %	AP	AP

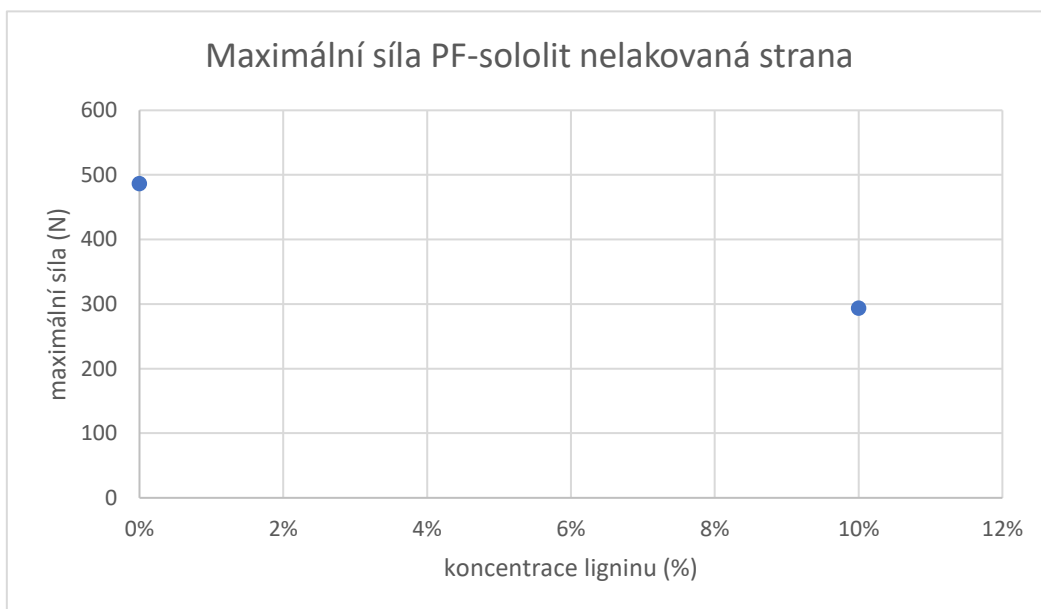
Následující graf (obrázek 43) zobrazuje závislost maximální síly (N) na koncentraci ligninu u fenolformaldehydové pryskyřice při provedení smykové zkoušky smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů, konkrétně při použití dřevěného adherendu.



Obrázek 43 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu PF-dřevo

Z grafu vyplývá, že po přidání ligninu do fenolformaldehydové pryskyřice dochází k poklesu o více než 60 %. Tento pokles je pozorovatelný i na typu porušení, kdy po přidání ligninu nemá pryskyřice takovou adhezi ke dřevu jako pryskyřice bez ligninu.

Graf závislosti maximální síly (N) na koncentraci ligninu u PF pryskyřice při smykové zkoušce v tahu je zobrazen na obrázku 44.



Obrázek 44 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu PF-sololit nelakovaná strana

Jak je z grafu patrné, tak i při použití sololitového adherendu je pokles po přidání ligninu okolo 60 %. Taktéž je tento efekt vidět na typu porušení adherendu a stejně jako u použití dřevěných adherendů dojde i zde po přidání ligninu ke snížení adheze k sololitu na nelakované straně.

Z tabulky 9 vyplývá rapidní pokles, zhruba o polovinu i u dalších změřených veličin. To je způsobeno sníženou adhezí k adherendům. Jedinou výjimkou je protažení při použití sololitové nelakované strany, kdy dojde k poklesu zhruba jen o čtvrtinu, to je způsobeno velmi nízkou hodnotou této veličiny.

4.10.3 Zkouška smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích u EP

Pro epoxidovou pryskyřici byly použity koncentrace ligninu do 40 %. Pro vyšší koncentrace již není možná dispergace pro příliš vysokou viskozitu. Vzniklé lepené spoje byly po nanesení a uplynutí 24 hodin ještě dotvrzeny 4 hodiny při 80 C. V tabulce 11 jsou uvedeny výsledky proběhlých měření.

Tabulka 11 Výsledky měření adherendů EP pryskyřice

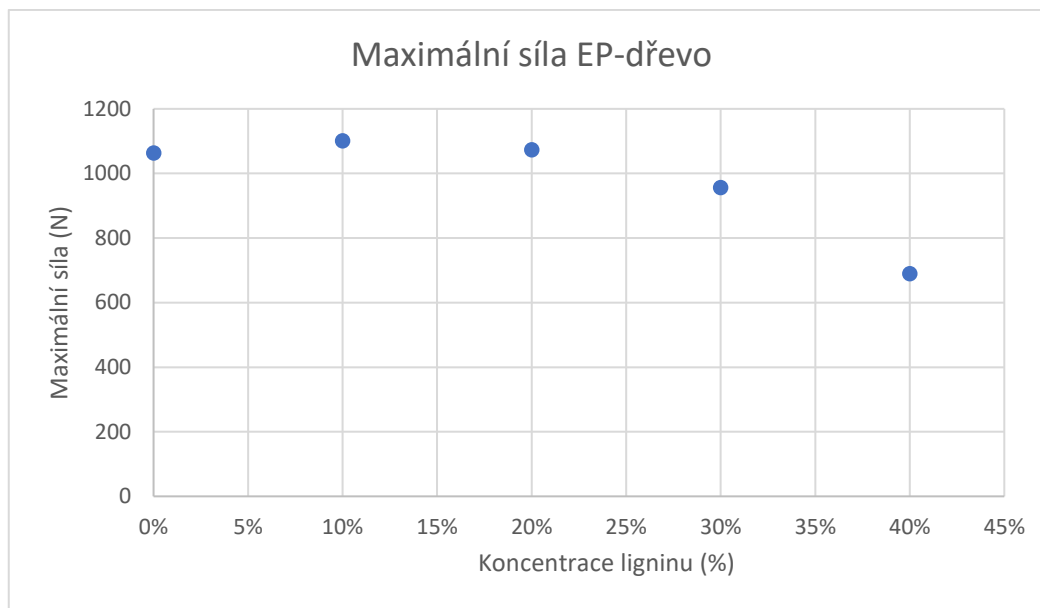
EP	Dřevo (překližka)			Sololit nelakovaná strana			Sololit lakovaná strana		
	Obsah ligninu	Max. síla (N)	Max. napětí (MPa)	Protažení (%)	Max. síla (N)	Max. napětí (MPa)	Protažení (%)	Max. síla (N)	Max. napětí (MPa)
0 %	1064,00	1,77	2,14	828,05	1,15	2,65	605,78	0,89	2,52
10 %	1101,71	1,92	2,29	742,52	1,37	2,37	574,57	0,84	2,24
20 %	1074,07	1,93	0,64	734,53	1,27	2,21	599,55	0,84	2,38
30 %	956,82	1,57	0,53	740,44	1,17	0,60	603,04	0,85	2,29
40 %	690,05	1,13	0,39	735,56	1,34	0,61	560,65	0,86	2,16

V tabulce 12 je uvedeno, o jaký typ porušení se v daném případě měření jednalo. Konkrétně mohlo dojít ke koheznímu porušení adherendu (KA), koheznímu porušení pryskyřice (KP), adheznímu porušení mezi pryskyřicí a adherendem (AP) a u sololitové lakované strany i k adheznímu porušení mezi lakem a sololitem (AL).

Tabulka 12 Typ porušení adherendů lepených EP pryskyřicí

EP (obsah ligninu)	Dřevo (překližka)	Sololit nelakovaná strana	Sololit lakovaná strana
0 %	KA	KA	AL
10 %	KA	KA	AL
20 %	KA	KP	AL
30 %	KP	KP	AL
40 %	KP	KP	-

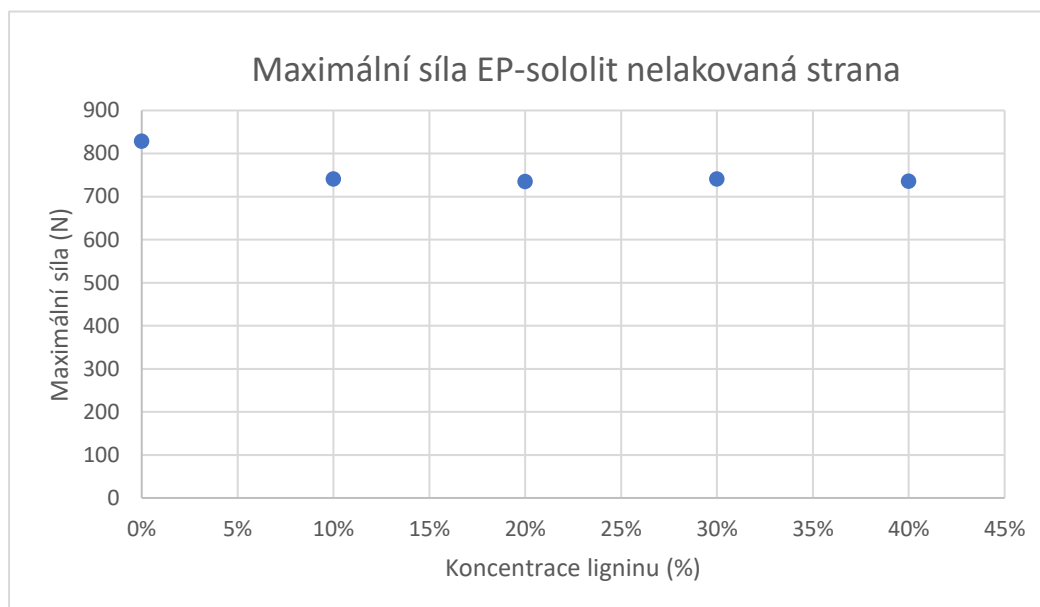
Graf maximální síly (N) ve smyku na dřevěných adherelech lepených epoxidovou pryskyřicí je na obrázku 45.



Obrázek 45 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu EP-dřevo

Z grafu vyplývá, že přidání ligninu do epoxidové pryskyřice se na maximální síle při zkoušce smykové pevnosti na dřevěných adherelech projeví až při koncentraci 40 %, kdy dojde ke snížení o více než čtvrtinu. Drobné odchylky jsou způsobeny chybou měření.

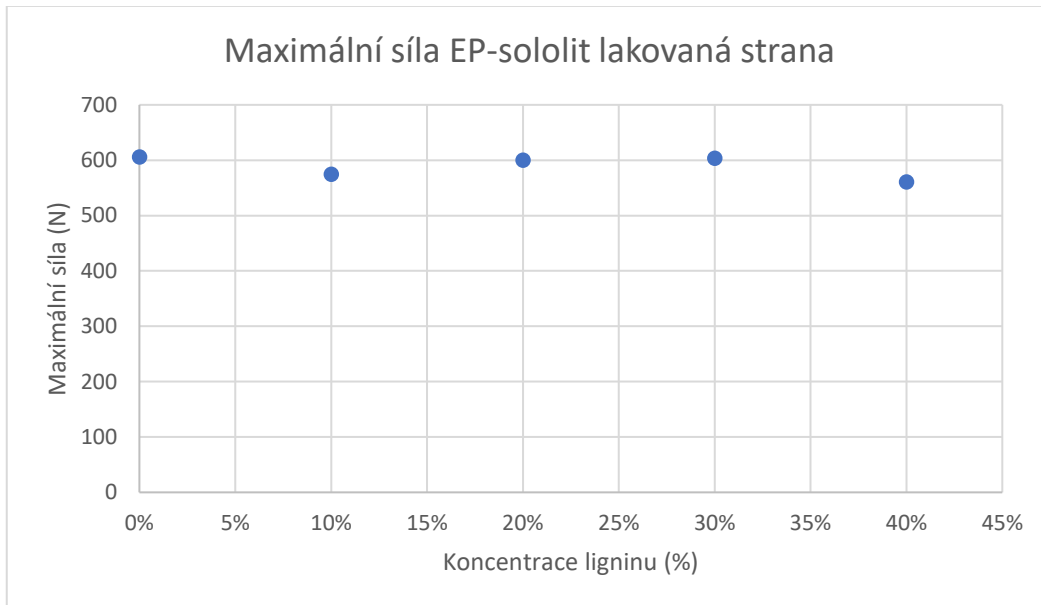
Z měření maximální síly (N) při smykové zkoušce při použití adherendů sololitu nelakovanou stranou lze získat následující graf (obrázek 46).



Obrázek 46 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu EP-sololit nelakovaná strana

Ze získaných dat vyplývá, že maximální síla ve smyku na sololitovém adherendu na nelakované straně je s přibývajícím množstvím ligninu konstantní okolo 750 N, a to i při koncentraci ligninu 40 %. Odchylky lze považovat za chybu měření.

Následující graf (obrázek 47) popisuje závislost maximální síly (N) při smykové zkoušce při použití adherendů sololitu lakovanou na koncentraci ligninu.



Obrázek 47 Graf závislosti maximální síly ve smyku v závislosti na koncentraci ligninu EP-sololit lakovaná strana

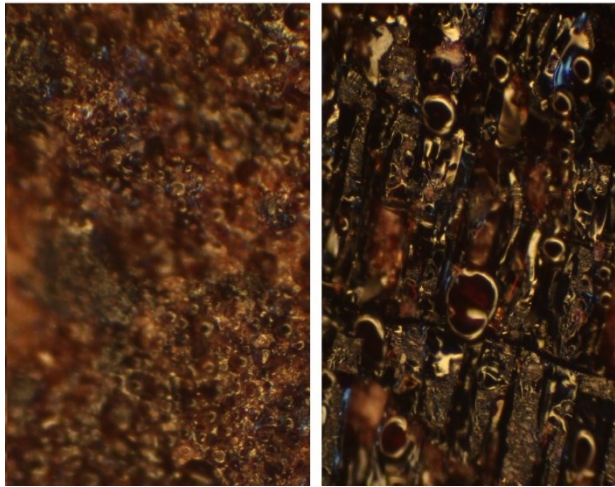
Z grafu je patrné, že při použití lakované strany je závislost konstantní a pohybuje se okolo 600 N. Oproti straně nelakované však dojde k poklesu maximální síly, a to zhruba o pětinu.

Z hodnot v tabulce 11 je patrné, že není téměř žádná závislost maximálního napětí na koncentraci ligninu, stejně jako u hodnot pro maximální sílu. Drobné nuance jsou způsobeny chybou měření.

U hodnot prodloužení jsou patrné skokové poklesy u dřevěných adherendů při koncentraci 20 % ligninu a u sololitových adherendů použitých nelakovanou stranou při koncentraci 30 %. Při použití sololitových adherendů lakovanou stranou je protažení téměř konstantní při všech koncentracích.

4.11 Porovnání vzorků na optickém mikroskopu

Z obrázku 48 získaného z optického mikroskopu vyplývá nutnost dispergace směsi.



Obrázek 48 Porovnání směsi s dispergací i bez dispergace

Obrázek nalevo je bez dispergace, zde je vidět nerovnoměrná distribuce částí a vzniku jejich shluku. Na obrázku vpravo je vidět lepší distribuce částic a vznik rovnoměrné vrstvy pryskyřice s ligninem.

Výrobě dřevotřískových desek byl provedena při teplotě 140 °C. Na obrázku 49 je znázorněna změna ligninu právě po zahřátí samotného ligninu. Lignin při laboratorní teplotě je na obrázku vlevo a lignin po zahřátí je vpravo.



Obrázek 49 Porovnání ligninu po zahřátí

Jak je z obrázků patrné dojde při zahřátí k rozrušení větších shluků ligninu, a tedy k lepší distribuci ligninu.

4.12 Termomechanická analýza

Výsledné teploty skelného přechodu zjištěné metodou TMA u UF s různým obsahem ligninu jsou uvedeny v tabulce 13.

Tabulka 13 Teplota skelného přechodu UF s koncentrací ligninu

Koncentrace ligninu v UF (%)	T _g (°C)
0	81,7
5	81,3
10	81,2
15	79,5
20	76,0
30	73,5
40	71,9
50	67,8

Ze získaných dat vyplývá, že při přidání ligninu do močovinoformaldehydové pryskyřice, dojde k postupnému snižování teploty skelného přechodu, přidání 50 % ligninu způsobí snížení tg o cca 14 °C.

4.13 Celkové porovnání použitých pryskyřic

Vzhledem k použití daných pryskyřic je nejdůležitějším aspektem jejich vlastností zkouška smykové pevnosti v tahu tuhých adherendů na lepených spojích. Z této zkoušky při použití dřevěných adherendů vykazuje nejlepší výsledky epoxidová pryskyřice, kdy nedochází k poklesu maximální síly ve smyku ani po přidání ligninu a dosahuje téměř ve všech koncentracích podobných výsledků jako čistá močovinoformaldehydová pryskyřice. U UF pryskyřice dochází pak po přidání ligninu k výraznému snížení maximální síly ve smyku. Nejhorší z tohoto srovnání vychází fenolformaldehydová pryskyřice, která i bez přídavku ligninu nedosahuje ani polovičních hodnot oproti předchozím dvěma pryskyřicím. Při použití sololitových adherendů nelakovanou stranou nejsou horší vlastnosti PF pryskyřice tolik výrazné, avšak opět dosahuje nejnižších hodnot, o něco lépe vychází UP pryskyřice a nejlépe opět vychází EP pryskyřice. Na lakovanou stranu sololitu nelze fenolformaldehydovou pryskyřici využít. U EP pryskyřice dosahují hodnoty maximální síly ve smyku hodnot okolo 600 N, zatímco hodnoty pro UF pryskyřici se pohybují okolo 400 N. Z epoxidové pryskyřice však nelze připravit desku vhodnou pro měření ostatních vlastností uvedených v kapitolách 3.5-3.11, kvůli tvořícím se bublinám uvnitř desky. Fenolformaldehydovou pryskyřici lze

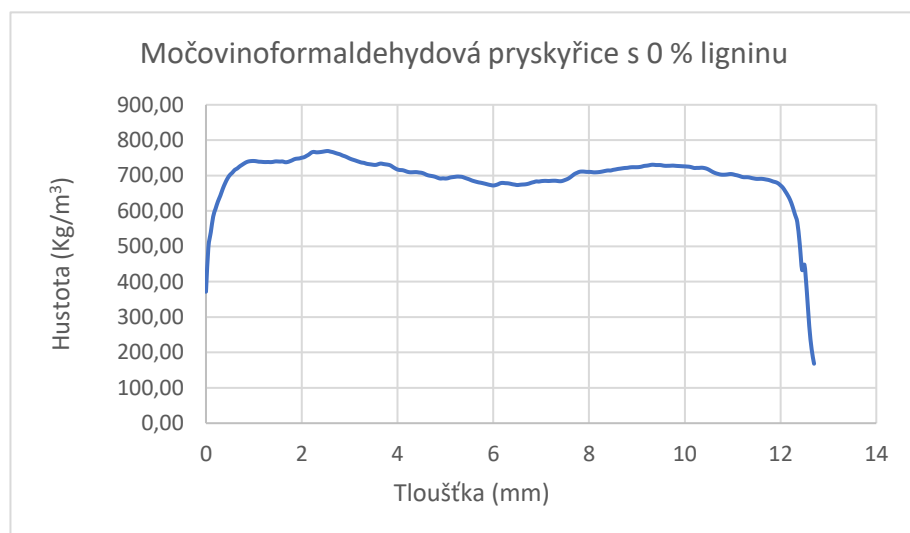
hodnotit nejhůře i s ohledem na nejhorší zpracovatelnost a nemožnost dispergace, kvůli zvýšené viskozitě již po přidání 10 % ligninu. Hlavním cílem byla modifikace UF pryskyřice, proto v další části práce při výrobě dřevotřískových desek byla použita hlavně UF modifikovaná ligninem v koncentraci 0-40 %. Navíc pro porovnání byly připraveny desky s FF pryskyřicí.

4.14 Fyzikálně mechanické vlastnosti DTD

Měření na vyrobených dřevotřískových deskách byla provedena spoluprací na České zemědělské univerzitě v Praze. Jednalo se o stanovení hustotního profilu, pevnosti v tahu kolmo k rovině desky, zkoušku v ohybu a zkoušku bobtnání.

4.14.1 Stanovení vertikálního hustotního profilu dřevotřískové desky

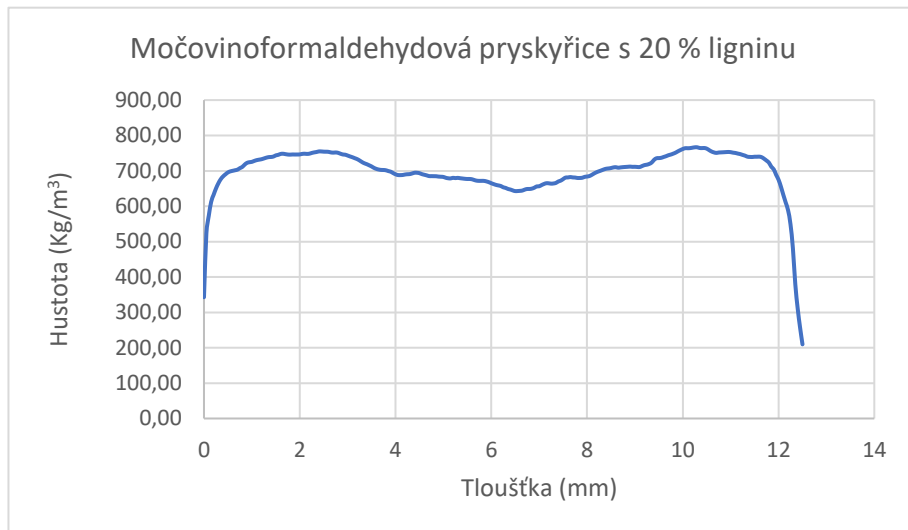
Na grafech (obrázek 50-54) je zaznamenán hustotní profil močovinoformaldehydové pryskyřice vzhledem k množství ligninu.



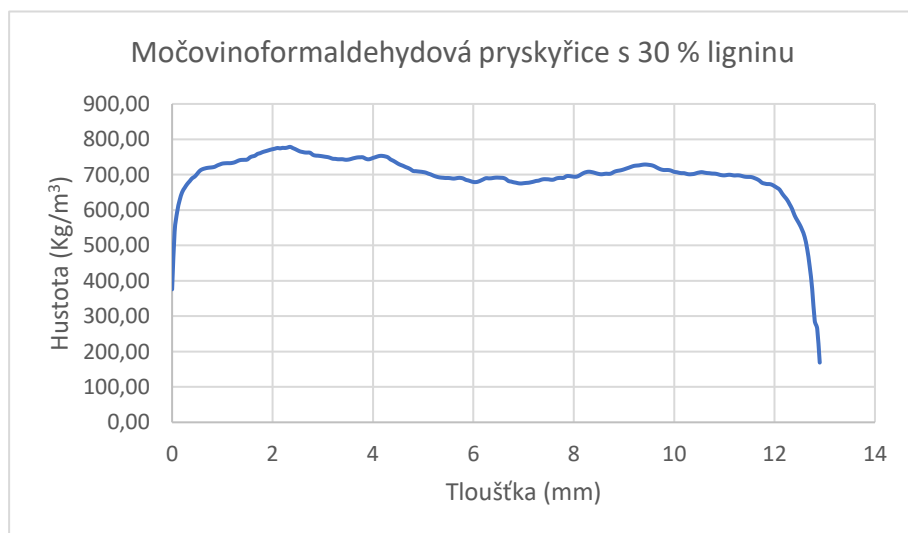
Obrázek 50 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s UF pryskyřicí s 0 % ligninu



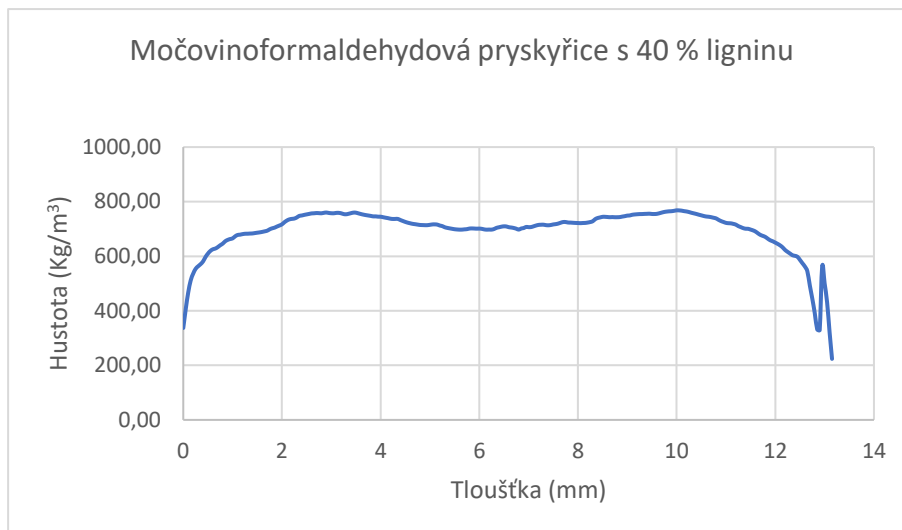
Obrázek 51 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s UF pryskyřicí s 10 % ligninu



Obrázek 52 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s UF pryskyřicí s 20 % ligninu



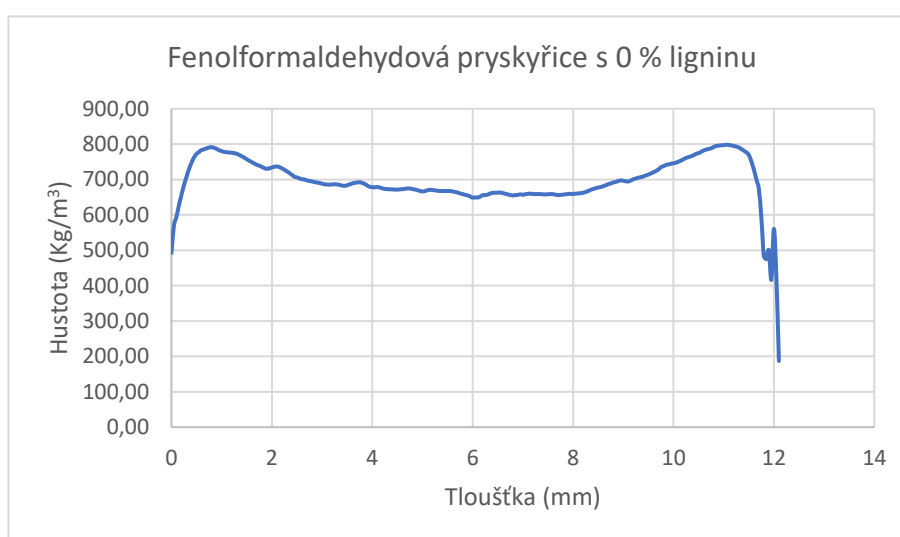
Obrázek 53 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s UF pryskyřicí s 30 % ligninu



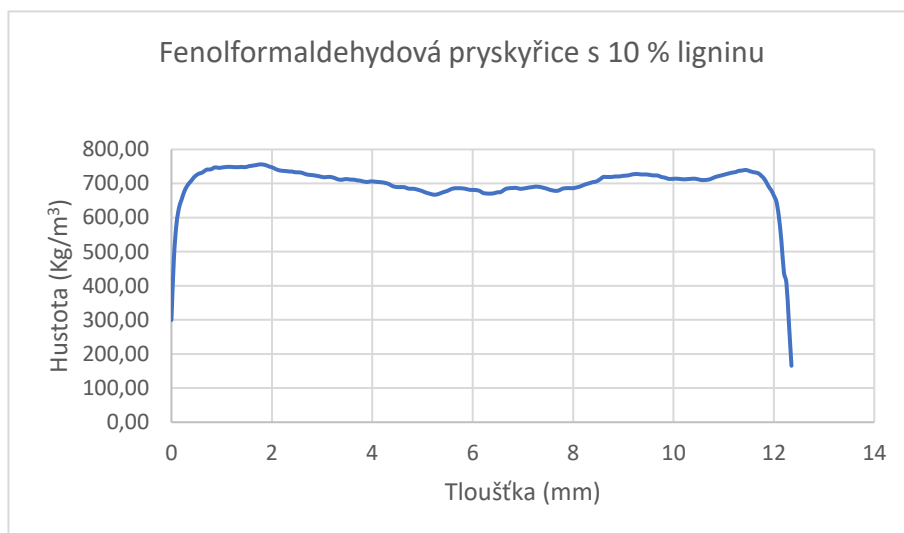
Obrázek 54 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s UF pryskyřicí s 40 % ligninu

Z výsledných grafů vyplývá nižší hustota na krajích desky (povrchové vrstvy), to může být způsobeno nižší soudržností pryskyřice a třísek na povrchu. Pouze u močovinoformaldehydové pryskyřice s 40 % ligninu je vidět drobná odchylka u jedné strany, která může být způsobena nedokonalostí vzorku. Kromě povrchových vrstev je u všech testovaných vzorků v celé jejich tloušťce podobná hustota v rozmezí 650-750 kg/m³, kdy prostředku vzorku odpovídá vždy minimální hodnota hustoty. Jednotlivé vzorky nezávisle na obsahu ligninu mají velmi podobné hustotní profily s podobnými hodnotami hustoty.

Měření hustotního profilu desek s fenolformaldehydovou pryskyřicí je na obrázcích 55 a 56.



Obrázek 55 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s PF pryskyřicí s 0 % ligninu

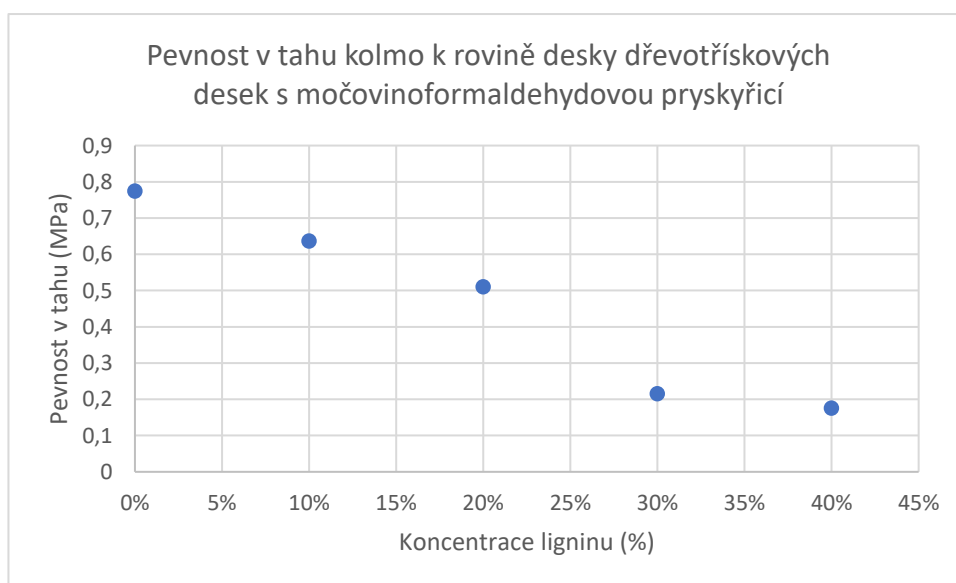


Obrázek 56 Graf hustotního profilu dřevotřískové desky s PF pryskyřicí s 10 % ligninu

Jak je patrné, hustotní profil desek z fenolformaldehydové pryskyřice, je podobný jako u dřevotřískových desek z močovinoformaldehydové pryskyřice (podobné závislosti v celé tloušťce vzorku, podobné hodnoty hustoty, minimum odpovídající prostředku vzorku). Při použití čisté fenolformaldehydové pryskyřice, je vidět odchylka na jednom okraji desky, to může být způsobeno nedokonalostí vzorku.

4.14.2 Pevnost v tahu kolmo k rovině desky

Následující graf na obrázku 57. ukazuje závislost pevnosti v tahu (MPa) v závislosti na množství obsaženého ligninu. Měření bylo provedeno pouze na deskách z UF pryskyřice, pro měření desek z PF pryskyřice nebylo připraveno dostatečné množství vzorků.

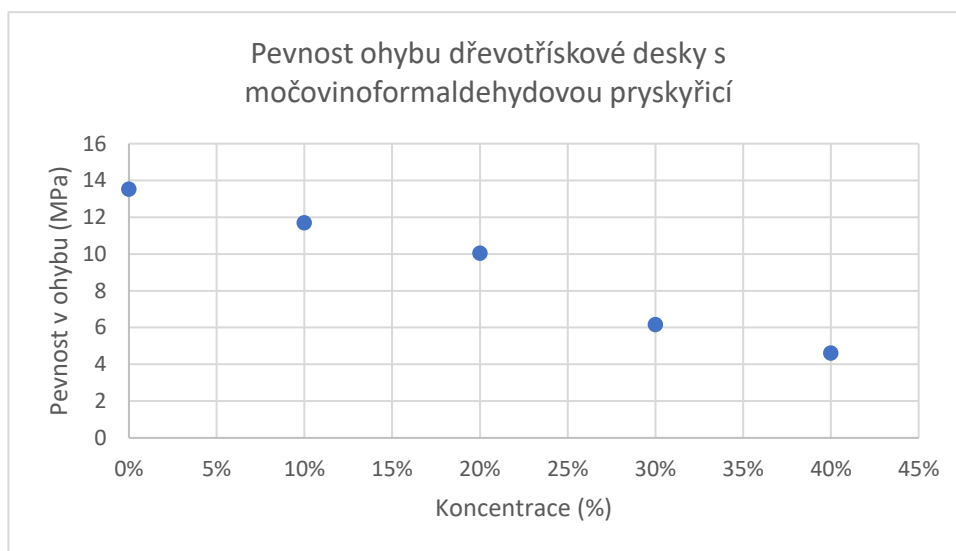


Obrázek 57 Graf pevnosti v tahu kolmo k rovině desky s UF

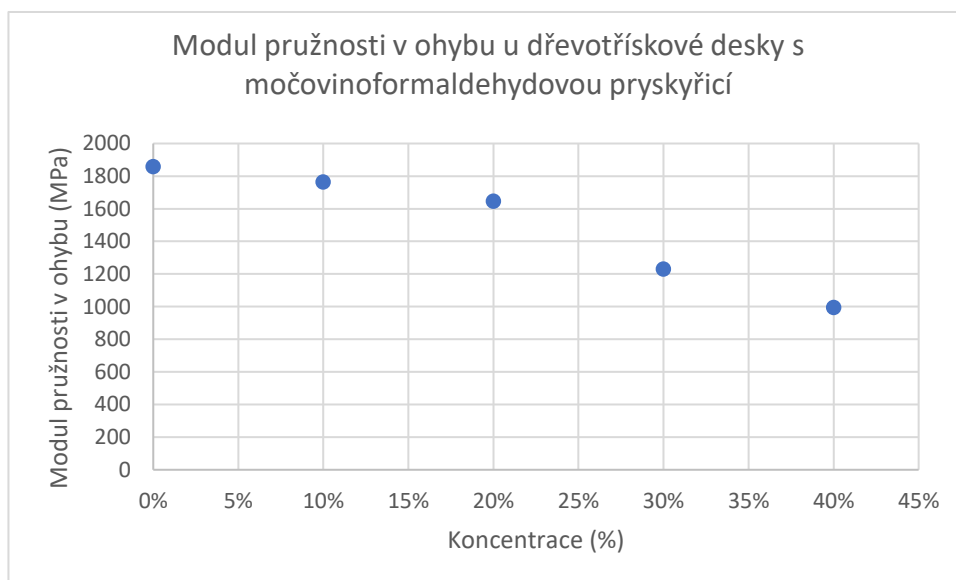
Z grafu vyplývá výrazný pokles do koncentrace 30 % ligninu, následně při 40 % ligninu není již pokles pevnosti v tahu tak výrazný. U obsahu 10 % ligninu činí pokles cca 10 %.

4.14.3 Zkouška v ohybu dřevotřískových desek

Grafy na obrázcích 58-59 ukazují pevnost v ohybu (MPa) a modul pružnosti v ohybu (MPa) u dřevotřískových desek s UF pryskyřicí v závislosti na množství ligninu.



Obrázek 58 Graf pevnosti v ohybu u UF



Obrázek 59 Graf modulu pružnosti v ohybu u UF

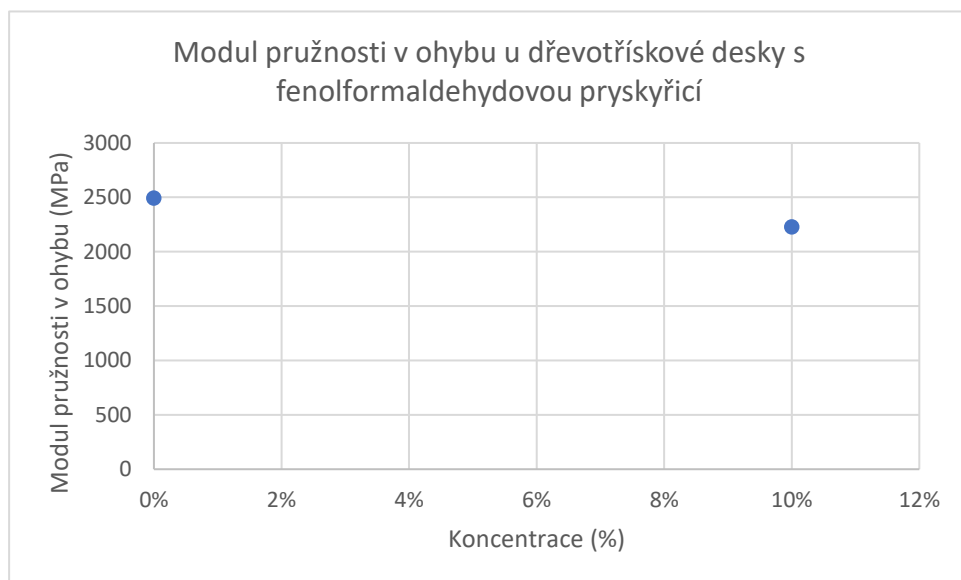
Největší snížení je patrné v obou případech mezi koncentracemi 20 a 30 %, kdy dojde ke snížení zhruba o čtvrtinu. Předchozí hodnoty vykazují relativně mírné snížení.

Následující grafy (obrázky 60-61) zobrazují pevnost v ohybu (MPa) a modul pružnosti v ohybu (MPa) u dřevotřískových desek s fenolformaldehydovou pryskyřicí v závislosti na množství přidaného ligninu.



Obrázek 60 Graf pevnosti v ohybu u PF

U pevnosti v ohybu, je vidět snížení u desek s 10 % ligninu zhruba o 30 % oproti deskám s čistou fenolformaldehydovou pryskyřicí.

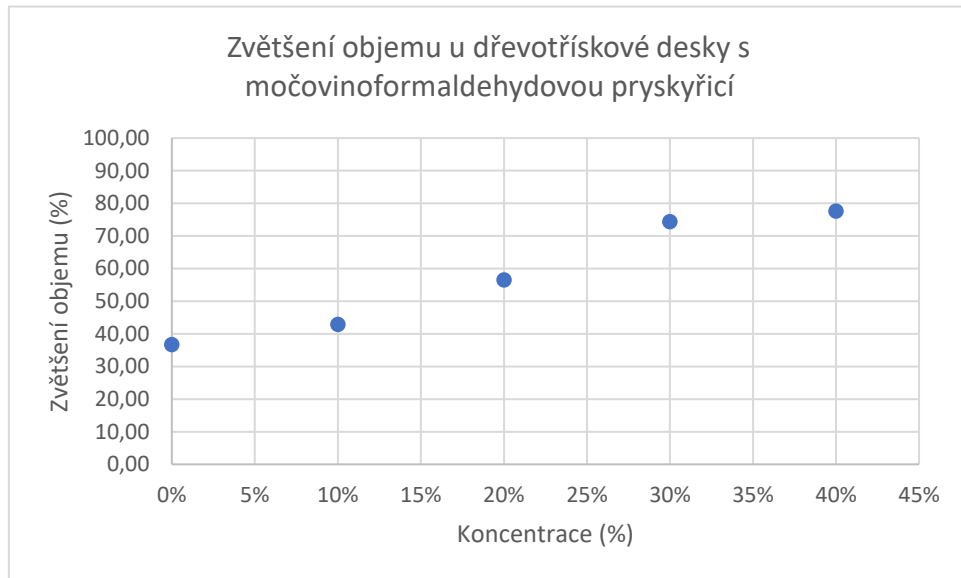


Obrázek 61 Graf modulu pružnosti v ohybu u PF

I když byly změřeny pouze dvě hodnoty, je u nich vidět určité snížení, které je oproti pevnosti v ohybu mnohem menší (cca 10 %).

4.14.4 Zkouška bobtnání dřevotřískových desek

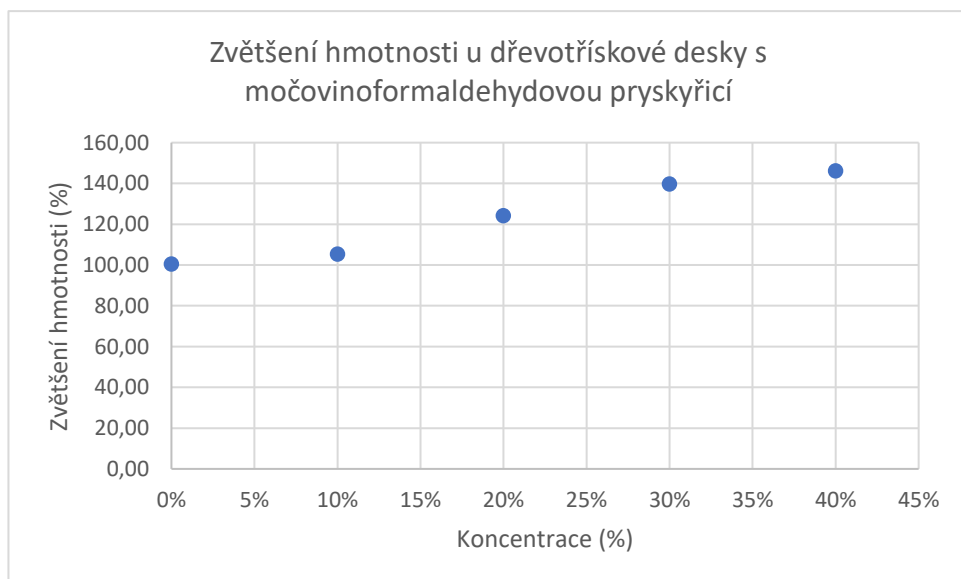
Graf na obrázku 62 ukazuje závislost zvětšení objemu (%) dřevotřískové desky s močovinoformaldehydovou pryskyřicí v závislosti na množství ligninu.



Obrázek 62 Graf zvětšení objemu u dřevotřískové desky s UF pryskyřicí

Z grafu je patrný zvyšující se nárůst hmotnosti do koncentrace 30 %, kdy dojde k nárůstu zhruba o dvojnásobnou hodnotu oproti čisté močovinoformaldehydové pryskyřici. Od koncentrace 40 % dojde téměř k linearizaci dané závislosti.

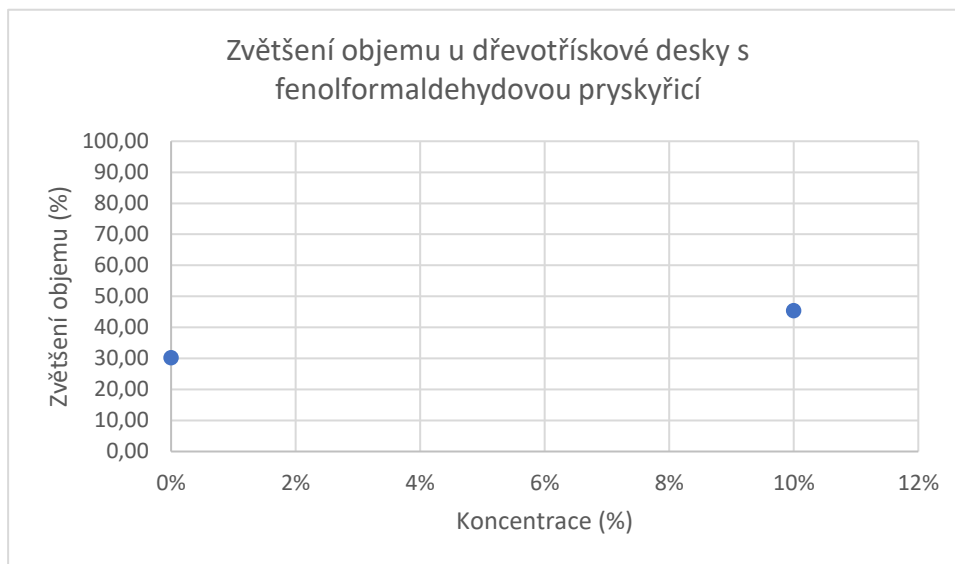
Další měřenou závislostí je nárůst hmotnosti (%) v závislosti na koncentraci ligninu u dřevotřískových desek s močovinoformaldehydovou pryskyřicí (obrázek 63).



Obrázek 63 Graf zvětšení hmotnosti u dřevotřískové desky s PF pryskyřicí

Jak vyplývá z tohoto grafu největší nárůst hmotnosti je při koncentracích mezi 10 % a 30 %. Naopak nárůst mezi deskou s čistou močovinoformaldehydovou pryskyřicí a deskou s 10 % ligninu je velmi nízký.

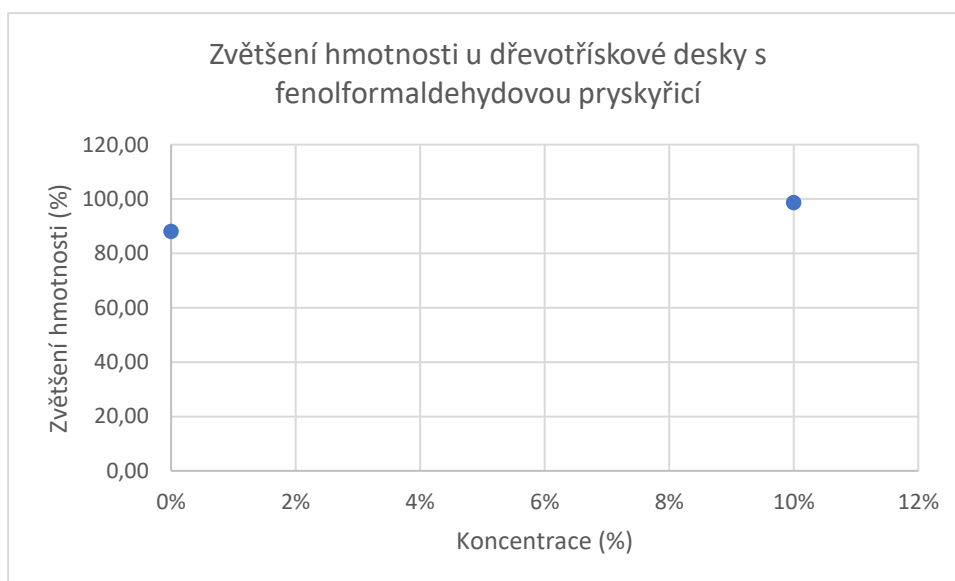
Výsledky zkoušky bobtnání dřevotřískových desek s fenolformaldehydovou pryskyřicí jsou na obrázku 64, kde je vidět závislost zvětšení objemu (%) na koncentraci ligninu.



Obrázek 64 Graf zvětšení objemu u dřevotřískové desky s PF pryskyřicí

Jak je vidět, zde dochází k nárůstu zvětšení objemu se zvyšujícím se množstvím ligninu o zhruba polovinu nárůstu objemu.

Na obrázku 65 je vidět graf zvětšení hmotnosti (%) dřevotřískových desek s PF pryskyřicí.



Obrázek 65 Graf zvětšení hmotnosti u dřevotřískové desky s PF pryskyřicí

V tomto případě je vidět také určitý nárůst zvětšení hmotnosti u desky s fenolformaldehydovou pryskyřicí s 10 % ligninu oproti desce s čistou fenolformaldehydovou pryskyřicí. Nárůst zde však není tak razantní jako v případě měření přírůstkem objemu (cca 10 %).

4.14.5 Celkové porovnání vlastností dřevotřískových desek

Pokud porovnáme dřevotřískové desky s močovinoformaldehydovou a fenolformaldehydovou pryskyřicí z hlediska hustotního profilu, jsou výsledné desky velmi podobné. Z pohledu zkoušky ohybu, má deska s čistou fenolformaldehydovou pryskyřicí větší pevnost než s čistou močovinoformaldehydovou pryskyřicí. Při porovnání hodnot u 10 % ligninu obou pryskyřic, nejsou výsledky příliš odlišné. U modulu pružnosti v ohybu bylo však u desek s fenolformaldehydovou pryskyřicí s 10 % ligninu dosaženo větších hodnot než u čisté močovinoformaldehydové pryskyřice. Přírůstek objemu při bobtnání měli obě pryskyřice s přibývajícím obsahem ligninu téměř shodný. U nárůstu hmotnosti je vidět menší nárůst u dřevotřískových desek s fenolformaldehydovou pryskyřicí oproti deskám s močovinoformaldehydovou pryskyřicí. U desek s čistou močovinoformaldehydovou pryskyřicí došlo dokonce k vyššímu nárůstu, než u desek s fenolformaldehydovou pryskyřicí s 10 % ligninu. Z hlediska zvětšení objemu dosahují obě pryskyřice téměř shodných výsledků. Ani u jedné se však nejedná o pozitivní výsledek. U čisté močovinoformaldehydové pryskyřice došlo naopak k poklesu nasákavosti s rostoucím obsahem ligninu, což je možné vysvětlit dle našeho názoru tím, že při použití ligninu vznikají nedokonale spojená místa pryskyřice se dřevem a voda tedy těmito místy může vnikat ke dřevu, u kterého je savost mnohem vyšší než u močovinoformaldehydové pryskyřice. Vzhledem k absenci dat z měření pevnosti v tahu kolmo k rovině desky s fenolformaldehydovou pryskyřicí, nelze tyto dvě pryskyřice porovnat.

5 Závěr

Z naměřených dat vyplývá, snížení vlastností dřevěných lepených spojů již při použití 10 % ligninu s močovinoformaldehydovou pryskyřicí. K dalšímu poklesu však dojde až při koncentraci 40 %, proto lze považovat hodnoty mezi 10 a 30 % za konstantní, což umožňuje nahradit větší množství pryskyřice. Vzhledem k použití daného výzkumu, jakožto pojivo dřevotřískových desek, je toto zjištění stěžejní pro část měřenou na Univerzitě v Pardubicích. Samotné pryskyřice dosahují lepších vlastností než modifikované, avšak jsou méně ekologické. Při porovnání s normou ČSN EN 312:2004 pro aglomerované materiály vyplývá, že při zařazení vzniklé dřevotřískové desky na použití v suchém prostředí, kdy hodnota pevnosti v ohybu musí být vzhledem k tloušťce desky minimálně 12,5 MPa a hodnota rozlupčivosti musí být minimálně 0,28 MPa vyhovuje z hlediska pevnosti v ohybu pouze čistá močovinoformaldehydová pryskyřice, s přídatkem 10 % ligninu již těsně nevyhovuje. Avšak z hlediska zkoušky pevnosti v tahu kolmo k rovině desky vyhovují desky do 20 % ligninu z tohoto hlediska vyhovují desky i při zařazení do kategorie pro vnitřní použití, kdy hodnota rolupčivosti musí být minimálně 0,4 MPa. Naopak u desek s fenolformaldehydovou pryskyřicí vyhovují z hlediska pevnosti v ohybu jak čistá fenolformaldehydová pryskyřice, tak i s 10 % ligninu. Desky s FF vyhovují i při zařazení desek do kategorie pro použití ve vlhkém prostředí, kdy hodnota modulu pružnosti v ohybu musí být minimálně 2050 MPa. Vzhledem k nedostatku vzorků nemohla být u fenolformaldehydové pryskyřice provedena zkouška pevnosti v tahu kolmo k rovině desky, proto ji nelze s danou normou porovnat. Lignin byl v našem případě použit jen jako plnivo a nebyl nijak modifikován a sloužil jen jako ekologická náhrada části pojiva. Další možností je modifikace ligninu zabudováním ligninu přímo do struktury daného pojiva, což je v literatuře dobře popsáno u fenolformaldehydové pryskyřice, avšak modifikace či syntézy pro močovinoformaldehydovou pryskyřici nejsou zatím tak detailně popsány a ověřeny, což by mohl být námět na případné pokračování výzkumu, aby došlo při modifikaci ligninem ke zlepšení měřených vlastností u dřevotřískových desek srovnatelných s používanými standardy. U samotné močovinoformaldehydové pryskyřice s ligninem bez přidání dřevěných třísek nejsou výsledky tak špatné jako u výsledných dřevotřískových desek, především při zkoušce v ohybu u UF s ligninem je dosaženo velmi dobrých výsledků. Proto lze usuzovat že daný vývoj má do budoucna smysl a bude vhodné se jím do budoucna zabývat a vyřešit problematiku zabudování ligninu přímo do struktury pojiva. Díky tomu by mohl být do budoucna snížen ekologický dopad výroby a zpracování dřevotřískových desek.

6 Zdroje

- [1] J.MLEZIVA, J.ŠŇUPÁREK. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [2] J.C.Salamone, *Polymeric Materials Encyclopedia, Twelve Volume set*. CRC Press, 1996. ISBN 9780367811686
- [3] *International Journal of Adhesion and Adhesives*. Oxford: Elsevier Ltd. ISSN 0143-7496.(28.2.2023)
- [4] <https://particleboardrepair.com/cz/drevotriska/> (28.2.2023)
- [5] A.KANDELBAUER, P.PETEK, S.MEDVED, A.PIZZI a A.TEISCHINGER. On the performance of a melamine–urea–formaldehyde resin for decorative paper coatings. *European Journal of Wood and Wood Products* [online]. 2010, 68(1), 63-75. ISSN 0018-3768. Dostupné z: doi:10.1007/s00107-009-0352-y. (1.3.2023)
- [6] <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/MelamineFormaldehyde%20type.html> (2.3.2023)
- [7] <https://www.huafumelamine.com/cs/news/what-are-the-differences-between-melamine-resin-and-urea-resin/> (4.3.2023)
- [8] <https://plzen.rozhlas.cz/pozor-na-melaminove-nadobi-vime-kdy-vam-muze-skodit-6735881> (4.3.2023)
- [9] N.T.PAIVA, A.HENRIQUES, P.CRUIZ, J.M.FERRA, L.H.CARVALHO and F.D.MAGALHAES. (2012), Production of melamine fortified urea-formaldehyde resins with low formaldehyde emission. *J. Appl. Polym. Sci.*, 124: 2311-2317. <https://doi.org/10.1002/app.35282>

- [10] Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "phenol-formaldehyde resin". *Encyclopedia Britannica*, 13 Jul. 2017, <https://www.britannica.com/science/phenol-formaldehyde-resin>. (4.3.2023)
- [11] <https://www.plenco.com/phenolic-novolac-resol-resins.htm> (5.3.2023)
- [12] N.KAMARUDIN, D.RADIAH AWANG BIAK, Z.ZAINAL ABIDIN, F.CARDONA a M.SAPUAN SALIT. Synthesis of Phenol Formaldehyde Resin with Paraformaldehyde and Formalin. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2020, 778(1). ISSN 1757-8981. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/778/1/012024. (13.3.2023)
- [13] P.V.BERDNIKOVA, E.G.ZHIZHINA a Z.P.PAI. Phenol-Formaldehyde Resins: Properties, Fields of Application, and Methods of Synthesis. *Catalysis in Industry* [online]. 2021, 13(2), 119-124. ISSN 2070-0504. Dostupné z: doi:10.1134/S2070050421020033. (14.3.2023)
- [14] B.KANDOLA, L.KRISHNAN. Fire Performance Evaluation of Different Resins for Potential Application in Fire Resistant Structural Marine Composites. *Fire Safety Science* [online]. 2014, 11, 769-780. ISSN 18174299. Dostupné z: doi:10.3801/IAFSS.FSS.11-769. (14.3.2023)
- [15] <https://www.famitchell.com.au/formaldehyde-plywood/> (10.3.2023)
- [16] Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "Bakelite". *Encyclopedia Britannica*, 14 Oct. 2022, <https://www.britannica.com/science/Bakelite>. Accessed 14 March 2023.
- [17] JIN, F-L.XIANG LI a S-J.PARK. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2015, 29, 1-11. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2015.03.026. (14.3.2023)
- [18] <https://magazin.aktualne.cz/obrazem/bakelit-slavi-105-let> (10.3.2023)

- [19] https://epoxyeurope.eu/wpcontent/uploads/2016/09/epoxy_erc_bpa_whitepapers_summarypaper.pdf (11.3.2023)
- [20] A.O.KONURAY, X.FERNÁNDEZ-FRANCOS a X.RAMIS. Latent curing of epoxy-thiol thermosets. *Polymer* [online]. 2017, 116, 191-203. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2017.03.064. (19.3.2023)
- [21] <https://polymerinnovationblog.com/epoxy-curing-agents-anhydrides-long-pot-life-and-exceptional-properties/> (19.3.2023)
- [22] <https://www.dompos.cz/co-je-to-epoxidova-pryskyrice/> (19.3.2023)
- [23] <https://www.streetkolor.cz/PRYSKYRICE-FOSFOROVA-ZELENA-600g?tab=description> (19.3.2023)
- [24] *Lignin in Polymer Composites* [online]. Elsevier, 2016. ISBN 9780323355650. Dostupné z: doi:10.1016/C2014-0-01101-X. (20.3.2023)
- [25] F.G.CALVO-FLORES, J.A.DOBADO, J.ISAC-GARCÍA a F. J. MARTÍN-MARTÍNEZ. *Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials* [online]. Wiley, 2015. ISBN 9781118597866. Dostupné z: doi:10.1002/9781118682784. (20.3.2023)
- [26] E.P.FEOFILOVA, a I.S.MYSYAKINA. Lignin: Chemical structure, biodegradation, and practical application (a review). *Applied Biochemistry and Microbiology* [online]. 2016, 52(6), 573-581. ISSN 0003-6838. Dostupné z: doi:10.1134/S0003683816060053. (20.3.2023)
- [27] H-M.CHANG, B.COWLING, Ellis. and W.BROWN, *Comparative Studies on Cellulolytic Enzyme Lignin and Milled Wood Lignin of Sweetgum and Spruce*, vol. 29, no. 5, 1975, pp. 153-159. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1975.29.5.153>

- [28] D.DI FRANCESCO, CH.DAHLSTRAND, J.LÖFSTEDT, et al. Debottlenecking a Pulp Mill by Producing Biofuels from Black Liquor in Three Steps. *ChemSusChem* [online]. 2021, 14(11), 2414-2425. ISSN 1864-5631. Dostupné z: doi:10.1002/cssc.202100496. (27.3.2023)
- [29] <https://www.differencebetween.com/what-is-the-difference-between-kraft-lignin-and-lignosulfonate/> (25.3.2023)
- [30] F.S.CHAKAR, a A.J.RAGAUSKAS. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products* [online]. 2004, 20(2), 131-141. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2004.04.016. (28.3.2023)
- [31] LIN SY. Commercial spent pulping liquors. In: LIN SY, Dence CW, editors. *Methods in Lignin Chemistry*, Springer Series in Wood Science. Springer Berlin Heidelberg; 1992.75–80.(28.3.2023)
- [32] CH.XU, a F.FERDOSIAN. *Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. Green Chemistry and Sustainable Technology. ISBN 978-3-662-54957-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-662-54959-9. (29.3.2023)
- [33] <https://woodtech.events/lignin-based-resin-developed-for-plywood/> (30.3.2023)
- [34] <https://www.borregaard.com/markets/resins-adhesives/applications/uf-muf-wood-adhesive-additives/solutions/resin-replacement-in-urea-formaldehyde-resins/> (30.3.2023)