

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů



**Česká zemědělská
univerzita v Praze**

**Lamináty na bázi papírů impregnovaných hybridní lignin-
fenolformaldehydovou pryskyřicí**

Diplomová práce

Autor: Bc. Miroslav Němec

Vedoucí práce: Ing. et Ing. Štěpán Hýsek, Ph.D.

2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Miroslav Němec

Dřevařské inženýrství

Název práce

Lamináty na bázi papírů impregnovaných hybridní lignin-fenolformaldehydovou pryskyřicí

Název anglicky

Laminates based on papers impregnated with a hybrid lignin-phenol formaldehyde resin

Cíle práce

Cílem diplomové práce je nalézt vhodné výrobní parametry laminátů na bázi papírů impregnovaných hybridní lignin-fenolformaldehydovou pryskyřicí. V práci budou hodnoceny jak parametry během impregnace papírů, tak parametry lisování kompozitů.

Metodika

Diplomová práce je řešena ve spolupráci se zahraniční firmou Mondi.

Student formuluje teoretická východiska na základě studia odborné literatury a komparace výsledků jednotlivých autorů.

Pro výrobu impregnovaných papírů je využita pryskyřice obohacená o lignin, který vzniká při rozvláknění dřeva a výrobě dřeva alkalickým způsobem.

Během řešení diplomové práce budou voleny různé parametry impregnace papírů a zároveň různé parametry lisování laminátů. Parametry impregnace a lisování budou nastaveny na základě literární rešerše, informací z firmy Mondi a průběžných výsledků.

Harmonogram práce:

květen – říjen 2021: literární rešerše

září – říjen 2021: návrh metodiky

říjen – prosinec 2021: experimentální část

prosinec 2021 – březen 2022: vyhodnocení výsledků a sepsání práce

duben 2022: odevzdání závěrečné práce

Doporučený rozsah práce

60 – 80 stran

Klíčová slova

kompozitní materiál, vysokotlaký laminát, lignin, materiálové využití

Doporučené zdroje informací

- GHORBANI, Masoumeh, Arunjunai Raj MAHENDRAN, Hendrikus W. G. VAN HERWIJNEN, Falk LIEBNER a Johannes KONNERTH. Paper-based laminates produced with kraft lignin-rich phenol-formaldehyde resoles meet requirements for outdoor usage. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2018, 76(2), 481-487. ISSN 1436-736X. Dostupné z: doi:10.1007/s00107-017-1248-x
- GHORBANI, Masoumeh, Falk LIEBNER, Hendrikus W. G. VAN HERWIJNEN, Lorenz PFUNGEN, Maria KRAHOFER, Enkhjargal BUDJAV a Johannes KONNERTH. Lignin Phenol Formaldehyde Resoles: The Impact of Lignin Type on Adhesive Properties. *BioResources*. 2016, 11(3), 6727-6741. ISSN 1930-2126. Dostupné z: doi:10.15376/biores.11.3.6727-6741
- MAHENDRAN, Arunjunaj R, Günter WUZELLA a Andreas KANDELBAUER. Thermal Characterization of Kraft Lignin Phenol- Formaldehyde Resin for Paper Impregnation. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2010, 24(8-10), 1553-1565. ISSN 0169-4243. Dostupné z: doi:10.1163/016942410X500936
- TAVERNA, María Eugenia, Rocío OLLEARO, Juan MORÁN, Verónica NICOLAU, Diana ESTENOZ a Patricia FRONTINI. Mechanical Evaluation of Laminates Based on Phenolic Resins using Lignins as Partial Substitutes for Phenol. *BioResources*. 2015, 10(4), 8325-8338. Dostupné z: doi:10.15376/biores.10.4.8325-8338
- THÉBAULT, Marion, Andreas KANDELBAUER, Edith ZIKULNIG RUSCH, Edith LAMMER, Sandra JURY a Iris EICHER. Impact of phenolic resin preparation on its properties and its penetration behavior in Kraft paper. *European Polymer Journal*. 2018, 104, 90-98. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.05.003
- THÉBAULT, Marion, Andreas KANDELBAUER, Uwe MÜLLER, Edith ZIKULNIG RUSCH a Herfried LAMMER. Factors influencing the processing and technological properties of laminates based on phenolic resin impregnated papers. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2017, 75(5), 785-806. ISSN 1436-736X. Dostupné z: doi:10.1007/s00107-017-1205-8
- THÉBAULT, Marion, Larysa KUTUZOVA, Sandra JURY, Iris EICHER, Edith-Martha ZIKULNIG-RUSC a Andreas KANDELBAUER. Effect of Phenolation, Lignin-Type and Degree of Substitution on the Properties of Lignin-Modified Phenol-Formaldehyde Impregnation Resins: Molecular Weight Distribution, Wetting Behavior, Rheological Properties and Thermal Curing Profiles. *Journal of Renewable Materials*. 2020, 8(6), 603-630. Dostupné z: doi:10.32604/jrm.2020.09616
- THÉBAULT, Marion, Ya LI, Christopher BEUC, Stephan FRÖMEL-FRYBORT, Edith-Martha ZIKULNIG-RUSC, Larysa KUTUZOVA a Andreas KANDELBAUER. Impregnated Paper-Based Decorative Laminates Prepared from Lignin-Substituted Phenolic Resins. *Journal of Renewable Materials*. 2020, 8(10), 1181-1198. Dostupné z: doi:10.32604/jrm.2020.09616

Předběžný termín obhajoby

2021/22 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. et Ing. Štěpán Hýsek, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Konzultant

Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 3. 5. 2021

Ing. Radek Rinn

Vedoucí ústavu

Elektronicky schváleno dne 15. 2. 2022

prof. Ing. Róbert Marušák, PhD.

Děkan

V Praze dne 27. 03. 2022

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Lamináty na bázi papírů impregnovaných hybridní lignin-fenolformaldehydovou pryskyřicí“ vypracoval samostatně pod vedením Ing. et Ing. Štěpána Hýska, Ph.D. a použil jen prameny, které uvádím v seznamu použitých zdrojů.

Jsem si vědom, že zveřejněním diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním dle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách v platném znění, a to bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Praze dne 30. 3. 2022

.....

Bc. Miroslav Němec

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. et Ing. Štěpánu Hýskovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, cenné rady a především ochotu a trpělivost, se kterou odpovídal na všechny mé dotazy. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Kateřině Hájkové, Ph.D. za pomoc s chemickou přípravou vzorků a následující konzultace mé diplomové práce. Mou vděčnost chci vyjádřit též společnosti Mondi Group, v jejíž spolupráci tato práce vznikala, především Grigory Zinovyevu, MSc. za poskytnuté rady a potřebné suroviny. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině, která mi během studií poskytla podporu.

Abstrakt

V této práci byl na základě vyhledání vhodných výrobních parametrů vytvořen postup výroby vysokotlakých laminátů impregnovaných fenol-formaldehydovými pryskyřicemi obohacenými o lignin. Zároveň byly pro tuto práci připraveny různé varianty lignin-fenol-formaldehydových pryskyřic.

Vlastní syntetizovaná lignin-fenol-formaldehydová pryskyřice (LPF) vykazovala vysokou pevnost lepeného spoje ve smyku (12,69 MPa). Zároveň tato pryskyřice vykazovala během impregnaci archů papíru vhodné impregnační vlastnosti. Přidání ligninu do komerční PF pryskyřice mělo ve všech případech za následek snížení smykové pevnosti lepeného spoje.

Lamináty s obsahem přidaného ligninu 1 % (KLPF-1) vykazovaly nejvíce homogenní strukturu. Jejich ohybová pevnost (72,42 MPa) a rázová houževnatost (0,81 J·cm⁻²) byly srovnatelné s odpovídající variantou laminátů PF-B pojených komerční PF pryskyřicí (70,99 MPa resp. 0,89 J·cm⁻²). V oblasti odolnosti proti vlhkosti a tvrdosti povrchu laminátů zaznamenala varianta KLPF-1 zlepšení vlastností oproti laminátům impregnovaných komerční PF pryskyřicí.

Z výsledků diplomové práce lze říci, že použití ligninu jako přídavné látky ke komerčně vyráběné PF pryskyřici má pozitivní vliv na vlastnosti výsledných laminátů, což přináší možnost využitelnosti ligninu z papírenského průmyslu.

Klíčová slova

Kompozitní materiál, vysokotlaký laminát (HPL), materiálové využití, lignin

Abstract

In this work, based on the search for suitable production parameters, a process for the production of high-pressure laminates impregnated with phenol-formaldehyde resins enriched with lignin was created. At the same time, various variants of lignin-phenol-formaldehyde resins were prepared for this work.

The lignin-phenol-formaldehyde resin (LPF) synthesized by us in the laboratory showed a high shear bond strength (12.69 MPa). At the same time, this resin exhibited suitable impregnating properties during the impregnation of the paper sheets. The addition of lignin to the commercial PF resin in all cases resulted in a reduction in the shear strength of the bonded joint.

Laminates with an added lignin content of 1% (KLPF-1) showed the most homogeneous structure. Their flexural strength (72.42 MPa) and impact strength ($0.81 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) were comparable to the corresponding variant of PF-B laminates bonded with commercial PF resin (70.99 MPa and $0.89 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively). In the area of moisture resistance and surface hardness of the laminates, the KLPF-1 variant has improved its properties compared to laminates impregnated with commercial PF resin.

From the results of the diploma thesis it can be said that the use of lignin as an additive to commercially produced PF resin has a positive effect on the properties of the resulting laminates, which brings the possibility of usability of lignin from the paper industry.

Keywords

Composite material, high-pressure laminate (HPL), material utilization, lignin

Obsah

1	Úvod.....	15
2	Cíl práce.....	16
3	Teoretický rozbor problematiky	17
3.1	Lamináty na bázi papíru	17
3.1.1	Rozdělení laminátů na bázi papíru	17
3.1.2	Vysokotlaké lamináty	18
3.1.2.1	Papíry pro výrobu HPL	19
3.1.2.2	Proces výroby HPL	21
3.2	Fenol-formaldehydová pryskyřice	24
3.2.1	Fenol	24
3.2.2	Formaldehyd.....	25
3.2.3	Rozdělení fenol-formaldehydových pryskyřic	27
3.2.4	Výroba fenol-formaldehydové pryskyřice	27
3.2.5	Vlastnosti fenol-formaldehydové pryskyřice	28
3.2.6	Použití fenol-formaldehydové pryskyřice ve dřevozpracujícím průmyslu ..	28
3.3	Lignin.....	29
3.3.1	Struktura ligninu	29
3.3.2	Produkce ligninu v papírenském průmyslu	31
3.3.3	Aplikace ligninu	34
3.3.3.1	Výroba tepelné energie	36
3.3.3.2	Lignin pro výrobu polymerů	37

3.3.3.3	Lignin pro výrobu uhlíkových vláken.....	40
3.3.3.4	Lignin jako pojivo	41
3.3.3.5	Lignin jako chelatační činidlo.....	41
3.3.3.6	Účinky ligninu ve zdravotnictví a jeho užití ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu.....	42
3.3.3.7	Chemické látky získávané z ligninu.....	42
3.4	Lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice pro lepení dřeva a materiálů na bázi dřeva.....	43
4	Praktická část	46
4.1	Metodika práce	46
4.1.1	Materiál.....	46
4.1.2	Izolace ligninu	46
4.1.3	Výroba lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice.....	49
4.1.3.1	Výroba lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice z komerční PF pryskyřice.....	49
4.1.3.2	Výroba vlastní lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice.....	49
4.1.4	Výrobní proces vysokotlakých laminátů	50
4.1.4.1	Prvotní stanovení kroků výrobního procesu	50
4.1.4.2	Výroba laminátů na bázi papírů impregnovaných hybridní lignin-fenol-formaldehydovou pryskyřicí	56
4.1.5	Metodika provedených zkoušek	57
4.1.5.1	Vizuální kontrola povrchu a vad vyrobených laminátů	57
4.1.5.2	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.....	58

4.1.5.3	Zhodnocení příjmu pryskyřice impregnovaným papírem	58
4.1.5.4	Stanovení smykové pevnosti lepeného spoje	58
4.1.5.5	Odolnost laminátů proti působení vlhkosti	59
4.1.5.6	Ohybová pevnost laminátů.....	60
4.1.5.7	Rázová houževnatost laminátů.....	60
4.1.5.8	Stanovení tvrdosti laminátů.....	61
4.1.5.9	Stanovení hustotního profilu laminátů	61
4.1.6	Statistické zpracování dat	61
4.1.7	Souhrn variant a provedených analýz.....	62
4.2	Výsledky a diskuze	64
4.2.1	Zhodnocení využitelnosti připravených lepidel	64
4.2.2	Vizuální kontrola povrchu a vad vyrobených laminátů	64
4.2.3	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	67
4.2.4	Zhodnocení příjmu pryskyřice impregnovaným papírem	72
4.2.5	Stanovení smykové pevnosti lepeného spoje	74
4.2.6	Odolnost laminátů proti působení vlhkosti.....	75
4.2.7	Ohybová pevnost laminátů.....	80
4.2.8	Rázová houževnatost laminátů.....	82
4.2.9	Stanovení tvrdosti laminátů	83
4.2.10	Stanovení hustotního profilu laminátů	84
5	Závěr	86

6	Seznam použitých zdrojů.....	88
7	Přílohy.....	93

Seznam grafů

<i>Graf 1: FTIR spektrum fenol-formaldehydové pryskyřice</i>	67
<i>Graf 2: FTIR spektrum vytvrzené fenol-formaldehydové pryskyřice.....</i>	68
<i>Graf 3: FTIR spektrum vlastní syntetizované lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice .</i>	69
<i>Graf 4: FTIR spektrum vytvrzené vlastní syntetizované lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice</i>	69
<i>Graf 5: FTIR spektrum komerční PF pryskyřice s přidavkem ligninu 1 % (KLPF-1) ...</i>	70
<i>Graf 6: FTIR spektrum komerční PF pryskyřice s přidavkem ligninu 5 % (KLPF-5) ...</i>	71
<i>Graf 7: FTIR spektrum komerční PF pryskyřice s přidavkem ligninu 10 % (KLPF-10) ...</i>	71
<i>Graf 8: Smyková pevnost lepeného spoje</i>	74
<i>Graf 9: Podélné bobtnání vysokotlakých laminátů – rozměr "a"</i>	76
<i>Graf 10: Podélné bobtnání vysokotlakých laminátů – rozměr "b"</i>	77
<i>Graf 11: Tloušťkové bobtnání vysokotlakých laminátů</i>	78
<i>Graf 12: Hmotnostní přírůstek vody u vysokotlakých laminátů</i>	79
<i>Graf 13: Ohybová pevnost vysokotlakých laminátů</i>	81
<i>Graf 14: Rázová houževnatost vysokotlakých laminátů</i>	82
<i>Graf 15: Tvrdost povrchu vysokotlakých laminátů dle Brinella.....</i>	83
<i>Graf 16: Hustotní profil laminátů PF-A a PF-B</i>	84

<i>Graf 17: Hustotní profil laminátů KLPF-1 a KLPF-5</i>	<i>85</i>
--	-----------

Seznam obrázků

<i>Obrázek 1: Schéma vrstev HPL</i>	<i>18</i>
<i>Obrázek 2: Schéma průmyslové výroby vysokotlakých laminátů</i>	<i>21</i>
<i>Obrázek 3: Funkční a strukturní vzorec Fenolu</i>	<i>24</i>
<i>Obrázek 4: Funkční a strukturní vzorec Formaldehydu</i>	<i>26</i>
<i>Obrázek 5: Příklad struktury ligninu</i>	<i>30</i>
<i>Obrázek 6: Schéma využití ligninu</i>	<i>35</i>
<i>Obrázek 7: Příklad využití Arboform® v módním průmyslu, profily například v automobilovém průmyslu, reproduktor jako předmět do domácnosti</i>	<i>40</i>
<i>Obrázek 8: Průběh reakce černého louhu s kyselinou sírovou</i>	<i>47</i>
<i>Obrázek 9: "Filtreační koláč" vzniklý z vysráženého ligninu</i>	<i>48</i>
<i>Obrázek 10: Impregnační komora VTIZ 0,5 x 2 VYVOS Spol. s.r.o.</i>	<i>51</i>
<i>Obrázek 11: Ukázka odstranění přebytků lepidla odkapáním</i>	<i>52</i>
<i>Obrázek 12: Schéma přípravku na odstranění přebytku lepidla</i>	<i>52</i>
<i>Obrázek 13: Vyhřívaný hydraulický lis RLB 45-8 TOS Rakovník</i>	<i>54</i>
<i>Obrázek 14: Schéma laboratorní výroby vysokotlakých laminátů</i>	<i>56</i>
<i>Obrázek 15: Plošný pohled na vysokotlaké lamináty PF-A, PF-B, KLPF-1 a KLPF-5.....</i> <i>.....</i>	<i>65</i>
<i>Obrázek 16: Pohled na výskyt vnitřní delaminace laminátů PF-A, PF-B, KLPF-1 a KLPF-5</i>	<i>66</i>
<i>Obrázek 17: Označení podélných rozměrů</i>	<i>75</i>

Seznam tabulek

<i>Tabulka 1: Výhody a nevýhody sulfátového ligninu</i>	<i>33</i>
<i>Tabulka 2: Příjem lepidla v závislosti na typu papíru.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabulka 3: Parametry lisu RLB 45-8 pro výpočet maximálního tlaku</i>	<i>55</i>
<i>Tabulka 4: Parametry zkušebních laminátů</i>	<i>55</i>
<i>Tabulka 5: Souhrnná tabulka vzorků - pryskyřice.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabulka 6: Souhrnná tabulka vzorků - lamináty</i>	<i>63</i>
<i>Tabulka 7: Příjem pryskyřice archy papíru během procesu impregnace.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabulka 8: Smyková pevnost lepeného spoje.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabulka 9: Podélné bobtnání vysokotlakých laminátů – rozměr "a"</i>	<i>76</i>
<i>Tabulka 10: Podélné bobtnání vysokotlakých laminátů – rozměr "b"</i>	<i>77</i>
<i>Tabulka 11: Tloušťkové bobtnání vysokotlakých laminátů</i>	<i>78</i>
<i>Tabulka 12: Hmotnostní přírůstek vody u vysokotlakých laminátů.....</i>	<i>79</i>
<i>Tabulka 13: Ohybová pevnost vysokotlakých laminátů.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabulka 14: Rázová houževnatost vysokotlakých laminátů.....</i>	<i>82</i>
<i>Tabulka 15: Tvrdost povrchu vysokotlakých laminátů dle Brinella.....</i>	<i>84</i>

1 Úvod

Papírové vysokotlaké lamináty, také známé jako kompaktní desky se často používají pro nábytek, stavební aplikace a venkovní aplikace, jako jsou dekorativní fasádní prvky, v aplikacích pro mokré prostory a další. Tato kategorie produktů je jednou z důležitých oblastí použití pro fenol-formaldehydové (PF) pryskyřice (Ghorbani a kol., 2018).

Fenolické pryskyřice se připravují reakcí fenolu s formaldehydem za přítomnosti kyselého nebo bazického katalyzátoru. Cena fenolu závisí na ceně ropy a pravděpodobně se bude někdy zvyšovat kvůli nedostatku fosilních zdrojů (Mahendran a kol., 2010).

Lignin je fenolický v přírodě velmi rozšířený polymer, který je díky obsahu různých fenolických skupin vhodný jako náhrada fenolu pro výrobu fenol-formaldehydových pryskyřic. Podstatně nižší cena ligninu a také přínos pro životní prostředí (nahrazení toxického fenolu na bázi fosilních paliv) přesvědčily průmysl lepidel na dřevo, aby posílili své snahy nahradit fenol ligninem v komerčním měřítku (Ghorbani a kol., 2018). Cena technických ligninů izolovaných z různých procesů výroby buničiny se odhaduje na 600 – 800 EUR za tunu v sušině, zatímco cena fenolu se roce 2014 pohybovala mezi 1350 – 1550 EUR za metrickou tunu (Ghorbani a kol., 2016).

Již bylo zkoumáno použití lignin-fenol-formaldehydových pryskyřic při výrobě překližek, dřevotřískových desek či dřevovláknitých desek. Možnost využití ligninu při výrobě vysokotlakých laminátů bylo do určité míry zkoumáno před několika desetiletími (Ghorbani a kol., 2018). Od té doby bylo provedeno jen málo výzkumů v této oblasti, až do posledních let, kdy se téma vysokotlakých laminátů pojených lignin-fenol-formaldehydovou pryskyřicí opět začalo zkoumat (Taverna a kol., 2015; Thébault a kol., 2017 (1); Thébault a kol., 2020 (1)).

Tato práce je vypracována ve spolupráci s firmou Mondi Group, což je nadnárodní společnost zabývající se výrobou obalových a papírenských produktů. Jak nám bylo sděleno, pro společnost není recyklace ligninu z papírenského průmyslu pouze zhodnocením odpadní látky, která je v současné době závody spalována. Recyklace ligninu umožní firmě též navýšení kapacity výroby, která je mimo jiné omezena objemy regeneračních zásobníků na černý louh.

Diplomová práce je zaměřena na možnost využití ligninu jako náhradu fenolu ve fenol-formaldehydové pryskyřici pro výrobu vysokotlakých laminátů. Konkrétně se práce zabývá stanovením vhodných výrobních parametrů pro výrobu laminátů na bázi papírů impregnovaných hybridní lignin-fenol-formaldehydovou pryskyřicí.

Teoretický rozbor problematiky této diplomové práce je zaměřen na popsání samotných laminátů na bázi papíru, dále na téma fenol-formaldehydových pryskyřic, jejich složení, výrobu vlastnosti a oblast použití. V další části je rozebráno téma ligninu, konkrétně jeho struktura, proces získávání a jeho možnosti využití. Nakonec je podrobněji rozebrána problematika lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice.

Praktická část práce je rozdělena na Metodiku práce a na Výsledky a diskuzi. V metodické části jsou popsány materiály (s jejich vlastnostmi a případně postupem získání), postupy výroby lignin-fenol-formaldehydových pryskyřic pro tuto práci, metodický postup výroby vysokotlakých laminátů, a nakonec metodika provedených zkoušek. V kapitole Výsledky a diskuze jsou uvedeny a následně okomentovány výsledky provedených zkoušek provedených na pryskyřicích a vyrobených laminátech.

2 Cíl práce

Cílem diplomové práce je nalézt vhodné výrobní parametry laminátů na bázi papírů impregnovaných hybridní lignin-fenol-formaldehydovou pryskyřicí. V práci budou hodnoceny jak parametry během impregnace papírů, tak parametry lisování kompozitů.

3 Teoretický rozbor problematiky

3.1 Lamináty na bázi papíru

Lamináty na bázi papíru se vyrábí z archů papíru, které jsou impregnovány termosetovou pryskyřicí. Papírové lamináty lze podle určení rozdělit na dekorativní či konstrukční aplikace. Podle procesu výroby můžeme lamináty rozdělit na vysokotlaké lamináty (označení HPL z anglického *high pressure laminates*), kontinuálně lisované lamináty (CPL z *continuously pressed laminates*) či nízkotlaké lamináty (LPL nebo-li *low pressure laminates*) (Porter, 1998).

3.1.1 Rozdělení laminátů na bázi papíru

HPL je materiál, kde jádrová vrstva je složena z archů sulfátového (kraftového) papíru nasycených fenol-formaldehydovou pryskyřicí (PF) a povrchová dekorativní vrstva je tvořena dekorativním papírem, na kterém mohou být natištěny různé dekory, který je impregnovaný melamin-formaldehydovou pryskyřicí (MF). Na povrchu se může nacházet také krycí papír, jenž má za účel chránit povrch před oděrem. HPL jsou lisovány v diskontinuálních lisech při vysokém tlaku a teplotě. HPL se používají buď jako dekorační materiál, kdy jsou lepeny na povrch podkladní desky (např. DTD či MDF), či se vyrábí jako tzv. kompaktní deska, kdy má laminát dostatečnou tloušťku na zachování strukturální integrity (Lepedat a kol., 2010).

CPL má stejnou strukturu jako HPL. Rozdílným je zde proces výroby, kdy jsou CPL lisovány v kontinuálních lisech a za nižšího tlaku. Používají se pro dekorační účely obdobně jako HPL (Lepedat a kol., 2010).

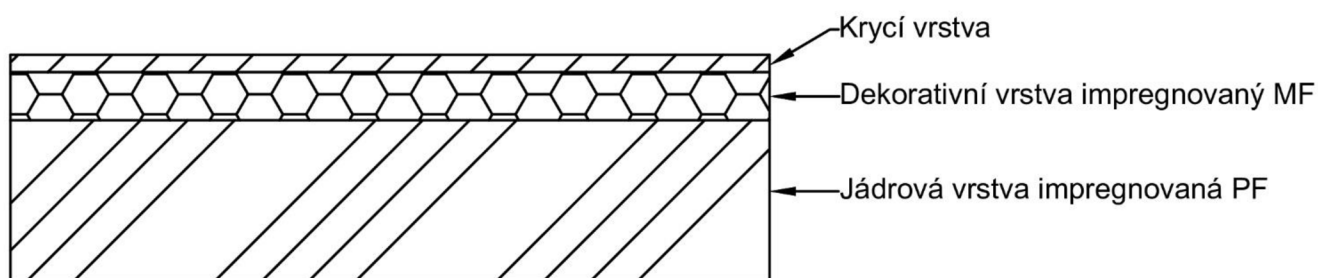
LPL se skládají z archů papíru impregnovaných močovino- nebo melamin-formaldehydovou pryskyřicí, které jsou ovšem přímo lisovány na povrch substrátu jako např. DTD či MDF. Při lisování je použit nižší tlak, aby nedošlo k poškození substrátu. Hlavní použití je pro nábytkové prvky (Lepedat a kol., 2010; Porter, 1998).

V této práci se dále zaměřím pouze na vysokotlaké lamináty.

3.1.2 Vysokotlaké lamináty

Vysokotlaké lamináty (dále jen HPL) jak již bylo zmíněno se skládají z jádrové a povrchové vrstvy. Jádro je vyrobeno ze sulfátového papíru impregnovaného fenol-formaldehydovou pryskyřicí. Papíry impregnované fenol-formaldehydovou pryskyřicí mají tmavou červeno-hnědou barvu a nabízejí nízké možnosti dekorativního použití, ale dodávají HPL potřebnou fyzickou a mechanickou odolnost (Martins a kol., 2015; Thébault a kol., 2017 (1)).

Dekorativní vzhled laminátům dodávají dekorativní papíry, které jsou potištěny různými dekory a jsou napuštěny bezbarvou melamin-formaldehydovou pryskyřicí (Thébault a kol., 2020 (1)).



Obrázek 1: Schéma vrstev HPL (Vlastní zpracování)

Impregnace papíru pryskyřicí a následné lisování za vysoké teploty a tlaku slouží k tomu, že pryskyřice neslouží pouze ke slepení jednotlivých vrstev papírů k sobě, nýbrž jsou při vytvrzování pryskyřice vytvořeny prostorově zesíťované vazby, což má za následek kompaktnější strukturu laminátů. Celulózová vlákna zde slouží podobně, jako ocelová výztuž v betonu a tím dodávají tvrdé ale křehké pryskyřici potřebnou tahovou pevnost (Böhm a Vejmelková, 2019).

HPL můžeme rozdělit do dvou kategorií. První jsou tenké desky tloušťky do 2 mm, které se označují jako laminát a slouží jako dekorativní materiál a jsou lepeny na podkladní nosné desky (např. DTD nebo MDF). Druhým typem jsou desky s tloušťkou od 2 mm (nejčastěji se vyrábí o tloušťce 12 mm, ale lze se setkat s tloušťkami 6 – 30 mm), kde papírové jádro je zároveň nosný prvek a označují se jako kompaktní desky (Böhm a Vejmelková, 2019; JAF HOLZ spol. s r.o., 2021).

HPL se vyrábí na základě normy ČSN EN 438, která udává cílové vlastnosti jako jsou například odolnost proti opotřebení a poškrábání, ochrana podkladu proti působení vodní páry, odolnost proti vlhkosti, rozměrová stálost při zvyšující se teplotě, odolnost proti klimatickému šoku, odolnost proti nárazu koulí (tvrdost povrchu), odolnost proti popraskání, odolnost proti UV záření a jiné.

Hustota kompaktních desek se pohybuje kolem 1350 kg/m^3 (Martins a kol., 2015).

Použití kompaktních desek nalézáme tam, kde je žádaná odolnost povrchu a odolnost proti vlhkosti. Použit je můžeme jak v interiéru, tak v exteriéru. Pro exteriér se nejčastěji setkáváme s použitím kompaktních desek ve formě fasádních obložení, nábytku pro venkovní použití, přístřešků a zařízením dětských hřišť. Desky určené pro exteriér obsahují speciální látky dodávající odolnost proti UV záření. V interiéru se konstrukční desky využívají v místnostech se zvýšenou vlhkostí (např. koupelnový nábytek, obložení bazénů, kabiny ve sprchách či WC). Dále se využívají jako obklady stěn, tenké dělicí příčky, pracovní desky stolů či odolné desky do chemických laboratoří (Böhm a Vejmelková, 2019).

Výrobci kompaktních desek jsou například firmy Fundermax, Pfleiderer, Kronospan a Egger.

3.1.2.1 Papíry pro výrobu HPL

Použití papíru jako výstužného či dekorativního vlákna závisí na druhu papíru, z nichž každý je definován specifickou rolí, kterou v laminátu plní. Jednotlivé typy papírů jsou jádrové, dekorativní a krycí (Porter, 1998).

Jádrové papíry

Jádrová vrstva HPL je tvořena z několika vrstev (odvíjejících se od konečné tloušťky laminátu) neběleného sulfátového papíru. Sulfátový papír je vyroben z buničiny z měkkého dřeva získané sulfátovým způsobem. Tento papír není bělený, vlákna, z nichž je vyroben dosahují vysoké délky, což má za následek papír s vysokou pevností (konkrétně pevnost v tahu a odolnost proti přetržení). Jejich pórovitost a nasákavost je vhodná pro snadné nasycení fenol-formaldehydovou pryskyřicí a zároveň jsou vlákna schopna absorbovat velké množství této pryskyřice (Porter, 1998).

Pro výrobu jádrových vrstev se používají sulfátové papíry s plošnou hmotností 80 – 260 g/m². U těchto papírů je vyžadována vysoká pevnost za mokra, jelikož jsou během impregnace archy papíru vystaveny vysokému mechanickému namáhání (Thébault a kol., 2017 (1)).

Dekoratívni papíry

Na těchto papírech může být natištěn vzor či barevná úprava. Dekorativní papíry se vyrábí s vysokým podílem krátkých vláken z tvrdého dřeva, která umožní rovnoměrnou distribuci melamin-formaldehydové pryskyřice a také mají výborné tiskové vlastnosti. Aby papíry dosahovaly též mechanické pevnosti, jsou k těmto vláknům přidány i vlákna z měkkého dřeva v poměru přibližně 80/20 (Porter, 1998).

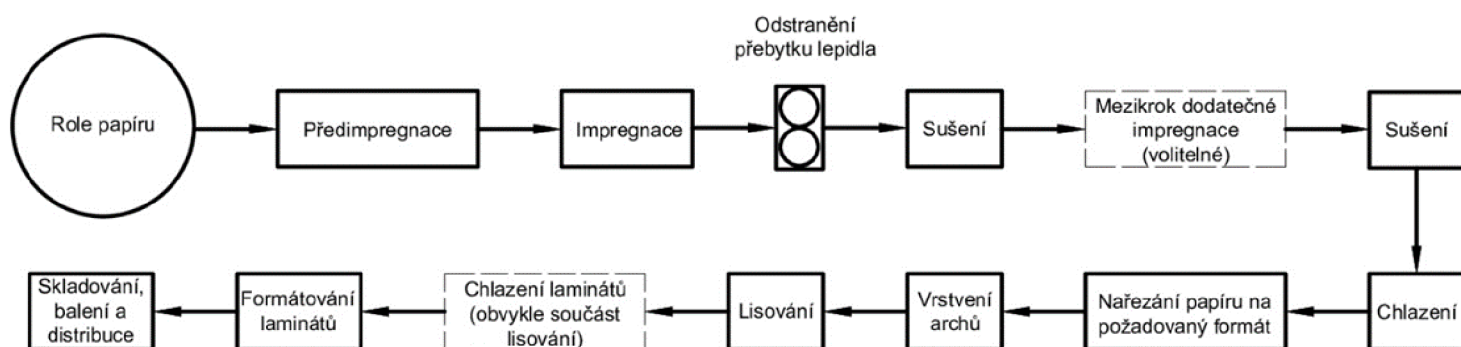
Dekorativní papíry jsou poměrně lehké (60 – 80 g/m²) a musí mít velmi hladký povrch, aby dobře přijali tiskovou barvu během hlubotisku. Pro barvení papírů se používají pigmenty. Barviva nejsou vhodná, jelikož nemají potřebnou odolnost proti blednutí způsobeného UV zářením, což je při použití HPL v exteriéru značný problém (Porter, 1998).

Krycí papír

Jedná se o vnější vrstvu laminátu vyrobenou z velmi lehkého papíru (plošná hmotnost 16 – 40 g/m²). Funkcí této vrstvy je nést velmi silnou povrchovou vrstvu pryskyřice, která poskytuje ochranu dekorativnímu povrchu pod sebou (Porter, 1998).

3.1.2.2 Proces výroby HPL

Průmyslová výroba HPL se skládá ze tří základních kroků, konkrétně impregnace papíru, jeho sušení a konečné lisování složeného archu papíru na konečný produkt HPL (Taverna a kol., 2015).



Obrázek 2: Schéma průmyslové výroby vysokotlakých laminátů (Vlastní zpracování)

Průmyslová impregnace papírů

Na výrobní lince prochází pás papíru systémem rolí, které vedou papír nejdříve k jednostrannému předmáčení pryskyřicí. Toto předvlhčení má za účel vytlačení vzduchu z papíru a následné nastartování rychlého nasycení pryskyřicí. Poté je papír veden impregnační lázní, kde dochází k impregnaci papíru. Za impregnační lázní se nachází válce, které svírají procházející impregnovaný papír a tím odstraní přebytečnou pryskyřici (Thébault a kol., 2017 (1)).

Při nedostatečném intervalu mezi předmáčením a ponoření papíru do impregnační lázně může dojít k tomu, že v jádře papíru může být stále zachycen vzduch, což by bránilo papíru k dostatečnému nasycení pryskyřicí. To by způsobilo výrazné zhoršení kvality výsledných HPL (Thébault a kol., 2017 (1)).

U impregnačních pryskyřic je velmi důležitá homogenní impregnace porézní sítě, jako je kraftový papír nebo rohože ze skleněných vláken. Nehomogenní impregnace by mohla nakonec vést k řadě defektů ve finální laminované desce po lisování za tepla, jako jsou puchýře, deformace, delaminace atd. (Thébault a kol., 2020 (2)).

Celý proces impregnace obecně trvá pouze několik vteřin, proto musí mít použitá pryskyřice vysokou rychlost penetrace do papíru. Definujícími parametry impregnace jsou rychlost papíru a vzdálenost mezi válci odstraňujícími přebytek pryskyřice (Thébault a kol., 2017 (1)).

Dalším důležitým faktorem je množství spotřebované pryskyřice. Kvůli nižším nákladům je žádoucí nižší obsah pryskyřic. Ovšem je-li použito příliš malé množství pryskyřice může dojít k tomu, že papír nebude během impregnace dostatečně nasycen a může docházet k defektům (Kandelbauer a Teischinger, 2010).

Příjem pryskyřice nebo plnění pryskyřicí v % je důležitou charakteristikou impregnovaného papíru, protože obsah pryskyřice bude výrazně ovlivňovat samolepící vlastnosti prepregu. Vysoký obsah pryskyřice v meziprojektu impregnovaného papíru nemusí nutně znamenat dobrou penetraci pryskyřice do papíru. Je důležité vědět, zda pryskyřice buď pronikla do papíru, nebo se nachází pouze na jeho povrchu (Thébault a kol., 2017 (1)).

Sušení impregnovaných papírů

Po impregnaci prochází papír sušící linkou. Zde dochází k předvytvrzení pryskyřice, konkrétně je zde dosahováno potřebných parametrů, které jsou zbývající obsah těkavých látek, tok a stupeň kondenzace pryskyřice (Kumar a Pizzi, 2019).

Sušení probíhá při teplotě mezi 100 – 160 °C. Během procesu sušení může být papír vystaven ještě druhé impregnační lázni pro zlepšení impregnace. Tato lázeň je uložena mezi dvě sušící komory (Thébault a kol., 2017 (1)).

Hlavním významem sušení je fakt, že fenol-formaldehydové pryskyřice jsou polykondenzační pryskyřice, kdy se během jejich sesíťování uvolňuje voda ve formě páry, což by mělo za následek deformaci laminátů při lisování (Thébault a kol., 2017 (1)).

Po sušení je papír nařezán, sestaven do stohů a připraven na lisování (Lepadat a kol., 2010).

Lisování vysokotlakých laminátů

Termosetové pryskyřice používané na výrobu HPL vytvrzují za tepla a tlaku. Lisování HPL probíhá v diskontinuálních víceetážových lisech při teplotách kolem 130 – 160 °C a vysokém tlaku 7 – 10 MPa (Lepedat a kol., 2010).

Impregnované a sušené papíry jsou na lisovací linku dodávány v požadovaných sadách (dekorativní i jádrové vrstvy). Ty jsou následně vloženy do lisu, ve kterém se po uzavření dosáhne požadovaného tlaku a teploty. Proces lisování trvá 10 – 25 minut. Teplo se přenáší z vyhřívaných lisovacích desek skrz sady papírů, dokud pryskyřice nedosáhne požadované teploty pro vytvrzení (Lepedat a kol., 2010).

Po definovaném ohřivacím cyklu se laminát ochladí, buď přirozeně v okolních podmínkách, nebo jako součást předem stanoveného lisovacího cyklu pomocí chladiva (Porter, 1998).

Ochlazování laminátů před vyložením lisu zabrání pronikání páry přes povrch. Po ukončení lisovacího cyklu jsou jednotlivé balíky hotových laminátů přiváděny na demontážní stanice, kde jsou lamináty odděleny od ocelových plátů a separační fólie (Lepedat a kol., 2010).

3.2 Fenol-formaldehydová pryskyřice

Fenol-formaldehydové či fenolické pryskyřice (PF) jsou syntetické polymery získané reakcí fenolu (P) a formaldehydu (F) (Kumar and Pizzi, 2019).

Fenolické pryskyřice se řadí mezi syntetická lepidla, což znamená, že surovina pro jejich výrobu pochází z petrochemických produktů (Zhao a kol., 2011).

Fenol-formaldehydové pryskyřice byly první zcela syntetické polymery, které byly komercializovány. V prvních desetiletích 20. století bakelit, fenolický plast chráněný ochrannou známkou, způsobil revoluci na trhu lisovaných a laminovaných dílů pro použití v elektrických zařízeních (Britannica, 2017).

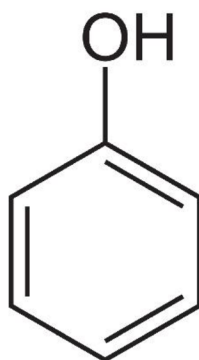
V současné době patří fenol-formaldehydová lepidla mezi nejdůležitější lepidla pro výrobu kompozitních materiálů na bázi dřeva (Thébault a kol., 2017 (2)).

Charakteristikou, která činí tyto pryskyřice neocenitelnými jako lepidla, je jejich schopnost dodávat odolnost vůči vodě, povětrnostním vlivům a vysokým teplotám lepeného spoje fenolickými lepidly při relativně nízkých nákladech (Pizzi, 2018).

3.2.1 Fenol

Fenoly jsou skupinou aromatických sloučenin s hydroxylovou skupinou vázanou přímo na aromatické jádro. Od alkoholů se liší tím, že se chovají jako slabé kyseliny a snadno se rozpouštějí ve vodném hydroxidu sodném, ale jsou nerozpustné ve vodném uhličitanu sodném (Knop a Pilato, 1985).

Chemický vzorec: C_6H_5OH



Obrázek 3: Funkční a strukturní vzorec Fenolu (Vlastní zpracování)

Až do konce 19. století se fenol získával především z černouhelného dehtu. S příchodem komercializace fenolických pryskyřic výrazně stoupla poptávka po fenolu. V současnosti se fenol získává převážně syntetickou cestou výrobou fenolu z kumenu (tzv. Hockův proces) (Weber a Weber, 2010).

Fenol je při okolní teplotě pevná látka bíle zbarvená. Bod tání fenolu je 40,9 °C a v roztaveném stavu je čistý fenol čirá a bezbarvá kapalina. Při vystavení vzduchu fenol rychle mění svou barvu na růžovou vzhledem k nečistotám (např. železo a měď), které se do fenolu dostaly během výroby či skladování (Weber a Weber, 2010).

Obsah vody přibližně 6 % činí fenol kapalným již při pokojové teplotě. K výrobě fenolických pryskyřic se používá směs 90 % fenolu a 10 % vody (Knop a Pilato, 1985).

Fenol je rozpustný v aromatických uhlovodících, alkoholech, ketonech, etherech, kyselinách a halogenovaných uhlovodících (Weber a Weber, 2010).

Chemické vlastnosti fenolu jsou způsobeny přítomností hydroxylové skupiny a aromatického kruhu, které jsou vzájemně komplementární při usnadnění elektrofilního i nukleofilního typu reakcí. To má za následek jedinečnou schopnost fenolu reagovat s formaldehydem za kyselých nebo zásaditých podmínek vedoucí buď k novolakovým pryskyřicím (kyselé podmínky reakce) nebo rezolovým pryskyřicím (zásadité podmínky) (Weber a Weber, 2010).

Fenol je vysoce toxický a expoziční limity musí být přísně kontrolovány. Personál, který zachází s fenolem, by měl nosit ochranný oděv, ochranné brýle a rukavice (Gardziella a kol., 2000).

V roce 2008 bylo největší využití fenolu s přibližně 44 % na výrobu Bisfenolu-A, následované výrobou fenolických pryskyřicemi s 26 % (Weber a Weber, 2010).

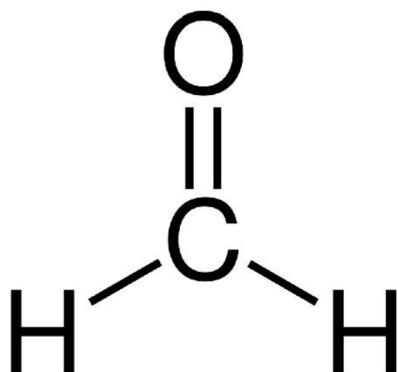
3.2.2 Formaldehyd

Formaldehyd je prakticky jediný materiál obsahující aldehyd používaný při syntéze průmyslových fenolických pryskyřic. Jedná se o první z řady alifatických aldehydů, který byl objeven v roce 1859 a od počátku 20. století se vyráběl v komerčním měřítku. Formaldehyd je jednou z nejdůležitějších průmyslových chemikálií především díky

rozmanitosti chemických reakcí a poměrně nízké ceně, která je závislá na ceně metanolu (Kowatsch, 2010).

Formaldehyd se vyrábí z methanolu dvěma základními procesy, a to procesem stříbrného katalyzátoru a procesem oxidů kovů (Kowatsch, 2010).

Chemický vzorec: HCHO



Obrázek 4: Funkční a strukturní vzorec Formaldehydu (Vlastní zpracování)

Za běžných teplot je formaldehyd bezbarvý plyn se štiplavým zápachem. Je vysoce reaktivní a běžně se s ním manipuluje ve vodných roztocích obsahujících různá množství methanolu, kde tvoří s rozpouštědlem převážně adukty. Pro výrobu pryskyřic se obvykle využívá 37 – 56 % vodný roztok formaldehydu (Gardziella a kol., 2000).

Formaldehyd je klasifikován jako chemická dráždivá látka. Při koncentracích nad 1 ppm způsobují páry formaldehydu podráždění při kontaktu s očima, nosem, hrdlem a plícemi. Kontakt s kapalným formaldehydem způsobuje poleptání očí, může vyvolat alergickou kožní reakci a pravděpodobně dráždí kůži. Zařízení, která vyrábějí nebo spotřebovávají formaldehyd, musí přísně kontrolovat expozici pracovníků podle limitů expozice na pracovišti (Gardziella a kol., 2000; Kowatsch 2010).

Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC; poradní výbor Světové zdravotnické organizace WHO) řadí z pohledu na karcinogenní účinky pro člověka formaldehyd do skupiny 1, jedná se tedy o látku pro člověka karcinogenní (IARC, 2021).

Použití formaldehydu

Komerčně je formaldehyd nejdůležitějším aldehydem. Močovino-, fenol- a melamin-formaldehydové pryskyřice představovaly v roce 2006 téměř 60 % světové poptávky (Kowatsch 2010).

Spotřeba formaldehydu závisí především na stavebním, automobilovém a nábytkářském trhu. Formaldehyd základní složkou používanou při výrobě mnoha každodenních produktů, jako jsou automobilové díly, počítačové čipy, překližky, dekorativní povrchy, nábytek, rozhlasové a televizní přijímače, různé sportovní vybavení a mnoho dalšího. Tež se používá se také ve zdravotnictví v prenatalní diagnostice a při konzervaci vakcín (Kowatsch 2010).

3.2.3 Rozdělení fenol-formaldehydových pryskyřic

Známe dva základní druhy PF a to resoly a novolaky (Frihart, 2013).

Novolaky jsou fenolické pryskyřice, které se připravují za kyselé katalýzy s poměrem formaldehyd/fenol (P/F) menší než 1. Polymerizace nebo vytvrzování novolakových pryskyřic vyžaduje přidání dalšího formaldehydu nebo činidel uvolňujících formaldehyd (Kumar a Pizzi, 2019).

Resoly jsou oproti tomu vyrobeny použitím poměru P/F vyšším než 1 při alkalických (zásaditých) podmínkách. Na rozdíl od novolakových pryskyřic není potřeba přidávat další formaldehyd k provedení vytvrzování, protože formaldehydu je již přebytek. Resoly se vytvrzují buď zahříváním nebo přidáním kyselých katalyzátorů (Kumar a Pizzi, 2019).

V této práci se budu zabývat resoly, jelikož se využívají pro výrobu HPL (Taverna a kol., 2015).

3.2.4 Výroba fenol-formaldehydové pryskyřice

Fenolické pryskyřice se vyrábí v opláštěných reaktorech z nerezové oceli, které jsou opatřeny kotvovým nebo turbínovým míchadlem, zpětným chladičem, vakuovým destilačním zařízením a zařízeními pro ohřev a chlazení. Roztavený fenol, formaldehyd (obsahující 37 – 42 % formaldehydu), voda a methanol vstoupí do reaktoru při molárním poměru P:F od 1:1,1 do 1:2 a je zahájeno míchání. K výrobě pryskyřice rezolového typu se do vsázky přidá alkalický katalyzátor, jako je hydroxid sodný, a poté se zahřeje na

80 – 100 °C. Reakční teploty se udržují pod 95 – 100 °C. Reakční doba se pohybuje mezi 1 až 8 hodinami, v závislosti na pH pryskyřice, poměru P:F, přítomnosti nebo nepřítomnosti zpomalovačů reakce (např. alkoholy) a teplotě reakce (Pizzi 2018).

Pryskyřice, které jsou rozpustné ve vodě a mají nízkou molekulovou hmotnost, se upravují při co nejnižší teplotě, obvykle kolem 40 – 60 °C. Je důležité, aby si kapalné, ve vodě rozpustné resoly zachovaly svou schopnost snadno se mísit s vodou (Pizzi, 2018).

3.2.5 Vlastnosti fenol-formaldehydové pryskyřice

Vlastnosti PF jsou viskozita 100 – 200 cP při 20 °C, obsah pevných látek 55 - 60 %, mísitelnost s vodou minimálně 250 % a pH 7 – 13 v závislosti na aplikaci, pro které je pryskyřice určena. Resoly na bázi fenolu jsou považovány za stabilní po dobu 3 – 9 měsíců (Pizzi, 2018).

Fenol-formaldehydové pryskyřice mají typicky hnědou barvu. Resoly mohou být tmavě žluté, oranžově načervenalé nebo nahnědlé. Novolaky jsou světlejší než resoly (Pizzi, 2018).

Mechanické vlastnosti vytvrzených PF pryskyřic jsou značně ovlivněny obsahem vlhkosti a obsahem plniva, změkčovadla či jiné přísady. Závislost mechanických vlastností na použitém plnivu platí zejména pro absorpci vody, pevnost v tahu a rázovou houževnatost. Pevnost ve smyku je závislá na přilnavosti k podkladu (Pizzi, 2018).

Pro výrobu HPL se používají vodou ředitelné kapalné resoly, které se obvykle vyrábějí reakcí 37% vodného roztoku fenolu (nebo formaldehydu) s 91% vodným roztokem fenolu při pH = 8 až 9. Tyto pryskyřice musí mít nízkou molekulovou hmotnost, výborné penetrační vlastnosti aby došlo k nasycení pórů papírů (Taverna a kol., 2015; Thébault a kol., 2017 (1)).

3.2.6 Použití fenol-formaldehydové pryskyřice ve dřevozpracujícím průmyslu

Největší celosvětovou spotřebou fenolických pryskyřic jsou lepidla na dřevo (Gomez-Bueso a Haupt, 2010).

Fenol-formaldehydová lepidla mohou sloužit téměř ve všech aplikacích pro lepení dřeva, za předpokladu, že lepidlo lze v sestavě zahřívat kvůli vytvrzení. V mnoha

případech však není nutná odolnost vůči vlivům prostředí, takže se používá levnější močovino-formaldehydové lepidlo (UF) (Frihart, 2013).

Fenolické pryskyřice se ve dřevařství používají převážně v segmentu výroby kompozitních materiálů na bázi dřeva. Příkladem mohou být výroba překližek, OSB desek, lepeného lamelového dřeva (Glulam či BSH), vrstveného dřeva (LVL – Laminated Veneer Lumber) a jiných konstrukčních materiálů, kde je požadována odolnost povětrnosti či vlhkosti (Gomez-Bueso a Haupt, 2010).

Jednou z technických nevýhod PF pryskyřice ve srovnání s alternativami je její relativně pomalá rychlost vytvrzování, která vyžaduje více času a tepla k jejímu vytvrzení než močovina-formaldehyd (UF), melamin-močovina-formaldehyd (MUF), melamin-formaldehyd (MF) nebo MDI (Gomez-Bueso a Haupt, 2010).

3.3 Lignin

Lignin je společně s celulózu a hemicelulózy základní složkou dřeva. Jedná se o amorfni aromatický polymer, jehož zastoupení se ve dřevě pohybuje převážně mezi 20 až 30 %, z čehož v listnatých dřevinách je obsah ligninu vyšší než v jehličnatých dřevinách. Hlavní funkcí ligninu jako fenolické složky je spojení vláken (mezibuněčná vrstva) a účinkuje také jako zpevňovací faktor celulózových vláken v rámci buněčných stěn. Lignin je termoplastický a má vysokou absorpci světla, v buněčných stěnách má hydrofóbní funkci a také dřevu dodává pevnost, především při tlakovém zatížení (Požgaj a kol., 1997).

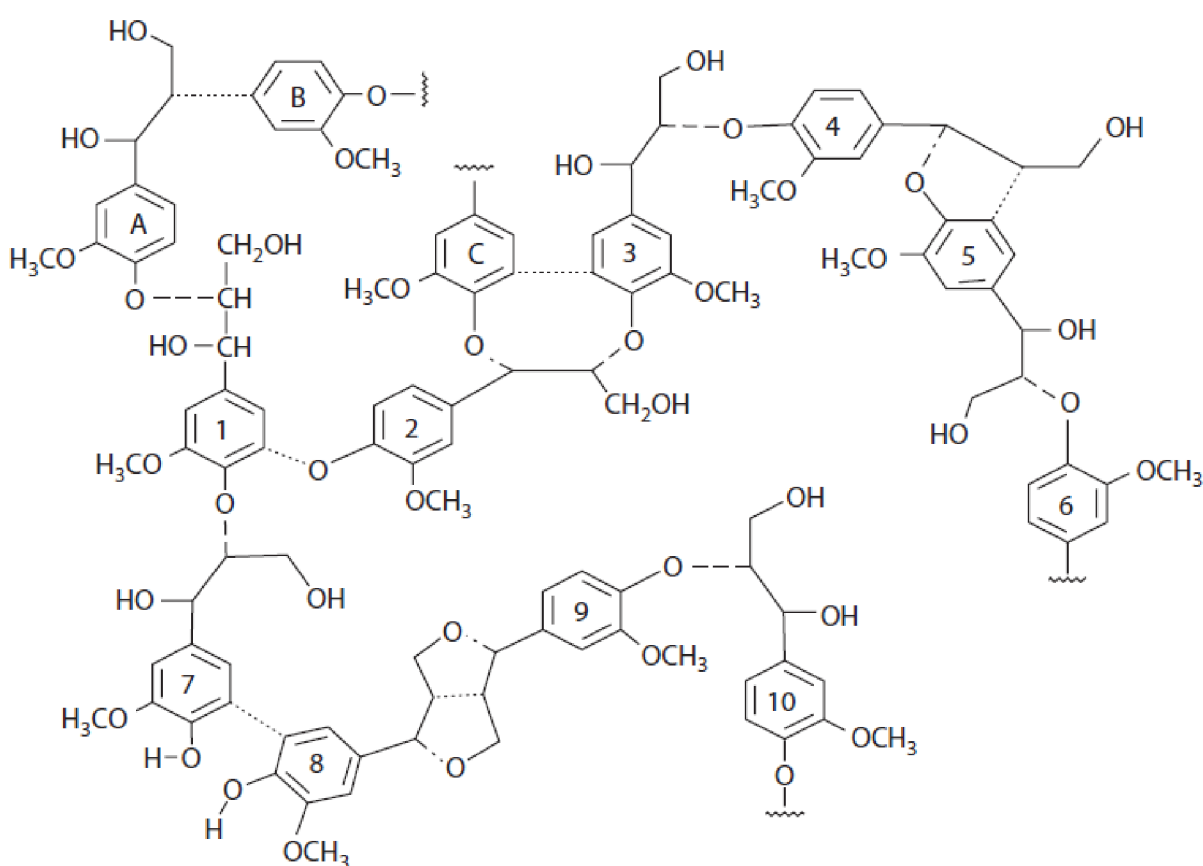
Lignin má trojrozměrnou síťovou strukturu a jeho struktura závisí na rostlinném druhu, lokalitě, ročním období atd. Díky své rozmanitosti není dodnes zcela známá struktura ligninu (Xu a Ferdosian, 2017).

3.3.1 Struktura ligninu

Lignin pochází z rostlin, vyskytuje se nejvíce po celulóze v rostlinách, slouží hlavně jako mechanická podpora a pojivo rostlinných vláken. Kromě toho se lignin podobá tmelu, který snižuje pronikání vody buněčnými stěnami xylému. Dále také působí lignin jako přirozená obrana proti poškození, aby omezila invazi nebezpečných enzymů do buněčné stěny (Ang a kol., 2019).

Ukládá se v buněčných stěnách a střední lamele jako inkrustující látka po vytvoření polysacharidů. Často se používá množné číslo „ligniny“ kvůli heterogenitě a strukturním variantám v závislosti na původu ligninu. (Sjorstrom a Westermark, 1999).

Lignin je fenolický polymer tvořený radikálovou kopulační polymerací tří monolignolů a má amorfni makromolekulární strukturu obsahující tři typy fenylypropanolů, tj. p-hydroxyl-fenylypropanol, guaiacyl-propanol a syringyl-propanol, spojený hlavně etherovými vazbami (uhlík-kyslík) a kondenzovanými vazbami (uhlík-uhlík) (Xu a Ferdosian, 2017).



Obrázek 5: Příklad struktury ligninu (Dimmel., 2010)

Klasifikovat ligniny lze několika způsoby, ale obvykle se dělí podle jejich strukturních prvků. Všechny dřevěné ligniny se skládají hlavně ze tří základních stavebních bloků guaiacylových, syringylových a p-hydroxyfenylových skupin, i když v mnoha různých typech dřev existují i jiné jednotky aromatického typu (Rowell a kol., 2013).

Ligniny z měkkého dřeva jsou hlavně polymeračním produktem koniferylalkoholu a nazývají se „guaiacyllignin“. Ligniny z tvrdého dřeva jsou hlavně „syringyl-guaiacyl lignin“, protože jsou kopolymerem koniferylových a sinapylalkoholů (Rowell a kol., 2013).

V aromatickém kruhu i v propanovém postranním řetězci jsou přítomny různé typy funkčních skupin, které ovlivňují vlastnosti a reaktivitu ligninu. Existují také chemické vazby mezi ligninem a hemicelulózami (Sjörström a Westermark, 1999).

Polyfenolická povaha ligninu je přisuzována jeho složkám, které zahrnují tři typy monolignolů (p-kumarylalkohol, koniferylalkohol a sinapylalkohol), všechny mají nesubstituovanou polohu C3 nebo C5 na aromatickém kruhu. Navíc, vzhledem k tomu, že má fenolické a alifatické hydroxylové skupiny, které mohou vytvářet chinonmethidové meziproducty schopné reagovat s aldehydem, taninem, fenolem a isokyanátem zahříváním za alkalických podmínek, je lignin vhodný pro použití jako chemikálie pro polymerační reakce (Ang a kol., 2019).

3.3.2 Produkce ligninu v papírenském průmyslu

Lignin je intenzivně hnědě zbarvená dřevěná složka, která je v papíru typicky nežádoucí, a proto se musí při výrobě světlých nebo bílých papírů odstranit z přilnutých celulósových vláken. Toho se dosahuje chemickým procesem rozvláknění dřevní hmoty (Thébault a kol., 2017 (2)).

Celosvětově nejpoužívanějším chemickým způsobem výroby buničiny pro výrobu papíru je sulfátový (zásaditý) proces následovaný sulfitovým (kyselým) procesem (Jurczykova a Kačík, 2020).

Sulfátový proces

Jak již bylo zmíněno, jedná se o světově nejrozšířenější výrobní způsob výroby papírenské buničiny, za což můžou hlavně výborné pevnostní vlastnosti produkované buničiny, vhodnost rozvláknění všech druhů dřeva a účinnost regenerace chemikálií z procesu. Nevýhodou oproti sulfitovému způsobu je tmavší barva, náročnější proces bělení a nižší výtěžek buničiny (Jurczykova a Kačík, 2020).

Při sulfátovém (kraft) procesu se dřevní hmota vaří ve varném roztoku zvaném též „bílý louh“, což je roztok tvořený z 65 % hydroxidem sodným (NaOH) a z 35 % sulfidem sodným (Na₂S). Varný louh ze dřeva odstraňuje lignin a částečně i hemicelulózy. Lignin není odstraněn pouze ze stěn vláknů, ale též ze střední lamely tak, aby se dřevní vlákna mohla oddělit. Samotná várka probíhá při vysokých teplotách (160 – 180 °C) zvýšeném tlaku (0,7 – 0,9 MPa) po dobu 3 – 6 hodin (Jurczykova a Kačík, 2020).

Sulfátový proces je schopen rozpustit asi 90 – 95 % veškerého ligninu přítomného ve výchozím materiálu. Celulóza je tedy oddělena jako pevná látka od tekuté frakce bohaté na lignin nazývané „černý louh“ (Calvo-Flores a kol., 2015).

Sulfátový (kraft) lignin je produkt, který se izoluje z černého louhu srážením a neutralizací kyselým roztokem a jeho následným sušením do pevného stavu. Sulfátové ligniny mají nízkou rozpustnost v kyselém vodném prostředí (Calvo-Flores a kol., 2015).

Tento typ ligninu má též nízký obsah síry, typicky 1 – 3 %. Sulfátové ligniny mohou být téměř bez cukrů, čímž mají obecně vyšší obsah fenolických skupin než ostatní typy ligninu a díky tomu jsou vhodné pro další zpracování na fenolické pryskyřice. Výhody a nevýhody sulfátového ligninu jsou uvedeny v tabulce 1. V současné době je více než 90 % objemu výroby sulfátového ligninu spalováno v papírnách a pouze asi 10 % se používá jako chemická surovina (Thébault a kol., 2017 (2)).

Tabulka 1: Výhody a nevýhody sulfátového lignimu (Thébault a kol., 2017 (2))

Výhody	Nevýhody
Vysoká dostupnost	Obsahuje síru
Nízká cena s vysokým obsahem fenolů	Částečně znovu kondenzované
Vhodné pro pryskyřice	Obsahuje hemicelulózy
	Nerozpustný v organických rozpouštědlech
	Nemá termoplastické vlastnosti
	Nízká funkčnost postranních řetězců
	Rozdíly v kvalitě

V České republice se v současné době sulfátová buničina vyrábí pouze v papírně Mondi Štětí a.s., i když ve světě zaujímá více než 80 % produkce buničiny (Jurczyková a Kačík, 2020).

Sulfitový proces

Sulfitový proces zaujímá přibližně 10 % světové produkce. Hlavními důvody jsou nižší pevnostní vlastnosti než u sulfátové buničiny, nemožnost použití borového dřeva a vyšší environmentální náklady. Výhodou je oproti tomu flexibilita výrobního postupu, což umožňuje výrobu několika typů a kvalit buničiny dle finální aplikace (Jurczyková a Kačík, 2020).

Při výrobě sulfitové buničiny lze použít různé chemikálie během varného procesu. Hlavními složkami varného roztoku je vodný roztok hydrogensířičitanu vápenatého ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$) případně hořečnatého ($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$) s obsahem rozpuštěného oxidu siřičitého (SO_2). Též se vyskytují várky s obsahem sodíku (Natrium-Calcium-Bisulfitové) či amoniaku (Amonium-Calcium-Bisulfitové). Nevýhodou použití $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ je nemožnost regenerace vzniklého výluhu, proto je dnes tato technologie na ústupu. Vaření dřevní hmoty probíhá při teplotách 125 – 135 °C, zvýšeném tlaku (0,5 – 0,6 MPa) po dobu 6 – 12 hodin (Jurczyková a Kačík, 2020).

Při delignifikaci přechází lignin a hemicelulózy do roztoku. Hlavními reakcemi ligninu jsou sulfonace, hydrolýza a kondenzační reakce. Sulfonace tvoří hydrofilní kyselé sulfonové skupiny, hydrolýza rozrušuje aryetherové vazby mezi fenylpropanovými jednotkami ligninu. Sulfonace a hydrolýza zodpovídají za delignifikaci a zvyšují hydrofilitu ligninu. Kondenzační reakce vedou ke vzniku nových stabilních vazeb uhlík-uhlík (C-C) a naopak potlačují rozpustnost ligninu. Mimo jiné vznikají z ligninu ve vodě rozpustné soli, které se nazývají lignosulfonany, které se mohou používat jako surovina pro výrobu různých chemických produktů (Jurczykova a Kačík, 2020).

Lignosulfonáty lze izolovat z použitých rozvláknovacích louhů různými metodami včetně srážení v alkoholu, dialýzy, elektrodialýzy, iontové exkluze, ultrafiltrace, podporované kapalinové membrány (SLM) a extrakce aminy (Xu a Ferdosian, 2017).

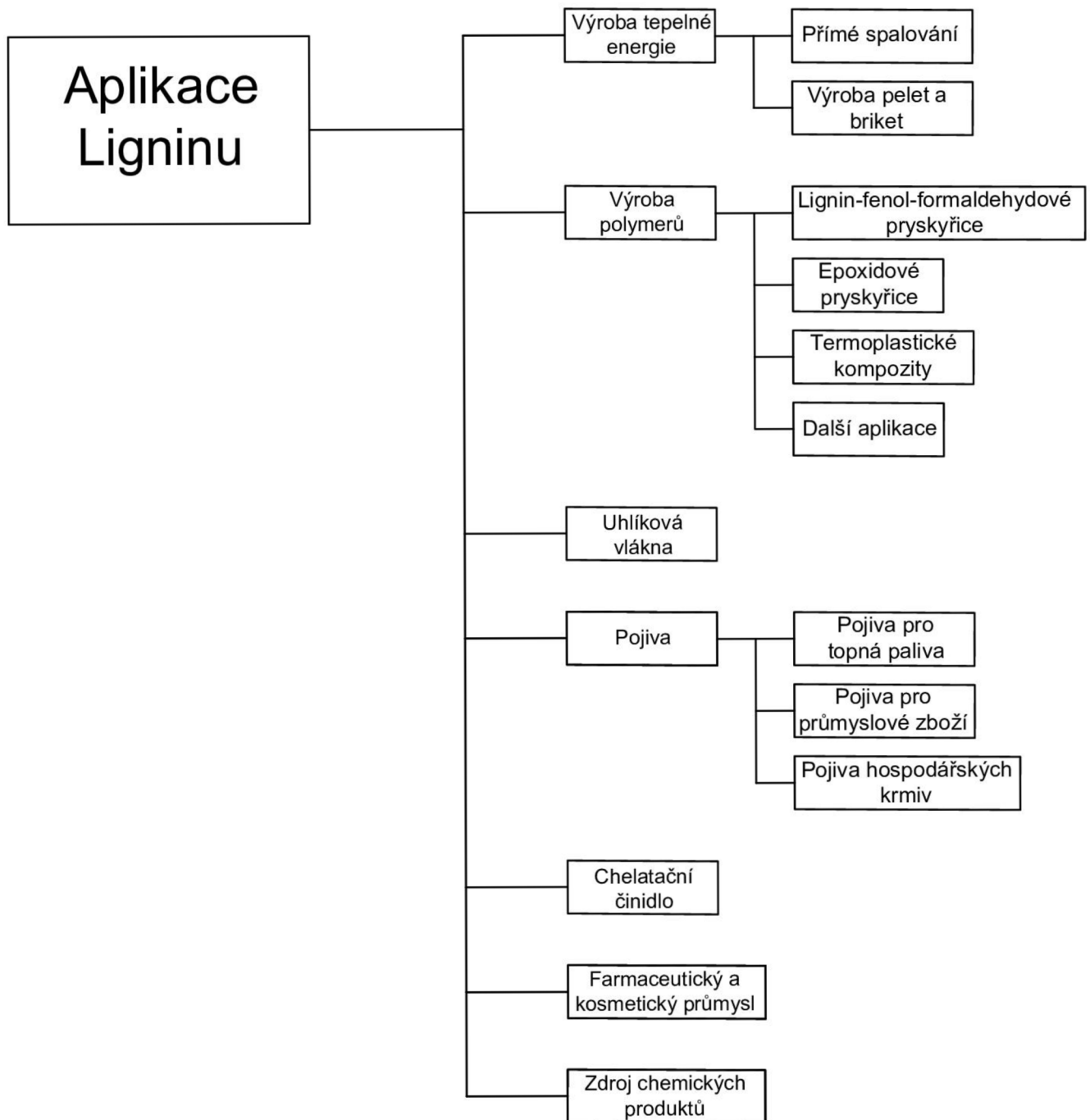
Mezi ligniny mají lignosulfonáty nejvyšší molární hmotnost. Uvádí se, že amonné lignosulfonáty z měkkého dřeva jsou nejvhodnější ligniny pro formulování PF pryskyřic, protože jsou rozpustné v různých organických rozpouštědlech, zatímco vápenaté, hořečnaté a sodné soli jsou rozpustné pouze ve vodě a tím tedy vykazují nejlepší výsledky z hlediska reaktivity ve srovnání s jinými solemi. Obsah síry se u lignosulfonanů pohybuje v rozmezí 3 – 8 %, což může vést k problémům s korozivními účinky a k nežádoucím inhibičním účinkům s katalyzátory používaných během chemické konverze (Thébault a kol., 2017 (2)).

V České republice se sulfitový proces výroby buničiny využívá pouze ve společnosti Lenzing Biocel Paskov a.s. (Jurczykova a Kačík, 2020).

3.3.3 Aplikace ligninu

Donedávna byl lignin považován za odpadní vedlejší produkt papírenského průmyslu a biorafinerií na výrobu ethanolu z celulózy. Převážná část takto vzniklého ligninu slouží v daných závodech ke spalování v regeneračních kotlích na výrobu tepla a elektřiny a malé množství ligninu (<1 %) se používá jako plniva například pro inkoustové laky, barvy a elastomerní matrice nebo povrchově aktivní a dispergační látky (Xu a Ferdosian, 2017).

V současné době znečištění životního prostředí a zvyšující se povědomí o omezených zdrojích naskytuje stále více příležitostí pro použití ligninu jako náhrady za fosilní suroviny a mohl by být použit při výrobě široké škály produktů, jako jsou plasty, chemické produkty, a uhlíková vlákna (Faruk a Sain, 2016).



Obrázek 6: Schéma využití ligninu (Vlastní zpracování)

Po zpracování a separaci je lignin komplexním biopolymerem s pozoruhodnými vlastnostmi, jako je biologická odbouratelnost a nízká toxicita nebo chemická funkcionalizace. Mezi další výhody ligninu patří biologická odbouratelnost, nízká toxicita a antioxidační vlastnosti. Ligniny při výrobě buničiny jsou vysoce pozměněné, zatímco ligniny extrahované přímo z biomasy jsou blíže přirozenému ligninu. Oba představují výzvu směrem ke komerčně hodnotnému konečnému použití (Calvo-Flores a kol., 2015).

Z ekonomického hlediska je lignin izolovaný buď z biomasy nebo papírenského průmyslu levnější než mnoho jiných vyráběných materiálů, ale hraje stejnou roli jako mnoho jiných chemikálií. Díky tomu je lignin velmi konkurenceschopný na jakémkoli cílovém trhu, kde by mohl být zaveden. I když je však na trhu každý rok celosvětově k dispozici obrovské množství ligninu a přes jeho nízkou cenu jsou ligniny z biomasy i vedlejších produktů papírenského průmyslu nedostatečně využívány (Calvo-Flores a kol., 2015).

Nevýhodou ligninu je jeho nízká reaktivita. Normálně lze lignin použít jako plnivo nebo může nahradit <20 – 30 hmot. % některých reaktivních složek v polymerech (jako jsou fenoly pro fenolové pryskyřice a polyoly pro polyuretany nebo Bisfenol-A pro epoxidové pryskyřice atd.). Pro zlepšení reaktivity ligninu lze využít modifikace ligninu, které zahrnují chemické, biologické, fotochemické a elektrochemické způsoby (Xu a Ferdosian, 2017).

Další překážkou rozšíření ligninu v aplikacích s přidanou hodnotou je především jejich nízká čistota, heterogenita, problémy se zápachem a barvou stávajících komerčních ligninů (Faruk a Sain, 2016).

3.3.3.1 Výroba tepelné energie

Lignin je uhlíkatý materiál se výhřevností 26,7 MJ/kg. Tato hodnota znamená, že má nejvyšší energetický obsah ze všech přírodních uhlíkových polymerních sloučenin. Díky tomu může být lignin začleněn jako přísada do několika typů paliv získaných z biomasy pro průmyslové a domácí použití (Calvo-Flores a kol., 2015).

Nejběžnější a největší využití ligninu je jeho spalování přímo v závodech na výrobu papíru. Na každý metr krychlový buničiny se vyrobí asi 7 m³ černého louhu. Černý louh je nejpozoruhodnějším palivem z biomasy v sulfátové celulózce, protože stále obsahuje kolem 50 % dřevní hmoty. Většina sulfátových celulózek používá regenerační kotle k regeneraci tohoto černého louhu, aby se jeho velká část následně spálila, a tak se vytvořila pára a obnovily se chemikálie z procesu vaření. Opětovné použití černého louhu je tedy účinnou technikou, která pomohla papírnám snížit environmentální problémy s emisemi. Pouze asi 1 – 2 % vyrobeného ligninu se používá k výrobě jiných produktů (Calvo-Flores a kol., 2015).

Lignin sám se objevil jako dobrý kandidát pro výrobu paliva nebo jako cenná přísada do palivových derivátů dřeva, jako jsou brikety a pelety. Zde lignin slouží jako přírodní pojivo a jeho výhřevnost pomáhá zlepšovat vlastnosti paliva (Calvo-Flores a kol., 2015).

3.3.3.2 Lignin pro výrobu polymerů

Začlenění ligninu pro přípravu polymerních materiálů bude pravděpodobně hlavní oblastí využití ligninu. Lignin, v jakékoli jeho formě, může být začleněn do polymeru jako makro-monomer nebo jako přísada. V prvním případě musí lignin vykazovat podobné funkční skupiny, jako jsou monomery použité na polymerech nebo kopolymerech. Kromě toho musí projít stejným typem reakce jako monomery, když jsou začleněny do polymerních řetězců. Ve druhém případě nedochází k reakci ligninu s monomery, ale je pouze smíchán s polymerem jako přísada, která je součástí jeho formulace (Calvo-Flores a kol., 2015).

Začlenění ligninu by mohlo mít příznivé účinky na vlastnosti konečných produktů, například lepší hustotu sesítní, tepelnou a UV stabilitu, lepší mechanické vlastnosti a biologickou odbouratelnost. Avšak polarita a relativně velká velikost částic ligninu by mohla omezit jeho mísitelnost s polymerní maticí. K překonání tohoto problému je vhodné před smícháním s termoplastickými polymery upravit lignin, aby se snížila jeho polarita (Xu a Ferdosian, 2017).

Lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice

Jak již bylo řečeno v kapitole 3.2 *Fenol-formaldehydová pryskyřice*, fenol-formaldehydová lepidla (PF) se široce používají k výrobě překližky, dřevotřískových desek, dřevovláknitých desek střední hustoty (MDF) a desek s orientovanými třískami

(OSB) Tato lepidla jsou však relativně nebezpečná kvůli toxické povaze fenolu a formaldehydu. Způsobem, jak zlepšit dopady na životní prostředí při výrobě těchto lepidel, je použití ligninu jako ekologicky šetrné volby, aby se zabránilo nebo snížilo toxicitu a nebezpečí výchozích materiálů. Vzhledem ke své vysoké dostupnosti, nízké ceně a netoxické povaze může být lignin vynikající alternativou k částečné substituci fenolu pro přípravu bezpečnějších lepidel (Calvo-Flores a kol., 2015).

Problematika týkající se lignin-fenol-formaldehydových pryskyřic je více rozebrána v kapitole 3.4.

Epoxidové pryskyřice na bázi ligninu

Epoxidové pryskyřice jsou dobře známé termostabilní polymery používané jako adheziva, pojiva, nátěry a další aplikace (Calvo-Flores a kol., 2015).

V epoxidových pryskyřicích slouží lignin jako biologická náhrada Bisfenolu-A (BPA), což je podobně jako u PF pryskyřic složka pocházející z petrochemického průmyslu. Přítomnost ligninu v epoxidové pryskyřici mění chemii výsledného produktu a tím ovlivňuje tepelné a mechanické vlastnosti epoxidové pryskyřice (Xu a Ferdosian, 2017).

Výrobu epoxidových pryskyřic na bázi ligninu lze rozdělit do tří kategorií: (1) fyzikální mísení ligninu a epoxidové pryskyřice, (2) epoxidace předupraveného ligninu a (3) přímá epoxidace ligninu. Omezení přístupu jednoduchého mísení spočívá v tom, že lignin může nahradit pouze malé procento (<20 – 30 hmot. %) epoxidových pryskyřic. Naproti tomu další dvě metody, umožňují dosáhnout vysokého substitučního poměru až po úplnou substituci materiálů na bázi ropy (jako je Bisfenol-A) ligninem (Xu a Ferdosian, 2017).

Termoplastické kompozity na bázi ligninu

Lignin se používá jako plnivo, matrice nebo spojovací činidlo pro celou řadu termoplastů, příkladem může být polypropylen (PP), polyethylen (PE), polyvinylchlorid (PVC), akrylonitril-butadienestyren (ABS), polystyren (PS), polyethylentereftalát (PET), polyvinylalkohol (PVA), termoplastický polyuretan (TPU) a jiné (Faruk a Sain, 2016).

Mísitelnost mezi ligninem a různými termoplasty zůstane klíčovým problémem z hlediska celkového výkonu a modifikace ligninu má vliv na zlepšení mísitelnosti mezi ligninem a termoplasty (Faruk a Sain, 2016).

Přidání ligninu do termoplastických kompozitů zvyšuje jejich tepelnou stabilitu. Ve většině případů vedlo zabudování ligninů do termoplastů ke špatné mechanické pevnosti kvůli jejich nízké kompatibilitě. Tato překážka by však mohla být překonána úpravou ligninu, navrženými novými metodami míchání, které naznačovaly lepší kompatibilitu a výsledkem jsou vyšší mechanické vlastnosti. Experimentální výsledky ukázaly, že lignin může významně zlepšit zpomalení hoření, rychlost krystalizace, antibakteriální vlastnosti, fotodegradaci, zpracovatelnost, absorpci vody a botnání ligninem vylepšených termoplastických kompozitů a směsí (Faruk a Sain, 2016).

Další aplikace

Pojem „tekuté dřevo“ označuje bioplast složený ze tří přírodních složek: lignin, celulózová vlákna a některé přírodní přísady (změkčovadla, barviva, antioxidanty atd.), jejichž obchodní název je Arboform®. Tento materiál byl vyvinut v roce 1996 a skládá se v podstatě z ligninu s nízkým obsahem síry (přibližně 30 %) a celulózy (přibližně 60 %) a je smíchán s přírodními přísadami, jako je například vosk. Tento materiál je plastový granulát, který lze roztavit a vstříkovat, takže jej lze nanášet běžnými stroji na zpracování plastů stejným způsobem jako petrochemický termoplast při teplotách pod 160 °C a lze z něj tvarovat do požadovaných tvarů. Arboform® lze upravit tak, aby po kontaktu s vodou přežil nepoškozen, a proto je základem pro výrobu jakéhokoli předmětu. Z tohoto materiálu lze vyrobit reproduktory, hudební nástroje, helmy, hodinky, jednoduché výrobky pro domácnost, nábytek, nástavce do interiéru auta, hračky a tak dále. Konečný produkt připomíná vysoce leštěné dřevo nebo může mít matnější povrch a vypadat jako plast používaný ve většině domácích potřeb. Kromě toho je vysoce recyklovatelný a je jedním z nejpoužívanějších polymerů vyráběných z ligninu (Calvo-Flores a kol., 2015).



Obrázek 7: Příklad využití Arboform® v módním průmyslu, profily například v automobilovém průmyslu, reproduktor jako předmět do domácnosti (BIOLASTICS, 2022)

Lignin lze použít též při syntéze polyuretanu (PU). Zde je nejrozšířenějším použitím výroba izolačních a stavebních pěn, ale dále je možné použití jako lepidlo, nátěry, speciální geokompozity či spotřební zboží (Faruk a Sain, 2016).

Dále lze lignin použít u kompozitů z přírodního kaučuku. Bylo zjištěno, že přítomnost ligninu v kaučukové formulaci zvyšovala hustotu sesíťování během zrychlení díky přítomnosti síry v ligninu, která se podílela na dalším sesíťování. Kromě toho přítomnost ligninu v kaučukových vulkanizátech značně zlepšuje většinu fyzikálně-mechanických vlastností, jako je pevnost v tahu při přetržení a prodloužení při přetržení u kompozitů s ligninem v jakékoli koncentraci, i když má zanedbatelný vliv na tvrdost. Navíc tepelná stabilita NR vulkanizátů byla podpořena přidáním ligninu (Xu a Ferdosian, 2017).

3.3.3.3 Lignin pro výrobu uhlíkových vláken

Lignin je přírodním obnovitelným zdrojem uhlíku a je jednou z bio-makromolekul, které mohou být slibným prekurzorem pro výrobu uhlíkových vláken. Uhlíková vlákna jsou slibnými materiály pro vyztužení polymerů díky svým specifickým vlastnostem včetně jejich pevnosti, tuhosti, nízké hmotnosti, únavovým charakteristikám, odolnosti vůči korozi a tepelné izolaci. Polymerní kompozity z uhlíkových vláken tedy nacházejí široké uplatnění v produktech pro námořnictví, sportovním vybavení, stavebnictví, leteckém a automobilovém průmyslu. Existují tři kategorie uhlíkových vláken, které obsahují lignin ve výrobních procesech: (1) uhlíková vlákna ze surového ligninu bez jakékoli další úpravy, (2) uhlíková vlákna z fyzikálních směsí lignin/polymer a (3) uhlíková vlákna z modifikovaného ligninu (Xu a Ferdosian, 2017).

3.3.3.4 Lignin jako pojivo

Již bylo zmíněno použití ligninu jako pojiva pro topná paliva, avšak existuje mnoho dalších příkladů peletizace a souvisejících technik spojených s ligninem. Jeden z nejvýznamnějších příkladů ligninu jako pojiva je založen na lignosulfonátech, což jsou účinná a ekonomická lepidla, působící jako pojiva pro mnoho průmyslového zboží. Tato vlastnost ligninu byla využita pro přípravu několika lisovaných materiálů. Běžným pojivem pro tento účel je systém zvaný LignoBond na bázi lignosulfonátů vápenatých (Calvo-Flores a kol., 2015).

Lumadue a kol. (2012) zkoumali využití pojivých vlastností ligninu pro výrobu náhražky slévarenského koksu. Ta byla vyrobena z briketovaných jemných antracitových částic (86 – 92 %), ligninu (2,3 – 8,6 %), silikonového prášku (4,5 %) a hydrolyzovaného kolagenu (0,9 %). Bylo prokázáno, že lignin extrahovaný z sulfátového černého louhu působí jako tavné pojivo pro jemné antracitové brikety, které mohou sloužit jako náhrada za koks ve slévárnách, pokud je zahrnuto 3 – 8 % ligninu. Vázané brikety hoří stejně rychle nebo rychleji než koks, neobsahují více čisté síry než koks a obsahují o 38 % vyšší energii na objem než koks.

Dalším způsobem využití ligninu je u peletizace hospodářských krmiv. Lignosulfonáty jsou netoxické pro hospodářská zvířata a jsou kompatibilní s mnoha krmivy používanými při této činnosti. Zdraví hospodářských zvířat a vlastnosti pelet jsou ve skutečnosti zlepšeny přidáním ligninu kvůli jeho přirozené antibiotické, antibakteriální a antioxidační aktivitě. Lignosulfonáty jsou určující pro fyzikální vlastnosti, jako je tvrdost a trvanlivost pelet, stabilita vůči vlhkosti a usnadňují přepravu, skladování a obecnou manipulaci s těmito krmivy (Calvo-Flores a kol., 2015).

3.3.3.5 Lignin jako chelatační činidlo

Chelatační činidlo je chemická sloučenina, která reaguje s kovovými ionty za vzniku stabilních, ve vodě rozpustných komplexů kovů. Činidlo přeskupuje chemické složení kovu a zlepšuje obecnou stabilitu kovu a pravděpodobnost vazby s jinými látkami. Chelatační činidla se používají v několika aplikacích, jako například v lékařství, při úpravách vody a odstraňování vodního kamene či kontrole koroze (Corrosionpedia Inc., 2020).

Lignosulfonáty jsou zdravotně nezávadné a levné materiály, které mají mnoho polárních skupin schopných tvořit cheláty s kovy. Lignin může sloužit jako nosič pro ionty mikroživin, jako je bor, mangan a železo, zabudovaných do rozpustné formy, která je schopna dodávat živiny rostlinám. Živiny se tak pomalu uvolňují do půdy v biologicky dostupné formě (Calvo-Flores a kol., 2015).

Na druhé straně přechodné kovy, jako je měď, kadmium, nikl, zinek, olovo a rtuť, představují environmentální problém jak pro lidské zdraví, tak pro udržitelnost ekosystémů. Odstranění těchto iontů z odpadních vod nebo náhodných úniků je primárním problémem, který je třeba řešit, aby byla zajištěna čistá a netoxická voda. V současné době se těžké kovy ze znečištěných vod odstraňují několika způsoby, které ovšem mají společné nevýhody v podobě vysokých nákladů, vysoké množství použitých chemikálií a neúplné odstraňování odpadních polutantů z vody. Adsorpční proces s ligninem je levnější, jednodušší a efektivní technika odstraňování těžkých kovů z odpadních vod a nabízí alternativu k dražším metodám (Calvo-Flores a kol., 2015).

3.3.3.6 Účinky ligninu ve zdravotnictví a jeho užití ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu

Nativní lignin a některé jeho přípravky a deriváty mají slibné výsledky v oborech, jako jsou lékařství a biologické vědní odvětví, kvůli jejich interakcím s živými organismy. Antioxidační, antivirové, protinádorové a antikarcinogenní aktivity jsou některé z vlastností, které byly ligninu připisovány. Lignin je známý pohlcovač volných radikálů a vlastnosti ligninů pohlcující radikály znamenají účinný antioxidační účinek (Calvo-Flores a kol., 2015).

Vinardell a kol. (2008) studovali antioxidační aktivitu některých průmyslových ligninů pocházejících z různých zdrojů a jeho potenciál pro kosmetické využití. Vysoká antioxidační kapacita ligninů, studovaná spolu s jejich vysokou bezpečností při aplikaci na citlivé části, jako jsou oči a kůže, otevřela nové perspektivy pro jejich potenciální použití pro kosmetické aplikace.

3.3.3.7 Chemické látky získávané z ligninu

Jedinečné chemické složení ligninu z něj činí velmi univerzální polymer a také přírodní zdroj mnoha vysoce hodnotných chemických produktů, které přesahují jednoduché a hromadné aplikace. Teoreticky může proces depolymerace ligninu narušit

ligninovou maticí do rodiny fenolických struktur, jako jsou kresoly, katecholy, resorcinoly, chinony, vanilin nebo guajakoly, což jsou všechny vysoce hodnotné chemikálie, které je obtížné získat i z klasického petrochemického průmyslu. Většina z těchto aromatických produktů jsou vysoce hodnotné molekuly kvůli svým vlastnostem, farmakologickým aplikacím a použití jako chemické meziprodukty pro syntézu jiných produktů. Fakt, že chemikálie získané z ligninu pochází z obnovitelné suroviny je velkou výhodou, proces však musí být také ekonomicky konkurenceschopný petrochemickým procesům, čehož prozatím není dosaženo (Calvo-Flores a kol., 2015).

3.4 Lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice pro lepení dřeva a materiálů na bázi dřeva

Fenol-formaldehydové pryskyřice po vytvrzení poskytují velkou adhezní pevnost, vysokou mechanickou pevnost, vynikající tepelnou stabilitu, nízkou počáteční viskozitu a odolnost proti vlhkosti. PF pryskyřice byly široce používány jako nátěry, formovací materiály, stejně jako lepidla na dřevo a materiály na bázi dřeva, jako např. překližky, desky s orientovanými třískami (OSB) a dřevotřískové desky, waferboard, lepené konstrukční řezivo a jiné (Xu a Ferdosian, 2017).

Tato lepidla jsou však relativně nebezpečná kvůli toxické povaze fenolu a formaldehydu. Kromě toho je formaldehyd ve velmi vysokých koncentracích podezřelý z karcinogenity. V důsledku toho se mnoho výrobců obrací k lepidlům s nižšími emisemi formaldehydu. Způsobem, jak zlepšit dopady na životní prostředí při výrobě těchto kompozitních materiálů ze dřeva, je použití ligninu jako ekologicky šetrné volby, aby se zabránilo nebo snížilo toxicitu a nebezpečí výchozích materiálů (Calvo-Flores a kol., 2015).

Lignin má fenolickou strukturu, která umožňuje jeho potenciální náhradu fenolu při syntéze PF pryskyřic. Kromě toho má lignin několik vlastností atraktivních pro použití jako lepidla, např. vysokou hydrofóbnost, nízkou teplotu skelného přechodu, nízkou polydisperzitu z hlediska distribuce molekulové hmotnosti a vysokou funkčnost (Xu a Ferdosian, 2017).

Lignin je schopen vázat uvolňování škodlivého formaldehydu a tím zlepšovat ekologické vlastnosti lepidla schopného vázat deriváty dřeva, jako jsou překližky, vodní desky, OSB desky a dřevotřískové desky (Calvo-Flores a kol., 2015).

Nemodifikovaný technický lignin má ve srovnání s fenolem větší molekulární strukturu a menší reaktivitu vůči formaldehydu, z toho důvodu lze bez předchozí úpravy v PF lepidlech nahradit fenol až 30 – 50 % ligninem, aniž by se podstatně změnila vlastnosti konečné pryskyřice (Xu a Ferdosian, 2017).

Pro zlepšení reaktivity ligninu je nutné provést před syntézou lignin-fenol-formaldehydových (LPF) pryskyřic jeho chemické modifikace (např. methylolace, demethylolace, fenolace a sulfonace) či termochemické modifikace (pyrolýza a depolymerizace ligninu). Výkon konečné LPF pryskyřice na dřevo závisí na vlastnostech ligninu, jako např. typ ligninu, zdroj ligninu (měkké dřevo/tvrdé dřevo), typ předúpravy a molekulová hmotnost a na podmínkách syntézy (poměr substituce fenolu, molární poměr F/P, reakční teplota a reakční doba) (Xu a Ferdosian, 2017).

Fenolace je jednou z nejpoužívanějších modifikačních metod lignosulfonátu a účelem této metody je zvýšení obsahu fenolických hydroxylových skupin a zjednodušení struktury lignosulfonátu. Lignin může být zpracován fenolem v přítomnosti organických rozpouštědel, jako je methanol nebo ethanol, před syntézou pryskyřice. Tento proces se nazývá fenolace. Během procesu fenolace se lignin tepelně zpracovává s fenolem v kyselém prostředí, což vede ke kondenzaci fenolu s ligninovým aromatickým kruhem a postranním řetězcem. Během procesu se také štěpí etherové vazby, což snižuje molekulovou hmotnost molekuly ligninu. Výsledný materiál může reagovat s formaldehydem za alkalických nebo kyselých podmínek a syntetizovat rezolové nebo novolakové pryskyřice (Hu a kol., 2011).

Demethylolace pracuje s faktem, že více než polovina potenciálně reaktivních aromatických hydroxylových skupin v sulfátovém ligninu je blokována methylovými skupinami. Pokud by bylo možné takové methylové skupiny odstranit, pak by výsledný materiál měl mnohem více volných fenolických skupin a byl by tedy reaktivnější (Hu a kol., 2011).

Oxidační úprava ligninu je slibným způsobem, jak získat vysoce funkcionalizované, monomerní nebo oligomerní produkty, jako je vanilin, syringaldehyd

a 4-hydroxybenzaldehyd, které mohou sloužit jako výchozí materiály pro další zhodnocovací procesy v chemickém a farmaceutickém průmyslu (Ang a kol., 2019).

Aby se zlepšila reaktivita ligninu vůči síťovacím činidlům, jako je formaldehyd, obvykle se používá typ chemické modifikační techniky nazývané hydroxymethylace nebo methylolace. Hydroxymethylace zlepšuje reaktivitu ligninu zavedením reaktivních funkčních skupin do molekul ligninu (Ang a kol., 2019).

Fenylpropanové jednotky v ligninu jsou zdrojem fenolických sloučenin. Hydrolýza může depolymerovat lignin odtržením etheru, který váže fenyl-propanové jednotky dohromady, a tak vzniknou nízkomolekulární fenolické sloučeniny. Voda za téměř a nadkritických podmínek je unikátním rozpouštědlem pro degradaci nabobtnalé biomasy a pevných odpadních polymerů (Hu a kol., 2011).

Komerčním příkladem produkce fenol-formaldehydových pryskyřic s nahrazením fenolu ligninem může být společnost Prefere Resins Holding GmbH. Prefere Resins je lídrem ve výrobě individuálních a technicky inovativních fenolových a amino pryskyřic. Produkují fenolické pryskyřice jak pro konstrukční účely (např. pro materiály na mázi dřeva či impregnaci papíru), tak pro průmyslové aplikace (např. pro abraziva, automobilové filtry, třecí materiály, žáruvzdorné materiály, textilní plsti atd.), či izolační materiály (Prefere Resins, 2022).

Společnost Prefere Resins disponují moderními laboratořemi a výrobními zařízeními, kde pro své zákazníky vyvíjí a vyrábí produkty a formulace optimalizované pro jejich aplikace. V těchto laboratořích též dochází k výzkumu pryskyřic z udržitelných zdrojů. Společnost dělá kroky ke splnění své „*Mission zero 2050*“, kdy se chce do roku 2050 stát čistě CO₂ neutrální výrobou (Prefere Resins, 2022).

Jedním z kroků firmy k dosažení CO₂ neutrální stopě je právě využití ligninu ve fenol-formaldehydových pryskyřicích. Po více než 20 letech výzkumu se společnosti podařilo v roce 2017 zformulovat lignin ve velkém jako biologickou surovinu pro průmyslovou výrobu vysoce kvalitních fenolických pryskyřic. Zpočátku lignin využili jako pojivo pro překližkové materiály, ve kterém je možno až 90 % fenolu nahradit ligninem. Dále v roce 2020 vyvinuli pryskyřici na bázi ligninu pro fenolickou pěnu. Společnost věří, že do budoucna nebudou jako biologickou náhradu využívat pouze lignin, ale i další biologické náhrady například za fenol a methanol (Prefere Resins, 2022).

4 Praktická část

V této části je uvedena metodika přípravy vzorků a metodika provedených zkoušek. Dále jsou zde uvedeny výsledky a diskuze provedených zkoušek.

4.1 Metodika práce

4.1.1 Materiál

Pro výrobu laminátů byl použit speciální kraftový papír určený pro dekorativní, kompaktní a jiné laminátové aplikace Advantage MF Boost o plošné hmotnosti 120 g/m² (Mondi Group), jehož parametry jsou uvedeny v příloze 1.

Fenol-formaldehydové lepidlo bylo použito Prefere 70 5703L (Prefere Resins Germany GmbH.) s vlastnostmi viz. příloha 2.

Pro syntézu lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice byl použit sulfátový (kraft) lignin z tvrdého dřeva získaný z černého louhu papírenského průmyslu (Mondi Group; CAS: 8068-05-1). Tento sulfátový lignin byl získaný po vysrážení a promytí vodou/mírně kyselým prostředím. Jeho pH se pohybuje v rozmezí 2,5 - 4,5 (10% roztok).

Dále byl použit 99,5% fenol (Penta s.r.o.; CAS: 108-95-2) a 36–38% roztok formaldehydu (Penta s.r.o.; CAS: 50-00-0).

4.1.2 Izolace ligninu

Lignin byl izolován během krátkodobé výzkumné stáže v laboratoři rakouského závodu firmy Mondi Neusiedler ve spolupráci se spolužákem Bc. Vojtěchem Podzimkem, pod odborným dohledem Grigory Zinovyeva, MSc.

Nejprve byly připraveny potřebné suroviny, jimiž byl černý louh s obsahem ligninu přibližně 41 %, který pocházel z ruského závodu na výrobu buničiny Mondí, a dále bylo potřeba 2M roztok kyseliny sírové (H₂SO₄), kterou byla přímo na místě ředěna z koncentrované kyseliny sírové pomocí destilované vody. Později také byla využita recyklovaná kyselina sírová, která vznikla z předchozí várky izolace ligninu.

Část černého louhu byla přelita do kádinky o obsahu 2000 ml. Tento louh měl pH 12 a cílem bylo snížit toto pH na 2, čehož bylo dosaženo právě přidáváním kyseliny sírové.

Reakce probíhala za zvýšené teploty 80 °C a stálého míchání pomocí magnetického dipólu. Srážení ligninu muselo být prováděno v odvětrávané digestoři, jelikož reakci doprovázel silný zápach a docházelo k pění. Právě na tvorbě pěny závisela rychlost přidávání kyseliny, jelikož při dosažení neutrálního pH (6–7) byla pění reakce obzvláště rychlá a musel být dán důraz na to, aby nedošlo k úniku pěny z kádinky. U reakce bylo pH pravidelně sledováno pomocí lakmusového papírku. Jakmile roztok dosáhl pH 2, byl přelit do připravené nádoby a reakce byla opakována s další částí přiděleného černého louhu.



Obrázek 8: Průběh reakce černého louhu s kyselinou sírovou (Vlastní zpracování)

Jakmile bylo získáno dostatečné množství roztoku s vysráženým ligninem, byla započata souběžně s procesem srážení ligninu z černého louhu také s filtrací vysráženého louhu. Tento proces probíhal v odvětrávané komoře. Filtrace byla provedena za sníženého tlaku, k čemuž bylo třeba Büchnerovu nálevku, do které byl vložen filtrační papír č. 4, nálevka byla vsazena do hrdla odsávací baňky napojené na vývěvu. Do nálevky byl

postupně a opatrně vléván roztok s vysráženým ligninem, dokud v nálevce nevznikl z ligninu požadovaný filtrační koláč.

Vzniklý filtrační koláč ligninu byl přendán do nádoby, kde došlo k jeho rozmíchání v okyselené destilované vodě (pH 2–3), tato suspenze byla znovu filtrována podle předchozího postupu. Tento krok se nazývá promývání ligninu, dále byl opakován ještě jednou s čerstvě okyselenou vodou a následně ještě dvakrát pomocí čisté destilované vody.



Obrázek 9: "Filtrační koláč" vzniklý z vysráženého ligninu (Vlastní zpracování)

Takto vymytý lignin byl vložen do sušárny při teplotě 105 °C, dokud nedošlo k jeho vysušení do konstantní hmotnosti. Produktem byl izolovaný lignin, který byl následně zaslán na univerzitu pro účely praktické části diplomové práce.

4.1.3 Výroba lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice

Pro tuto diplomovou práci bylo vyrobeno několik typů lignin-fenol-formaldehydových pryskyřic. Konkrétně se jednalo o pryskyřice vyrobené přidáním ligninu o různém poměru do komerční fenol-formaldehydové pryskyřice a dále o vlastní syntetizovanou lignin-fenol-formaldehydovou pryskyřici. Souhrn jednotlivých variant pryskyřic a provedených zkoušek naleznete v tabulce 5 v kapitole 4.1.7.

4.1.3.1 Výroba lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice z komerční PF pryskyřice

Při výrobě této pryskyřice byla použita komerční PF pryskyřice Prefere 70 5703L, do které bylo při zvýšené teplotě a za stálého míchání přidáno 1 %, 5 % a 10 % sulfátového ligninu.

Nejprve byla pomocí analyzátoru vlhkosti MB – 23 (Ohaus®) zjištěna vlhkost PF pryskyřice a samotného ligninu, aby bylo možné vypočítat množství potřebného ligninu na sušinu PF lepidla.

Po odvážení potřebného množství surovin bylo do kádinky s pryskyřicí pomalu přidáván odvážený lignin při zvýšené teplotě pryskyřice na 65 °C za stálého míchání magnetickým dipólem. Po přidání veškerého odváženého ligninu byla směs ponechána při zvýšené teplotě a míchání dalších 30 minut, aby došlo k úplnému promíchání.

Tyto pryskyřice byly označeny KLPF s číslem, které se rovnalo procentuálnímu přidání sulfátového ligninu ke komerční PF pryskyřici, tedy KLPF-1, KLPF-5 a KLPF-10.

4.1.3.2 Výroba vlastní lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice

Pro výrobu této pryskyřice byl potřeba sulfátový lignin, 99,5% fenol, 36 – 38% roztok formaldehydu a hydroxid sodný.

Nejprve byla připravena aparatura, kdy nad magnetické míchadlo s ohřevem byl do stojanu umístěn zpětný chladič (do něhož nemusela být zapojena chladící voda, nýbrž sloužil jako dávkovač při přikapávání a pojistka). Aby došlo ke zkapalnění fenolu, tak byl v lahvi pomocí vodní lázně zahříván na teplotu 40 – 60 °C. Dále byl do kádinky navážen 1,5 g ligninu, který byl následně umístěn do Erlenmayerovy baňky o objemu 250 ml s přidáním magnetickým dipólem. Kádinka po odvážení ligninu byla vypláchnuta

100 ml rozpuštěného fenolu a vzniklá suspenze byla zahrívána na teplotu 65 °C za stálého míchání. K míchané směsi bylo v několika krocích (3 – 5) přidáváno celkem 4 g hydroxidu sodného, kvůli neutralizaci kyselého ligninu. Do zábrusu Erlenmayerovy baňky byl nasazen zpětný chladič a pomocí pipety bylo postupně přidáváno 25 ml formaldehydu, aby byl dodán v mírném nadbytku. Jakmile byla směs připravena, tak byl obsah Erlenmayerovy baňky převeden do krystalizační misky o průměru 140 mm, ve které se směs dále zahřívala po dobu 2 hodin. Po uplynutí této doby byl vypnut přívod tepla a směs byla ponechána samovolně zchladnout na pokojovou teplotu.

Takto vyrobená pryskyřice byla stabilně tekutá. Při pokusu vytvrzování došlo k jejímu vytvrzení na kusu dřeva při teplotě přesahující 120 °C.

4.1.4 Výrobní proces vysokotlakých laminátů

4.1.4.1 Prvotní stanovení kroků výrobního procesu

Při tomto kroku byly stanoveny a upraveny postupy pro následnou laboratorní výrobu laminátů na bázi papíru. Pro stanovení vhodného výrobního procesu byly použity dva typy sulfátového papíru o plošné hmotnosti 90 g/m² a 120 g/m², které byly upraveny na formát A5 (148 × 210 mm). Pro impregnaci byla použita PF pryskyřice LIGNOFEN G/3/D (LERG s.a.) určená pro výrobu voděodolné překližky. Technický list najdete v příloze 3.

Stanovení kroků impregnace papírů

Do plastové nádoby byla rovnoměrně rozlita PF pryskyřice. Následně byl do nádoby vložen arch papíru formátu A5, který byl manuálně otáčen tak, aby došlo k jeho rovnoměrnému pokrytí pryskyřicí. Po rovnoměrném pokrytí plochy papíru byl daný papír volně vložen na dno impregnační nádoby a proces byl opakován, dokud nebylo dosaženo nanesení lepidla na požadovaný počet papírů. Papíry byly volně vrstveny v nádobě na sebe, kdy byl kladen důraz, aby vždy mezi jednotlivými archy papíru byla vrstva pryskyřice.

Následně byla impregnační nádoba s papíry vložena do impregnační komory VTIZ 0,5 × 2 (VYVOS Spol. s.r.o.). V komoře byla zahájena samotná fáze tlakové impregnace. Nejprve byl v komoře vyvolán podtlak o hodnotě -0,07 MPa, který byl udržován po dobu 10 minut. Následně byl v komoře vyrovnán tlak a přešlo se na fázi

přetlakové impregnace, kdy byl použit přetlak přibližně 0,5 MPa udržovaný opět po dobu 10 minut. Po uplynutí této doby došlo znovu k vyrovnání tlaku v komoře a následnému vyjmutí nádoby s impregnovanými papíry.



Obrázek 10: Impregnační komora VTIZ 0,5 x 2 VYVOS Spol. s.r.o. (Vlastní zpracování)

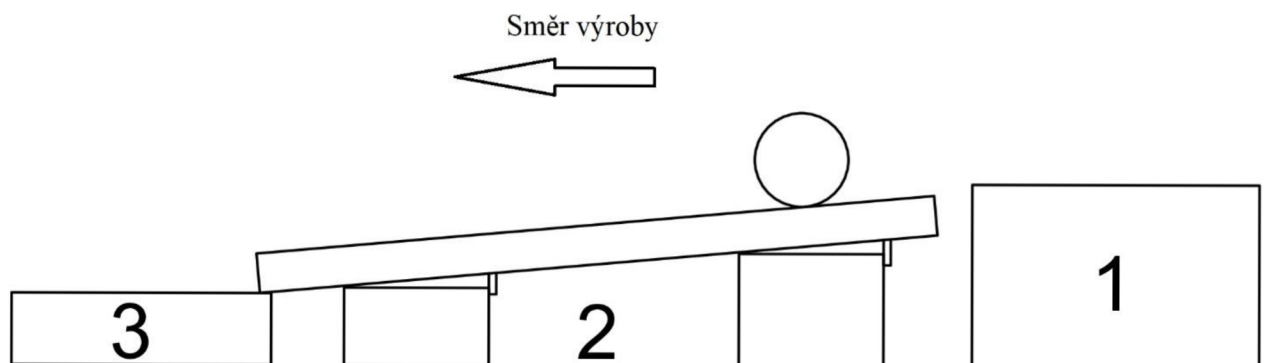
Po vyjmutí nádoby z impregnační komory bylo pozorováno, že změny teplot doprovázející změny tlaků během impregnace mají nepříznivý vliv na použitou pryskyřici v podobě zvýšení viskozity a s tím spojenou zhoršenou možností následující impregnace.

Aby došlo k odstranění přebytečného lepidla z papírů, byly jednotlivé archy zavěšeny nad nádobou a ponechány 15 minut vyset, aby došlo k odkapání lepidla.



Obrázek 11: Ukázka odstranění přebytků lepidla odkapáním (Vlastní zpracování)

Zde bylo pozorováno nedokonalé odstranění přebytků pryskyřice, a především vyšší koncentrace pryskyřice na straně papíru, kde docházelo k odkapávání. Proto byl pro následnou výrobu laminátů pro tuto diplomovou práci vyvinut přípravek znázorněný na obrázku 12, simulující odstranění přebytku lepidla během průmyslové impregnace papírů pro výrobu HPL.



Obrázek 12: Schéma přípravku na odstranění přebytku lepidla: 1 - nádoba s impregnovanými archy papíru; 2 - nakloněná rovina s postranicemi, mezi kterými se pohybuje dřevěný válec; 3 - nádoba na odkapání přebytků lepidla (Vlastní zpracování)

Příjem lepidla byl vypočten podle vzorce:

$$wpg = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100 (\%)$$

wpg – procentuální vyjádření přijaté pryskyřice papírem (%)

m_1 – hmotnost papíru před impregnací (g)

m_2 – hmotnost papíru po impregnaci a sušení (g)

Tabulka 2: Příjem lepidla v závislosti na typu papíru

Typ papíru	Neimpregnovaný papír (g/m²)	Impregnovaný papír (g/m²)	Příjem lepidla (%)
80 g/m ²	79,79	360,36	351,61
120 g/m ²	120,66	347,49	188

V tabulce 2 je vidět, že papír o plošné hmotnosti 80 g/m² vykazoval velmi vysoký příjem lepidla. Vzhledem k vysoké spotřebě lepidla a zároveň velice špatné manipulaci s impregnovaným papírem byl pro výrobu laminátů pro diplomovou práci zvolen papír s plošnou hmotností 120 g/m².

Stanovení kroků sušení

První pokus o výrobu laminátu byl z archů papírů, které prošly pouze odstraněním přebytků lepidla. Tyto archy papíru měly příliš vysokou vlhkost, což mělo za následek to, že při jejím nadměrném úniku během procesu lisování došlo k explozi jednotlivých archů papíru.

Bylo tedy potřeba zařadit krok sušení archů papíru. Zkoumány byly dvě teploty (konkrétně 40 °C a 70 °C) a doba, během které dojde k požadovanému vysušení papírů. Při teplotě 40 °C byla stanovena doba 60 minut a při teplotě 70 °C došlo k vysušení během 20 minut.

Vzhledem k úspoře času byla zvolena teplota sušení 70 °C. Po procesu sušení byly archy papírů navrstveny a přemístěny k lisování.

Stanovení kroků při procesu vrstvení a lisování

Několik zkušebních laminátů bylo vyrobeno s různým počtem vrstev papírů a z různých typů papíru. Jednotlivé papíry byly vrstveny na voskový papír a po navrstvení byly též voskovým papírem zakryty, aby nedošlo k přilepení laminátů k lisovacím deskám.



Obrázek 13: Vyhříváný hydraulický lis RLB 45-8 TOS Rakovník (Vlastní zpracování)

Takto navrstvený soubor byl vložen do lisu RLB 45-8 (TOS Rakovník). Lisovací parametry byly voleny s ohledem na množství vrstev, konkrétně čas lisování byl 10 – 15 minut, teplota 130 °C. Lisovací tlak bylo nutné dopočítat z údajů o lisu uvedených v tabulce 3.

Tabulka 3: Parametry lisu RLB 45-8 pro výpočet maximálního tlaku

Parametry lisu RLB 45-8	Hodnota z technického listu
Celková tlačná síla	45 t
Rozměr pracovního stolu	400 x 360 mm
Tlak v hydraulickém systému	220 bar

Při převodu celkové tlačné síly 45t na newtony (N), získáme sílu 450 000 N. Následně jsme schopni vypočítat maximální tlak deskami lisu pomocí vzorce:

$$P = \frac{F}{S} \text{ (MPa)}$$

P – maximální tlak lisu (MPa)

F – celková tlačná síla lisu (N)

S – rozměr pracovního stolu (mm²)

Tímto výpočtem jsme dosáhli maximálního tlaku vyvolaného lisem na celkovou plochu pracovního stolu desky, který činí 3,125 MPa.

Laboratorně vyráběné lamináty byly lisovány při maximálním tlaku lisu, který podle předchozího vzorce pro výpočet tlaku u laminátu o rozměrech 297 x 210 mm činil 7,215 MPa.

V tabulce 4 můžete pozorovat parametry finálních laminátů, jako jsou typ papíru, počet archů papíru, lisovací čas a finální tloušťka laminátu.

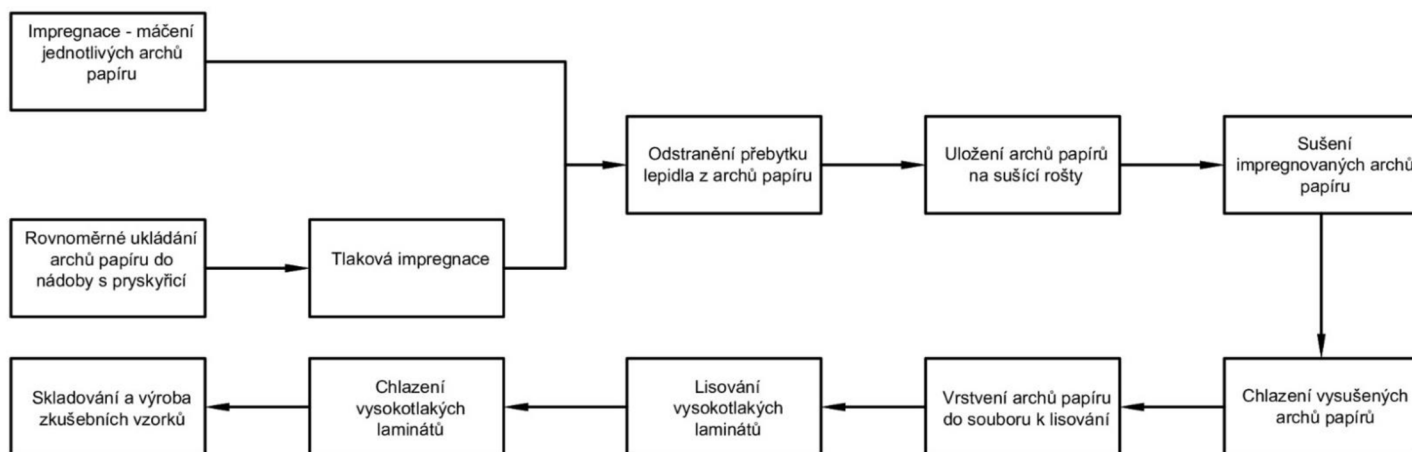
Tabulka 4: Parametry zkušebních laminátů

Typ papíru	Počet vrstev	Lisovací čas (min.)	Výsledná tloušťka HPL (mm)
80 g/m ²	40	10	6
120 g/m ²	20	10	4
120 g/m ²	30	12	5,5 – 6
120 g/m ²	40	15	8 – 9*

* tloušťka dosažena po povrchové úpravě

4.1.4.2 Výroba laminátů na bázi papírů impregnovaných hybridní lignin-fenol-formaldehydovou pryskyřicí

Byly vyrobeny čtyři varianty laminátů na bázi papíru. Pro výrobu všech bylo použito 30 archů papíru formátu A4 (210 × 297 mm) o plošné hmotnosti 120 g/m². Jednotlivé lamináty se lišily typem použitého lepidla či výrobním postupem. Souhrn jednotlivých variant laminátů a provedených zkoušek naleznete v tabulce 6 v kapitole 4.1.7.



Obrázek 14: Schéma laboratorní výroby vysokotlakých laminátů (Vlastní zpracování)

Prvním typ laminátu byl impregnován komerční PF pryskyřicí Prefere 70 5703L. Jednotlivé archy papíru byly v tomto případě impregnovány pouze máčením v impregnační lázni (tedy bez kroku tlakové impregnace v autoklávu). Každý arch byl třikrát z každé strany zcela ponořen do PF pryskyřice, následně se přešlo k odstranění přebytků lepidla pomocí připraveného přípravku (sestavujícího z nakloněné pevné desky a pohyblivého válce), který simuloval skutečnou průmyslovou výrobu. Jednotlivé archy impregnovaného papíru byly vloženy na rošty, které po nanesení lepidla na požadované množství papírů (30 archů), byly vloženy do sušárny. Parametry sušení byly nastaveny na 70 °C po dobu jedné hodiny. Po uplynutí této doby byly papíry vyjmuty a předány na podložku s voskovým papírem, aby zde došlo k ochlazení jednotlivých papírů. Ochlazování trvalo přibližně jednu hodinu, během které byla sušena další série impregnovaných papírů. Po uplynutí této doby byly archy papíru navrstveny na sebe. Navrstvený soubor byl přemístěn k vyhřívanému lisu RLB 45-8 (TOS Rakovník), kde na spodní a vrchní stranu souboru byl vložen voskový papír, aby nedošlo k nechtěnému přilepení laminátu k deskám lisu. Následně byl soubor vložen do lisu a započalo samotné lisování. Parametry lisování byly následující: lisovací teplota 160 °C, lisovací tlak

7,215 MPa; lisovací čas 20 minut. Po uplynutí lisovacího času byl hotový laminát vyjmut z lisu a byl po dobu 20 minut uchován zatížen mezi dvěma ocelovými deskami, aby došlo k ochlazení a zamezilo se nežádoucímu kroucení laminátů. Po 20 minutách byl laminát vyjmut, označen a uskladněn. Tato varianta byla označena jako PF-A.

Druhý typ laminátu byl opět pojen komerční PF pryskyřicí Prefere 70 5703L, ovšem zde byla aplikována tlaková impregnace. Jednotlivé archy papíru byly rovnoměrně pokryty pryskyřicí a po nanesení pryskyřice na požadovanou sérii (30 archů) byly papíry v impregnační nádobě vloženy do tlakové impregnační komory VTIZ 0,5 x 2 (VYVOS Spol. s.r.o.), kde byl vyvolán tlak přibližně 0,5 MPa. Po 15 minutách byl v impregnační komoře vyrovnán tlak a nádoba s archy papíru byla vyjmuta. Následný proces odstranění přebytků lepidla, sušení, ochlazení, vrstvení a lisování byly shodné s předchozí variantou. Tato varianta laminátů nesla označení PF-B.

Třetím a čtvrtým typem byly lamináty, které byly pojeny lignin-fenol-formaldehydovou pryskyřicí z komerční PF pryskyřice s přídavkem sulfátového ligninu 1 % a 5 % (tedy KLPF-1 a KLPF-5). Jak již bylo zmíněno, tyto pryskyřice byly míchány za zvýšené teploty. Po míchání byly ihned přelity do impregnační nádoby, kde ovšem při jejich ochlazování byla pozorována zvýšená viskozita a usazování pevných částic ligninu. Z toho důvodu byly archy papíru těmito pryskyřicemi impregnované pouze tlakově. Proces tlakové impregnace byl shodný jako u varianty PF-B. Následné procesy odstranění přebytků lepidla, sušení, ochlazení, vrstvení a lisování byly totožné jako předchozí varianty. Tyto lamináty nesly označení totožné, jako použité pryskyřice při jejich výrobě, tedy KLPF-1 či KLPF-5.

4.1.5 Metodika provedených zkoušek

4.1.5.1 Vizuální kontrola povrchu a vad vyrobených laminátů

U každého z vyrobených laminátů byl pouhým okem posouzen vzhled povrchu, případný výskyt vad na povrchu. Dále byl u laminátů ale i jednotlivých zkušebních vzorků posouzen výskyt trhlin uvnitř struktury desky, a jejich případná četnost a velikost. Poznatky z vizuální kontroly byly konzultovány s kontaktními osobami ve společnosti Mondi a shrnuty ve výsledcích této práce.

4.1.5.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) byla provedena v ATR módu pomocí spektroskopu Nicolet iS20, spektrální rozlišení bylo zvoleno 4 cm^{-1} . Pomocí FTIR byly analyzovány následující vzorky: fenol-formaldehydová pryskyřice (PF), lignin-fenol-formaldehydová pryskyřice vlastní syntézy (LPF) a lignin-fenol-formaldehydová pryskyřice z komerční PF pryskyřice s obsahem přidaného sulfátového ligninu 1 %, 5 % nebo 10 % (KLPF-1, KLPF-5 nebo KLPF-10). Každá z těchto pryskyřic byla zkoumána jak v nevytvrzené, tak i ve vytvrzené formě. Vytvrzení pryskyřic probíhalo ve skleněné nádobě v sušící komoře při teplotě 103 °C po dobu 48 hodin.

4.1.5.3 Zhodnocení příjmu pryskyřice impregnovaným papírem

Sulfátový papír o plošné hmotnosti 120 g/m^2 a formátu A5 byl nejprve zvážen na digitálních vahách. Následně byl tento papír impregnován stejným procesem, jako archy papíru určené pro výrobu laminátů. Po kroku impregnace a sušení byl tento papír odebrán od archů mířících k lisování a byl opět zvážen. Hodnoty byly zapsány do programu MS Excel, kde byl následně vypočítán hmotnostní přírůstek impregnovaného papíru, tedy procentuální množství přijaté pryskyřice, podle vzorce v kapitole 4.1.4.1 *Prvotní stanovení kroků výrobního procesu*. Tento krok byl proveden u všech druhů pryskyřic a výrobních postupů. Pro vzorky pryskyřice LPF byl pokus proveden impregnací máčením (LPF-A) a též tlakovou impregnací archu papíru (LPF-B).

4.1.5.4 Stanovení smykové pevnosti lepeného spoje

Bukové desky byly slepeny fenol-formaldehydovou pryskyřicí (PF), lignin-fenol-formaldehydovou pryskyřicí vlastní syntézy (LPF) či lignin-fenol-formaldehydovou pryskyřicí vyrobenou z komerčního PF lepidla s přísadkou sulfátového ligninu o obsahu 1 %, 5 % nebo 10 % (KLPF-1, KLPF-5 nebo KLPF-10). Každá varianta lepidla byla rovnoměrně nanášena na hoblovanou desku z bukového dřeva. Po nanášení byla přiložena druhá totožná deska a soubor byl vložen do lisu RLB 45-8 (TOS Rakovník). K souboru byly do lisu vloženy též dvě ocelové zarážky o tloušťce 10 mm, aby nedošlo k nechtěné deformaci dřevěných desek. Soubor byl v lisu ponechán po dobu 15 minut, při teplotě 160 °C a tlaku přibližně $6,5\text{ MPa}$, aby bylo dosaženo vytvrnutí pryskyřice.

Samotná zkouška smykové pevnosti lepeného spoje probíhala dle normy ČSN EN 205. U vzorků byla změřena délka a šířka zkušební části vzorku. Následně byl vzorek upevněn do čelistí určených pro měření smykové pevnosti lepeného spoje na stroji TT 2850 (TIRA GmbH). Pomocí přístroje byla zjištěna maximální síla působící na zkušební těleso. Smyková pevnost byla následně vypočtena dle vzorce:

$$\sigma_{sm} = \frac{F}{b \cdot l} \text{ (MPa)}$$

σ_{sm} – smyková pevnost lepeného spoje (MPa)

F – síla (N)

b – šířka lepeného spoje (mm)

l – délka lepeného spoje (mm)

4.1.5.5 Odolnost laminátů proti působení vlhkosti

Zkušební vzorky laminátů o plošném rozměru 40 x 40 mm byly nejprve vysušeny na 0% vlhkost v sušící komoře při teplotě 103 °C po dobu 48 hodin. Po vyjmutí vzorků ze sušící komory byly pomocí posuvného měřítka změřeny přesné plošné rozměry (délka a šířka), tloušťka a pomocí digitálních vah hmotnost při 0% vlhkosti. Po změření vzorků se postupovalo podle zkoušky odolnosti proti vlhkosti (lamináty pro venkovní použití) dle normy ČSN EN 438-2. Vzorky byly ponořeny do vodní lázně o teplotě 65 °C po dobu 48 hodin. Po uplynutí této doby byly vzorky vyjmuty a ponořeny do nádoby s destilovanou vodou o teplotě 23 °C po dobu 15 minut. Následně byla tělesa vyjmuta a položena na čistou textili, kde byla odstraněna přebytečná voda z povrchu vzorků. Pak byly opět vzorky změřeny a zváženy. Hodnoty byly zapsány do MS Excel. Zde byly vypočítány procentuální rozměrové a hmotnostní nárůsty pomocí obecného vzorce:

$$x = \frac{x_w - x_0}{x_0} * 100 \text{ (%)}$$

x_w – hodnota vlhkého vzorku

x_0 – hodnota vzorku při 0% vlhkosti

4.1.5.6 Ohybová pevnost laminátů

Byla zkoumána ohybová pevnost laminátů kolmo k rovině desky. Ke stanovení ohybové pevnosti laminátů byl volen třibodový ohyb. Zkouška probíhala dle normy na dřevo ČSN 49 0115, pouze rozměry zkušebních vzorků byly voleny s ohledem na rozměry laminátů (tedy přibližně 290 × 40 × 6 mm). U testovaných vzorků byla nejdříve pomocí posuvného měřítka změřena přesná šířka a tloušťka, pro následný výpočet ohybové pevnosti. Samotná zkouška probíhala na stroji TT 2850 (TIRA GmbH) s hlavicemi na třibodový ohyb se vzdáleností podpěr 240 mm. Na stroji bylo zjištěno maximální zatížení zkušebních vzorků v ohybu. Výpočet ohybové pevnosti byl proveden podle vzorce:

$$\sigma_{oh} = \frac{3*F*l}{2*b*h^2} \text{ (MPa)}$$

σ_{oh} – pevnost v ohybu (MPa)

F – síla (N)

l – vzdálenost podpěr (mm)

b – šířka; h – tloušťka zkušebního tělesa (mm)

4.1.5.7 Rázová houževnatost laminátů

Pro stanovení rázové houževnatosti kolmo k rovině desky byly použity vzorky o přibližném rozměru 70 × 10 × 6 mm. Zkouška byla provedena na Charpyho kladivu model Impact 450 MPX-J2 (INSTRON). Před samotnou zkouškou bylo nutné provést kalibraci stroje, aby došlo k odečtení třecího odporu na samotném čepu kladiva. Následně bylo možno provést samotné měření. Stroj sám pomocí vlastního softwaru vypočetl přerážecí sílu. Rázová houževnatost byla následně vypočtena podle vztahu:

$$A = \frac{W}{b \cdot h} (\text{J} \cdot \text{cm}^{-2})$$

A – rázová houževnatost ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)

W – práce spotřebovaná na přeražení tělesa (J)

b – šířka; h – tloušťka zkušební vzorku (mm)

4.1.5.8 Stanovení tvrdosti laminátů

Tvrdomost laminátů byla zjištěna metodou podle Brinella. Zkušebním univerzálním tvrdoměrem DuraVision EMDV 30 (EMCO-TEST Prüfmaschinen GmbH) byla do zkušebních laminátů vtlačována ocelová kulička o průměru 10 mm stabilní silou 1000 N. Brinellova tvrdost byla strojem vyhodnocena automaticky.

4.1.5.9 Stanovení hustotního profilu laminátů

Hustotní profil byl zjišťován na vzorcích o rozměrech přibližně $50 \times 10 \times 6$ mm. Šířka vzorků 10 mm byla volena vzhledem k vysoké hustotě laminátů, kdy rentgenový paprsek nebyl schopný projít vyšší tloušťkou laminátu.

U vzorků byly nejprve pomocí posuvného měřítka změřeny přesné rozměry a dále pomocí digitálních vah zjištěna hmotnost. Získané údaje jsme zadali do kompaktního rentgenového analyzátoru hustotního profilu DPX 300 LTE (IMAL PAL GROUP), který následně pomocí rentgenového paprsku změřil hustotu podél profilu laminátu. Výsledky byly z přístroje získány v podobě textového souboru, který byl následně převeden do MS Excel, ve kterém byly výsledky upraveny a dále též vyhodnoceny v podobě grafu.

4.1.6 Statistické zpracování dat

Naměřená data byla charakterizována pomocí popisné statistiky (aritmetický průměr, minimum, maximum, směrodatná odchylka). Popisná statistika byla zpracována pomocí programu MS Excel. Pro stanovení statistické významnosti rozdílů mezi jednotlivými variantami byla provedena analýza rozptylu (ANOVA) s následným post hoc testem (Tukeyův HSD test). Tyto statistické testy byly provedeny vždy na hladině významnosti 0,05 a pomocí programu Statistica. V kapitole Výsledky a diskuse je uvedeno grafické

vyjádření výsledků, kdy vertikální sloupce v grafech znázorňují 95-procentní konfidenční intervaly. P-hodnoty jsou uvedeny v příloze.

4.1.7 Souhrn variant a provedených analýz

Tabulka 5: Souhrnná tabulka vzorků - pryskyřice

Varianta	Typ vzorku	Popis varianty	Provedené zkoušky
PF	Pryskyřice	Komerční PF pryskyřice	<ul style="list-style-type: none"> • Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací • Zhodnocení příjmu pryskyřice • Stanovení smykové pevnosti lepeného spoje
LPF	Pryskyřice	Vlastní syntetizovaná lignin-fenol-formaldehydová pryskyřice	<ul style="list-style-type: none"> • Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací • Zhodnocení příjmu pryskyřice • Stanovení smykové pevnosti lepeného spoje
KLPF-1	Pryskyřice	Lignin-fenol-formaldehydová pryskyřice vyrobená přidáním 1 % ligninu k obsahu komerční pryskyřice	<ul style="list-style-type: none"> • Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací • Zhodnocení příjmu pryskyřice • Stanovení smykové pevnosti lepeného spoje
KLPF-5	Pryskyřice	Lignin-fenol-formaldehydová pryskyřice vyrobená přidáním 5 % ligninu k obsahu komerční pryskyřice	<ul style="list-style-type: none"> • Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací • Zhodnocení příjmu pryskyřice • Stanovení smykové pevnosti lepeného spoje
KLPF-10	Pryskyřice	Lignin-fenol-formaldehydová pryskyřice vyrobená přidáním 10 % ligninu k obsahu komerční pryskyřice	<ul style="list-style-type: none"> • Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací • Stanovení smykové pevnosti lepeného spoje

Tabulka 6: Souhrnná tabulka vzorků - lamináty

Varianta	Typ vzorku	Popis varianty	Provedené zkoušky
PF-A	Laminát	Laminát pojený komerční PF pryskyřicí – impregnace archů papíru máčením	<ul style="list-style-type: none"> • Odolnost proti působení vlhkosti • Ohybová pevnost • Rázová houževnatost • Stanovení tvrdosti • Stanovení tvrdosti
PF-B	Laminát	Laminát pojený komerční PF pryskyřicí – tlaková impregnace archů papíru	<ul style="list-style-type: none"> • Odolnost proti působení vlhkosti • Ohybová pevnost • Rázová houževnatost • Stanovení tvrdosti • Stanovení tvrdosti
KLPF-1	Laminát	Laminát pojený KLPF-1 pryskyřicí – tlaková impregnace archů papíru	<ul style="list-style-type: none"> • Odolnost proti působení vlhkosti • Ohybová pevnost • Rázová houževnatost • Stanovení tvrdosti • Stanovení tvrdosti
KLPF-5	Laminát	Laminát pojený KLPF-5 pryskyřicí – tlaková impregnace archů papíru	<ul style="list-style-type: none"> • Odolnost proti působení vlhkosti • Ohybová pevnost • Rázová houževnatost • Stanovení tvrdosti • Stanovení tvrdosti

4.2 Výsledky a diskuze

4.2.1 Zhodnocení využitelnosti připravených lepidel

Lignin-fenol-formaldehydová pryskyřice s modifikovaným ligninem (LPF) a lignin-fenol-formaldehydová pryskyřice s nemodifikovaným ligninem o přidaném množství ligninu 10 % (KLPF-10) bohužel nebyla vhodná pro výrobu laminátů, či v případě LPF byl problém s jejich využitím pro výrobu laminátů.

U LPF byla na vzorcích provedena FTIR, smyková pevnost lepeného spoje a impregnace vzorků papíru pro zjištění příjmu pryskyřice. Během impregnace jevila pryskyřice vhodné vlastnosti pro impregnaci papíru na výrobu HPL (konkrétně nízká viskozita, rychlý průnik pryskyřice do struktury papíru a snadné odstranění přebytků pryskyřice z povrchu papíru). Ovšem již během impregnace, ale především při následném sušení archů papíru docházelo k silnému úniku těkavých látek doprovázený silným zápachem, který způsoboval lehké podráždění dýchacích cest a bolest hlavy. K silnému zápachu docházelo též při skladování vysušených impregnovaných archů papíru. Pryskyřice též vykazovala lehké leptavé a korozivní účinky při styku s kůží a obarveným kovem, pryskyřice nesměla přijít do styku s plasty, jinak došlo k její degradaci. Vzhledem k nemožnosti práce v dostatečně odvětrávaném prostoru, kdy v univerzitních laboratořích probíhá také výuka, jsme se rozhodli, vzhledem k možným zdravotním rizikům, tuto pryskyřici pro výrobu laminátů nevyužít.

Na KLPF-10 byla provedena pouze FTIR a zkoušena smyková pevnost lepeného spoje. U této varianty byl již při směšování komerční PF pryskyřice s ligninem pozorován problém se smísením požadovaného obsahu ligninu do směsi. Výsledkem byla pryskyřice o velmi vysoké viskozitě, ve které se vyskytovaly pevné části ligninu, které se nepodařilo v pryskyřici více rozpustit. Vzhledem k výše zmíněným vlastnostem byla pryskyřice pro impregnaci archů papíru vyhodnocena jako nevyhovující.

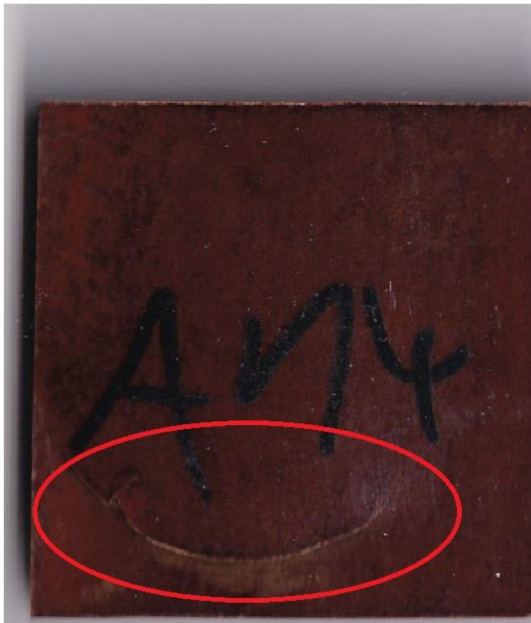
4.2.2 Vizuální kontrola povrchu a vad vyrobených laminátů

Přidání ligninu do komerční PF pryskyřice mělo u laminátů za následek snížení lesku povrchu oproti laminátům pojených pouze PF pryskyřicí. U varianty KLPF-5 došlo v důsledku přidání vyššího obsahu ligninu též ke ztmavnutí povrchové vrstvy laminátu.

Z pohledu vad byl zaznamenán problém již během procesu lisování. Konkrétně docházelo ihned po uvolnění lisovacího tlaku k hlasitému praskání, což mělo za následek lokální povrchové i vnitřní trhliny.

PF-A

PF-B



KLPF-1

KLPF-5



Obrázek 15: Plošný pohled na vysokotlaké lamináty PF-A, PF-B, KLPF-1 a KLPF-5; varianta PF-A zvýrazněn výskyt povrchových trhlin (Vlastní zpracování)

U laminátů PF-A byly pozorovány menší vnitřní lokální trhliny, ale nejvíce ze všech laminátů se zde objevovali povrchové trhliny puchýřovitého tvaru. U laminátů PF-B se povrchové trhliny vyskytovaly v menší míře, ale pozorované vnitřní trhliny byly lehce větší a četnější, jak u předchozí varianty.

Lamináty KLPF-1 nevykazovaly povrchové trhliny a též vnitřní delaminace se vyskytovala pouze ve velmi malém měřítku. U laminátů KLPF-5 byla pozorována výrazná vnitřní delaminace, která v některých místech následně narušovala celistvost vzorků.

PF-A



PF-B



KLPF-1



KLPF-5

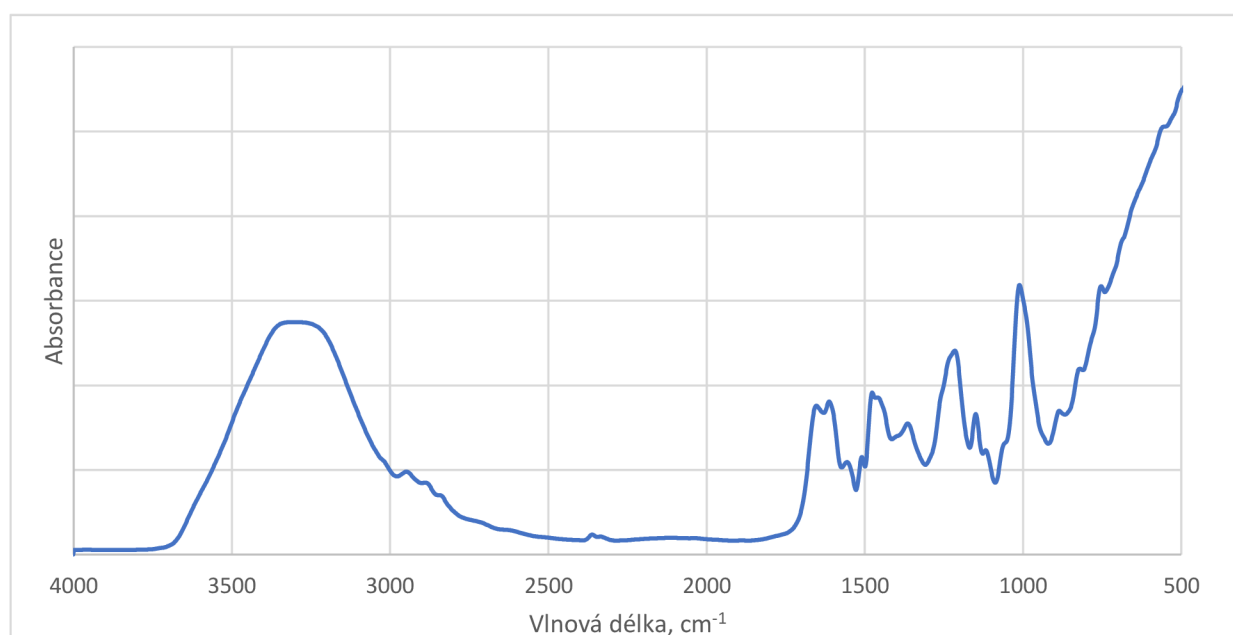


Obrázek 16: Pohled na výskyt vnitřní delaminace laminátů PF-A, PF-B, KLPF-1 a KLPF-5 (Vlastní zpracování)

Po konzultaci s kontaktní osobou společnosti Mondi Grigory Zinovyevem, MSc. a vedoucím mé diplomové práce jsme došli k závěru, že delaminace byla způsobena teplotním šokem po uvolnění tlaku. Během průmyslové výroby laminátů dochází k ochlazování HPL již během procesu lisování, kdy jsou ochlazovány samotné lisovací desky. Toho bohužel v našich laboratorních podmínkách nejsme schopni dosáhnout.

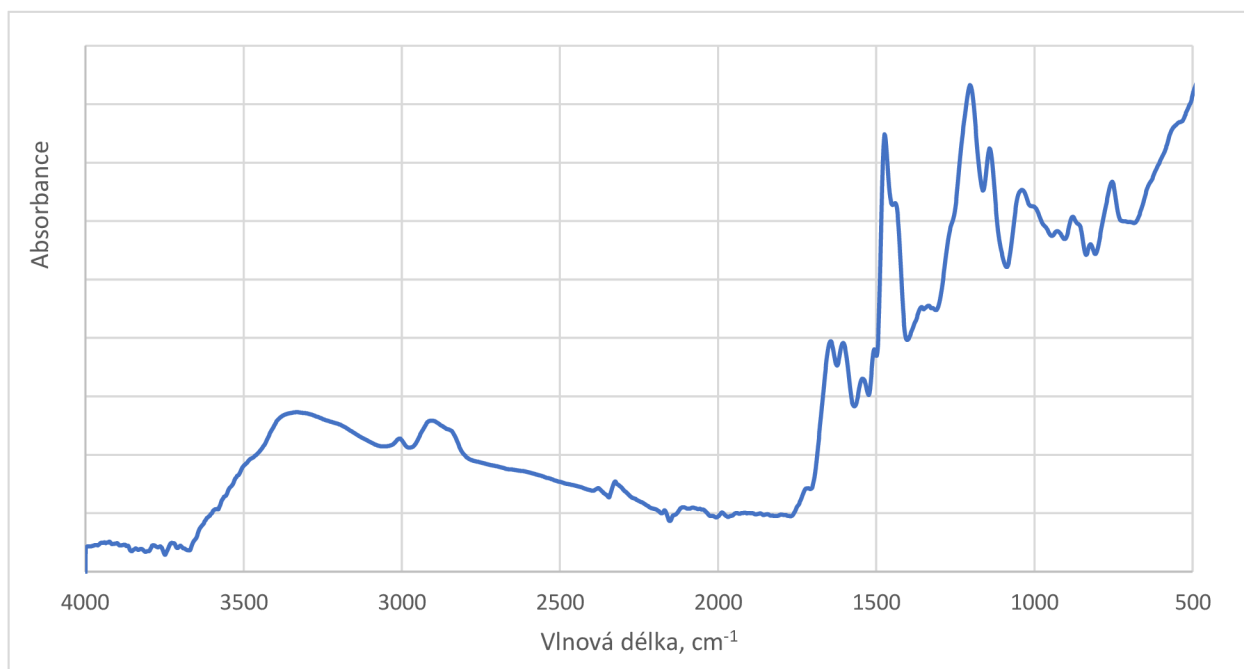
4.2.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Spektrum z grafu 1 lze přiřadit fenol-formaldehydové pryskyřici. Z obrázku je zřejmé, že existuje širokopásmé pásmo v oblasti $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, což může být způsobeno vibracemi fenolických methylohydroxylů (-OH). Pásky při 1630 a 1600 cm^{-1} jsou připisovány valenční vibraci dvojně vazby aromatického uhlíku. Pás při 1510 cm^{-1} může být přiřazen fenolickému kruhu substituovanému v ortho-, para-polohách. Totéž lze dále potvrdit výskytem absorpčního pásu při 850 cm^{-1} , což ukazuje na přítomnost aromatických ethylenových vazeb (C=C) fenolového kruhu. K vibracím methylenových můstků lze přiřadit pásmo na vlnové délce 1475 cm^{-1} . Pásky v oblasti $1340 - 1440 \text{ cm}^{-1}$ mohou být způsobeny přítomností hydroxylových skupin (methylohydroxylů) v molekulách. Ve spektru se objevuje pás blízko 1200 cm^{-1} v důsledku valenční vibrace skupiny fenol-O. Intenzivní pás při 1006 cm^{-1} lze připsat valenčním vibracím skupin C-O-CH₃. Signály absorpance na vlnočtech 758 , 800 a 875 cm^{-1} odpovídají počtu sousedních vodíků na fenolickém aromatickém kruhu.



Graf 1: FTIR spektrum fenol-formaldehydové pryskyřice

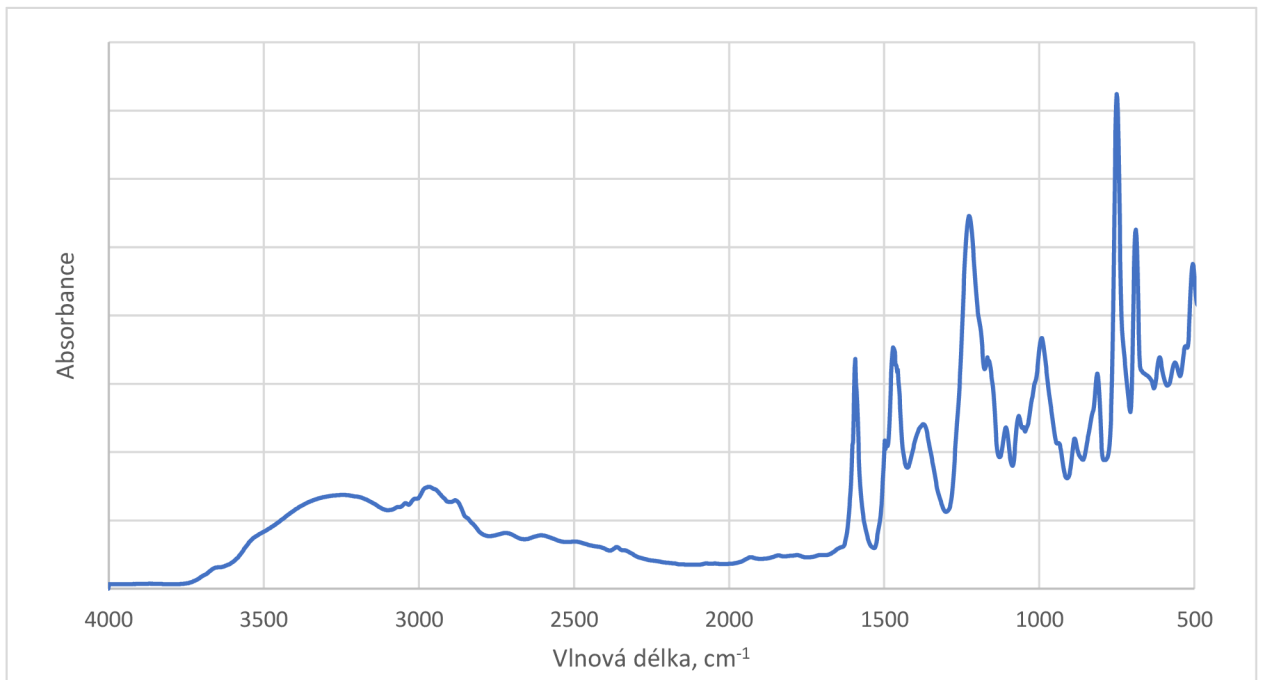
Vytvrzování pryskyřice má za následek výrazné snížení intenzity pásu přiřazené valenčním vibracím OH skupin. Navíc je lépe odděleno pásmo typické pro valenční vibraci C-H skupin. Zajímavé je, že pás popisující aromatické ethylenové vazby má výrazně vyšší intenzitu. Podobně špatná lokalizace na vlnové délce 1006 cm^{-1} v nevytvrzené pryskyřici se po vytvrzení pryskyřice posunula směrem k vyšším vlnočtům, což naznačuje pokles molekulové hmotnosti. Výsledky vytvrzené PF pryskyřice jsou uvedeny v grafu 2.



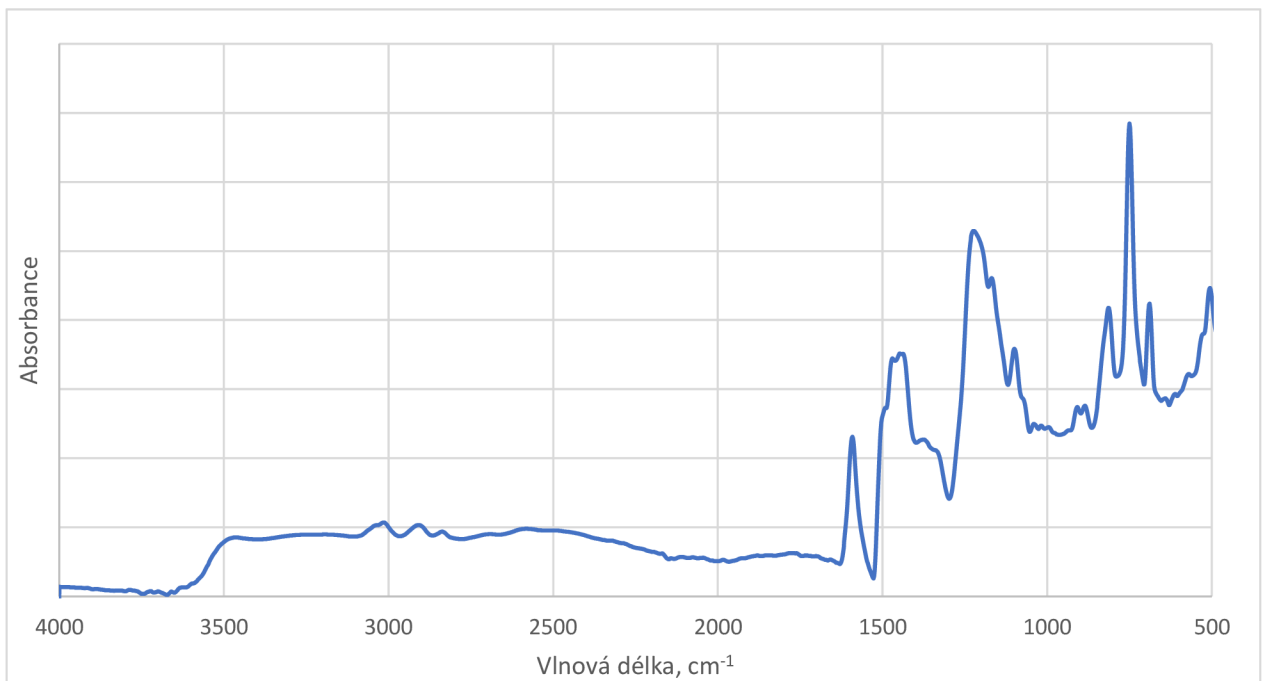
Graf 2: FTIR spektrum vytvrzené fenol-formaldehydové pryskyřice

FTIR spektrum pryskyřice s přidavkem ligninu vykazuje typické znaky pro fenolickou pryskyřici. Je však viditelný pouze jeden pás ad 1600 cm^{-1} a lze jej přiřpat valenčním vibracím dvojně vazby aromatického uhlíku. Pásky v oblasti $1340 - 1450\text{ cm}^{-1}$ mohou být způsobeny přítomností hydroxylových skupin (methylolhydroxylů) v molekulách. Ve spektru se objevuje pás blízko 1200 cm^{-1} v důsledku valenční vibrace skupiny fenol-O. Zajímavé je, že pás nacházející se při vlnočtu 1500 cm^{-1} ve spektru fenolformaldehydové pryskyřice (graf 1) se zde zdá být pouze ramenem překrytým intenzivním pásem při 1460 cm^{-1} . Fenolický pás je viditelný při vlnočtu 1226 cm^{-1} . Intenzivní pásky v rozsahu vlnočtu $800 - 500\text{ cm}^{-1}$ jsou typické pro fenolické sloučeniny a lze je přiřpat ohybovým vibracím aromatických skupin C-H. Významná k diskusi je přítomnost pásu při vlnočtu 1000 cm^{-1} , který by mohl být přisuzován vibracím skupin

C-O-CH₃ posunutým směrem k nižším vlnočtům v důsledku nárůstu hmotnosti molekul v důsledku adice ligninu.

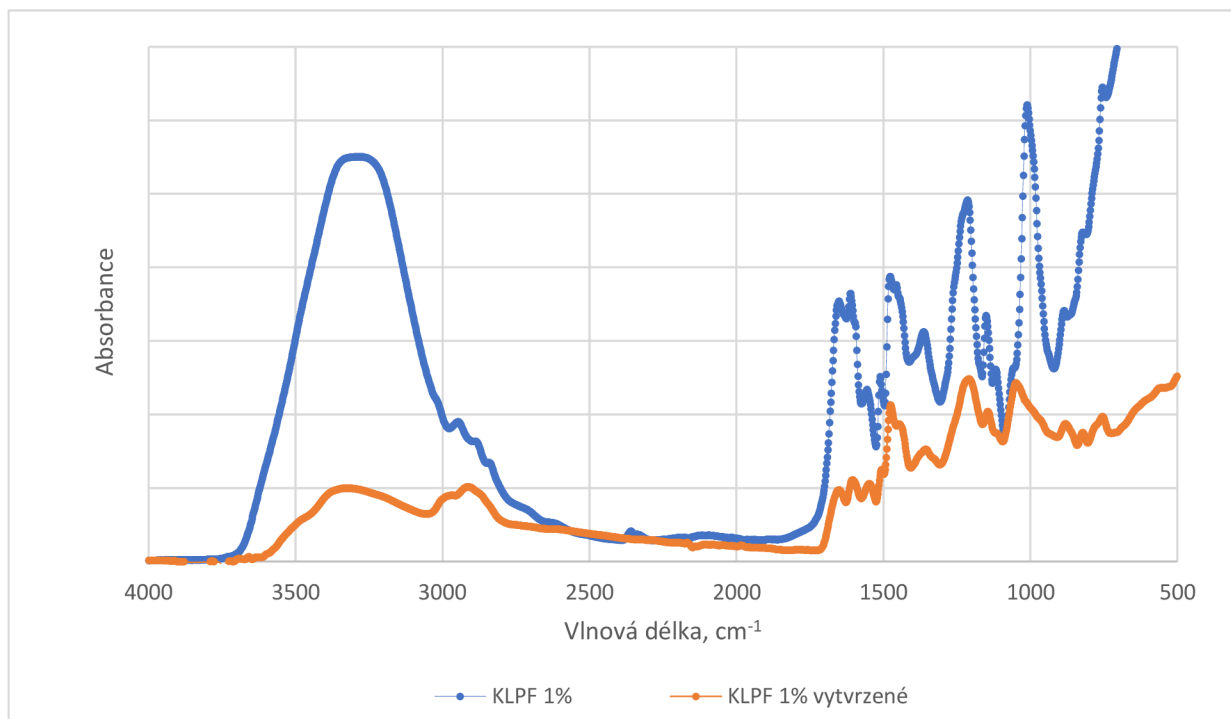


Graf 3: FTIR spektrum vlastní syntetizované lignin-fenol-formaldehdyové pryskyřice

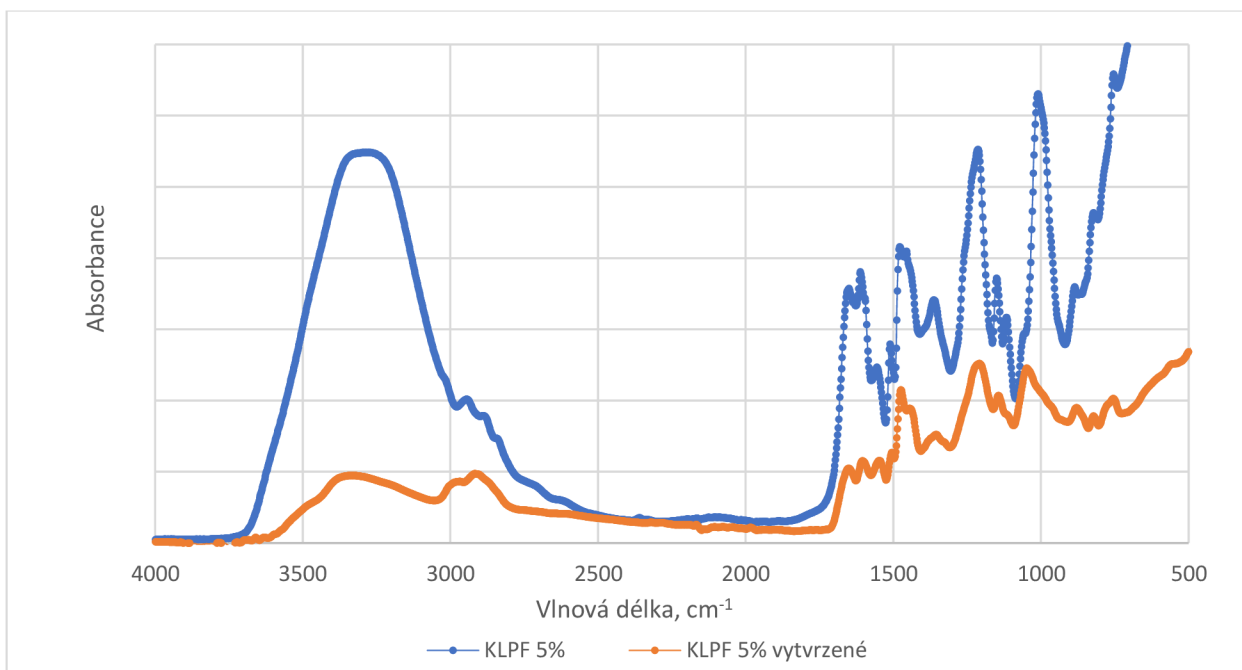


Graf 4: FTIR spektrum vytvrzené vlastní syntetizované lignin-fenol-formaldehdyové pryskyřice

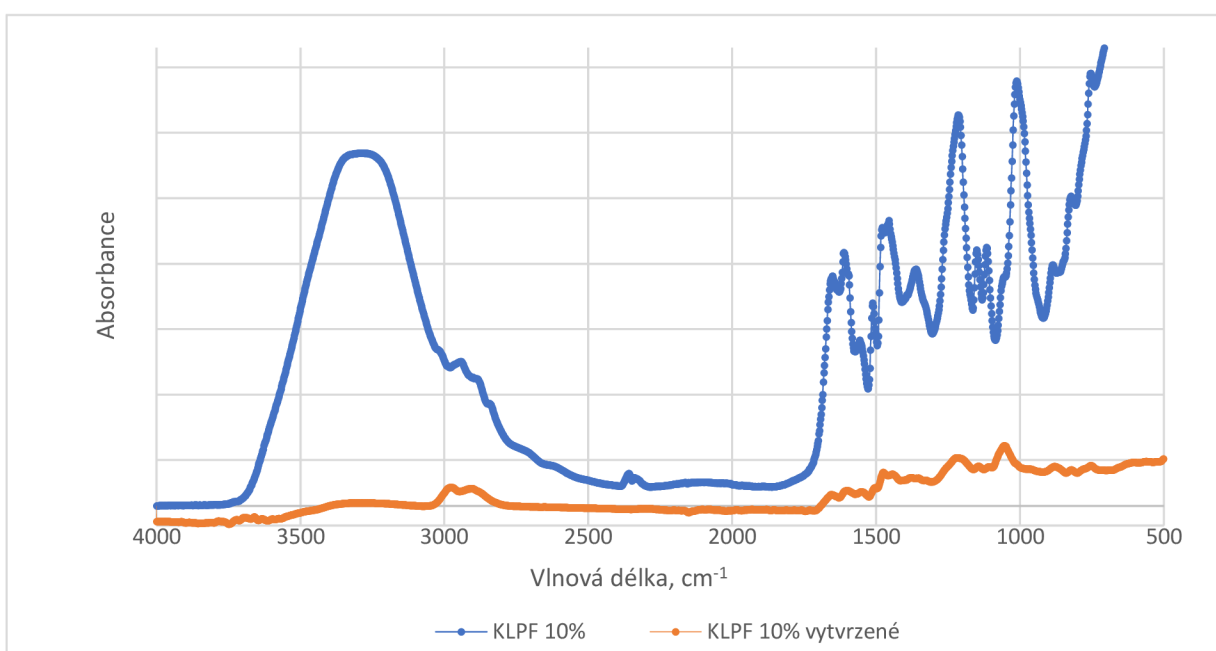
Podobně jako u fenol-formaldehydové pryskyřice má vytvrzení pryskyřice za následek výrazné snížení intenzity pásu přiřazeného valenční vibraci OH skupin; separace valenčních vibrací C-H skupin však není dobře viditelná. Je zajímavé, že pás přiřazený skupinám C-O-CH₃ není ve spektru viditelný. Spektrum dobře zapadá do typického spektra fenolové pryskyřice.



Graf 5: FTIR spektrum komerční PF pryskyřice s přidavkem ligninu 1 % (KLPF-1)



Graf 6: FTIR spektrum komerční PF pryskyřice s přidavkem ligninu 5 % (KLPF-5)



Graf 7: FTIR spektrum komerční PF pryskyřice s přidavkem ligninu 10 % (KLPF-10)

Infračervené spektrum pryskyřice ve výchozím stavu má nejintenzivnější pás. Maximum zaznamenané při vlnočtu 3400 cm^{-1} souvisí s valenčními vibracemi OH v aromatickém kruhu (C–OH). To může také indikovat slabé pásy odvozené z valenčních vibrací CH vazeb v alifatickém uspořádání v rozsahu $2950 - 2910\text{ cm}^{-1}$, které jistě souvisí s methylenovou skupinou $-\text{CH}_2-$ přítomnou ve struktuře fenolické

pryskyřice mezi aromatickými kruhy. Pás 1645 cm^{-1} souvisí s vibrací uvnitř karbonylové vazby $\text{C}=\text{O}$. Tento pás je odvozen od zbytků monomerů (formaldehyd), které zcela nevstoupily do polykondenzační reakce s molekulami fenolu. Pás 1608 cm^{-1} je zase odvozen z vibrace $\text{C}=\text{C}$ v aromatickém kruhu, zatímco pásmo s vlnovou délkou 1452 cm^{-1} je scissor vibrace CH_2 . Podobně pás v blízkosti 1200 cm^{-1} lze připsat valenční vibraci skupiny fenol-O, zatímco intenzivní pás při $1010 - 1005\text{ cm}^{-1}$ může být spojen s valenčními vibracemi skupin $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$. Vytvrzování pryskyřice má za následek výrazné snížení intenzity měřených spekter. Navíc je pozorována snížení intenzity pásu připisovaná valenčním vibracím skupin $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$. I když je viditelná přítomnost pásu charakteristické pro deformační vibraci vazeb CH aromatického kruhu ve vlnovém rozsahu $1045 - 1030\text{ cm}^{-1}$. Taková změna může být interpretována jako uvolnění OH skupin v důsledku progresivní polykondenzace a reaktivace skupin $\text{C}=\text{O}$ z formaldehydu a jejich reakce s hydroxylovými skupinami (OH), přítomnými v aromatických kruzích. Methylenové skupiny $-\text{CH}_2-$ zůstávají ve struktuře pryskyřice mezi fenolickými kruhy a během procesu vytvrzování se nemění. Navíc výrazný pokles intenzity pásů objevujících se v rozmezí $1270 - 1300\text{ cm}^{-1}$ může být důsledkem systematického oslabování valenční vibrace $\text{C}-\text{O}$.

4.2.4 Zhodnocení příjmu pryskyřice impregnovaným papírem

V tabulce 7 můžete pozorovat procentuální příjem pryskyřice archů papíru impregnovaných různými druhy pryskyřice a různými postupy. Nejvyšší hodnotu lze pozorovat u varianty PF-B, tedy komerční PF pryskyřice a za použití tlakové impregnace, kdy byl příjem lepidla $171,93\%$. Nejnižší příjem pryskyřice se vyskytoval u varianty LPF-A, tedy vlastní syntetizované lignin-fenol-formaldehydové pryskyřice s impregnací máčením, kde byl příjem pryskyřice pouze $39,3\%$. Z tabulky 7 vychází, že obě varianty pryskyřice LPF vykazovaly nejnižší příjem archy papíru ($39,3\%$ resp. $78,49\%$), což jsou též hodnoty, které se nejvíce přibližují obsahu pryskyřice v komerčních HPL.

Tabulka 7: Příjem pryskyřice archy papíru během procesu impregnace

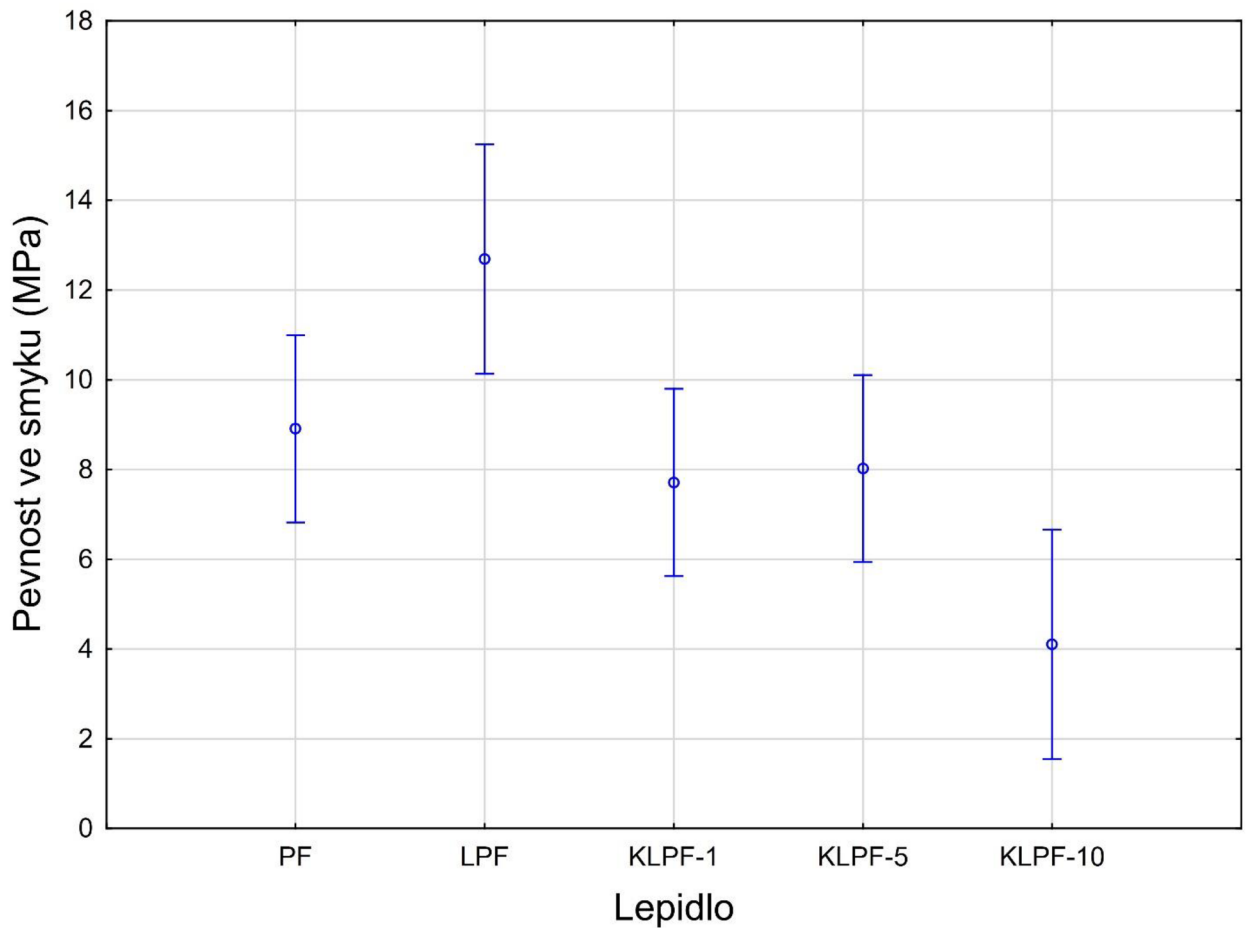
Příjem pryskyřice archy papíru během procesu impregnace			
Varianta	Plošná hmotnost neimpreg. papíru (g/m²)	Plošná hmotnost impreg. papíru (g/m²)	Příjem pryskyřice (%)
PF-A	119,05	281,85	136,76
PF-B	110,04	299,23	171,93
LPF-A	118,73	165,38	39,3
LPF-B	119,69	213,64	78,49
KLPF-1	119,05	290,86	144,32
KLPF-5	120,01	323,04	169,17

Arpa Industriale S.p.A (2013) a Mezinárodní výbor průmyslu dekorativních laminátů (ICDLI, *International Committee of the Decorative Laminates Industry*; 2014) ve svých technických listech uvádí, že obsah pryskyřice ve vysokotlakých laminátech se pohybuje v rozmezí 30 – 40 %.

U ostatních variant, kde příjem impregnační pryskyřice značně převyšuje 100 %, je dané množství pryskyřice v porovnání s komerčními HPL vysoké. To může být následkem nedostatečně vysokým vyvolaným tlakem během manuálního odstranění přebytků lepidla. Dalším faktorem bude vyšší viskozita pryskyřic oproti srovnávané LPF. Přidání 5 % ligninu do komerční PF pryskyřice (KLPF-5) mělo za následek vysoce viskózní pryskyřici, u níž bylo odstranění přebytků lepidla již značně fyzicky složité.

4.2.5 Stanovení smykové pevnosti lepeného spoje

Smykovou pevnost lepeného spoje pro jednotlivá lepidla můžete vidět v grafu 8. Odtud lze vyčíst, že pryskyřice LPF vykazovala nejvyšší hodnoty pevnosti (12,69 MPa) v porovnání s ostatními pryskyřicemi. Nejnižších hodnot naopak dosahovala pryskyřice KLPF-10 (4,1 MPa).



Graf 8: Smyková pevnost lepeného spoje

Tabulka 8: Smyková pevnost lepeného spoje

Smyková pevnost lepeného spoje (MPa)				
Typ lepidla	Průměr	Minimum	Maximum	Směrodatná odchylka
PF	8,91	6,36	10,62	1,51
LPF	12,69	11,09	14,72	1,62
KLPF-1	7,71	1,81	19,86	5,32
KLPF-5	8,02	3,87	10,25	2,39
KLPF-10	4,10	2,59	7,63	1,93

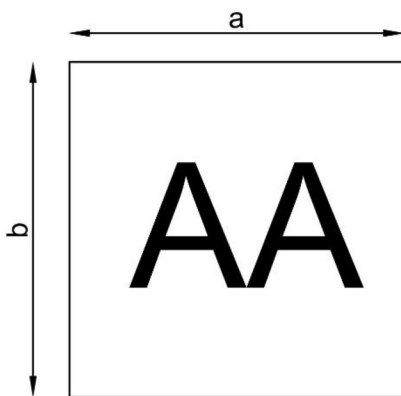
Z výsledků lze pozorovat, že přidání ligninu do komerční PF pryskyřice mělo ve všech případech za následek snížení smykové pevnosti lepeného spoje. Zajímavé je, že při přidání 1 % a 5 % ligninu nebyl pozorován pokles smykové pevnosti, ale pevnost je zde přibližně stejná. Razantní pokles smykové pevnosti spoje můžeme pozorovat až při přidání 10 % ligninu.

Důležité bylo zjištění, že námi syntetizovaná LPF pryskyřice vykazuje vyšší smykovou pevnost spoje než komerční PF pryskyřice při použití na lepení dřeva.

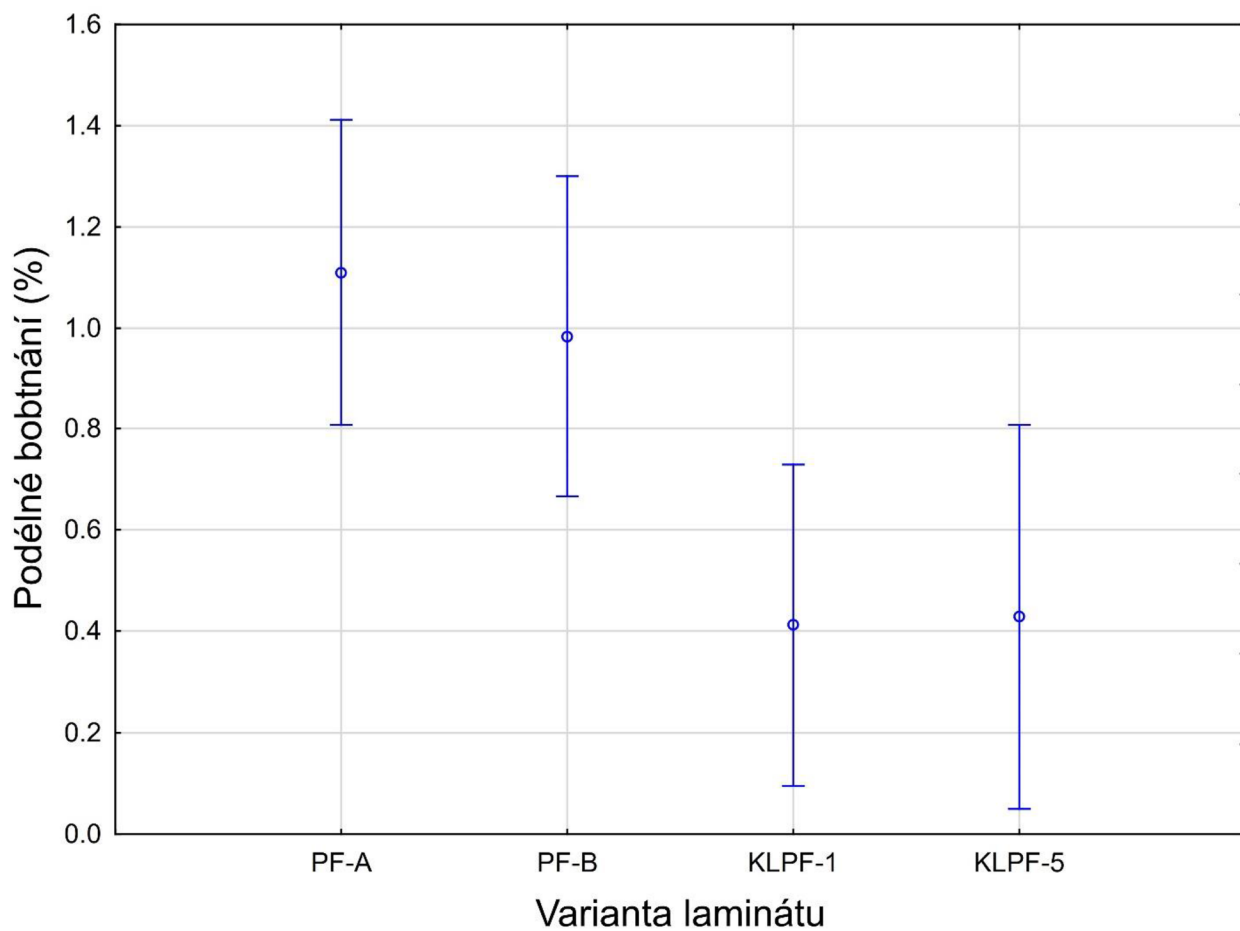
4.2.6 Odolnost laminátů proti působení vlhkosti

Grafy 9 a 10 ukazují míru bobtnání laminátů v podélných směrech. Všechny testované lamináty vykazovaly nízké rozměrové změny (pohybující se pouze okolo 1% nárůstu) v podélných směrech. Lamináty s pryskyřicí obohacenou o lignin vykazovali vyšší rozměrovou stálost.

Na obrázku 17 je znázorněno značení podélných rozměrů.



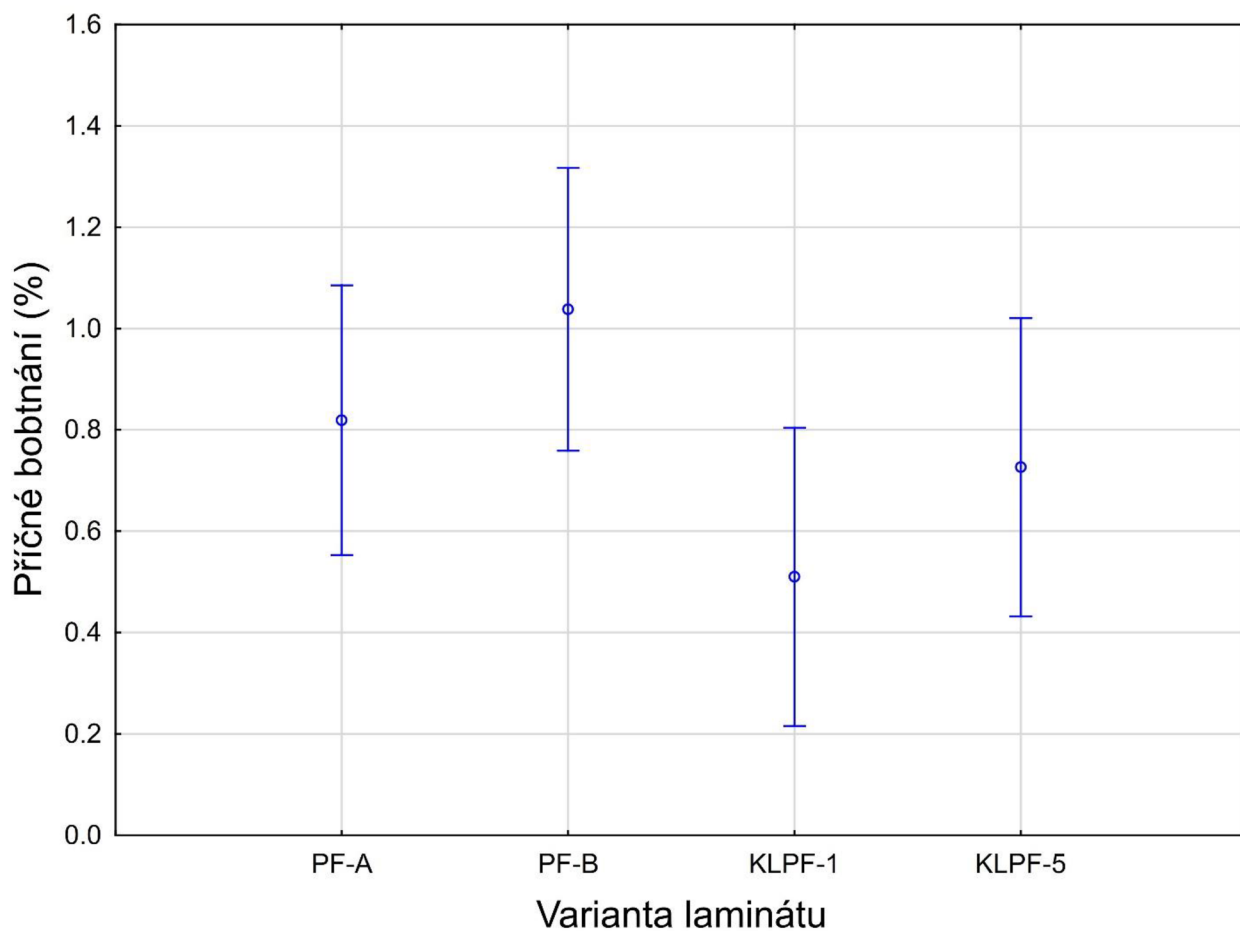
Obrázek 17: Označení podélných rozměrů (Vlastní zpracování)



Graf 9: Podélné bobtnání vysokotlakých laminátů – rozměr "a"

Tabulka 9: Podélné bobtnání vysokotlakých laminátů – rozměr "a"

Podélné bobtnání – rozměr "a" (%)				
Typ laminátu	Průměr	Minimum	Maximum	Směrodatná odchylka
PF-A	1,11	0,30	2,53	0,70
PF-B	0,98	0,30	1,63	0,48
KLPF-1	0,41	0,07	0,84	0,26
KLPF-5	0,50	0,13	0,92	0,31

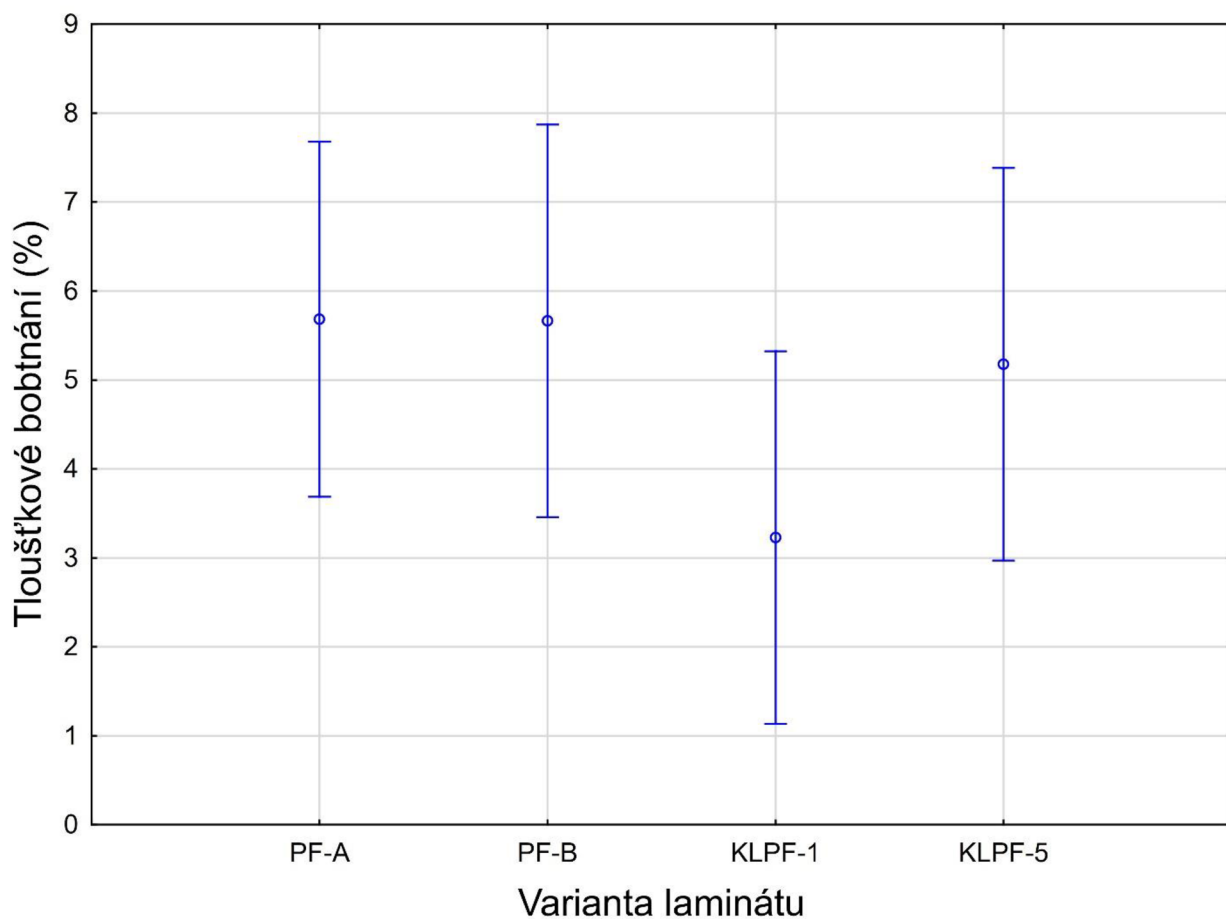


Graf 10: Podélné bobtnání vysokotlakých laminátů – rozměr "b"

Tabulka 10: Podélné bobtnání vysokotlakých laminátů – rozměr "b"

Podélné bobtnání – rozměr "b" (%)				
Typ laminátu	Průměr	Minimum	Maximum	Směrodatná odchylka
PF-A	0,82	0,15	1,52	0,49
PF-B	1,15	0,63	1,77	0,44
KLPF-1	0,51	0,27	0,73	0,17
KLPF-5	0,82	0,20	1,20	0,31

Míra tloušťkového bobtnání je uvedena v grafu 11. Rozměrové změny v tloušťce laminátů vykazují vyšší hodnoty oproti podélným směrům, což je typickým jevem u aglomerovaných materiálů, kdy rozměrové změny ve směru lisování dosahují vyšších hodnot.



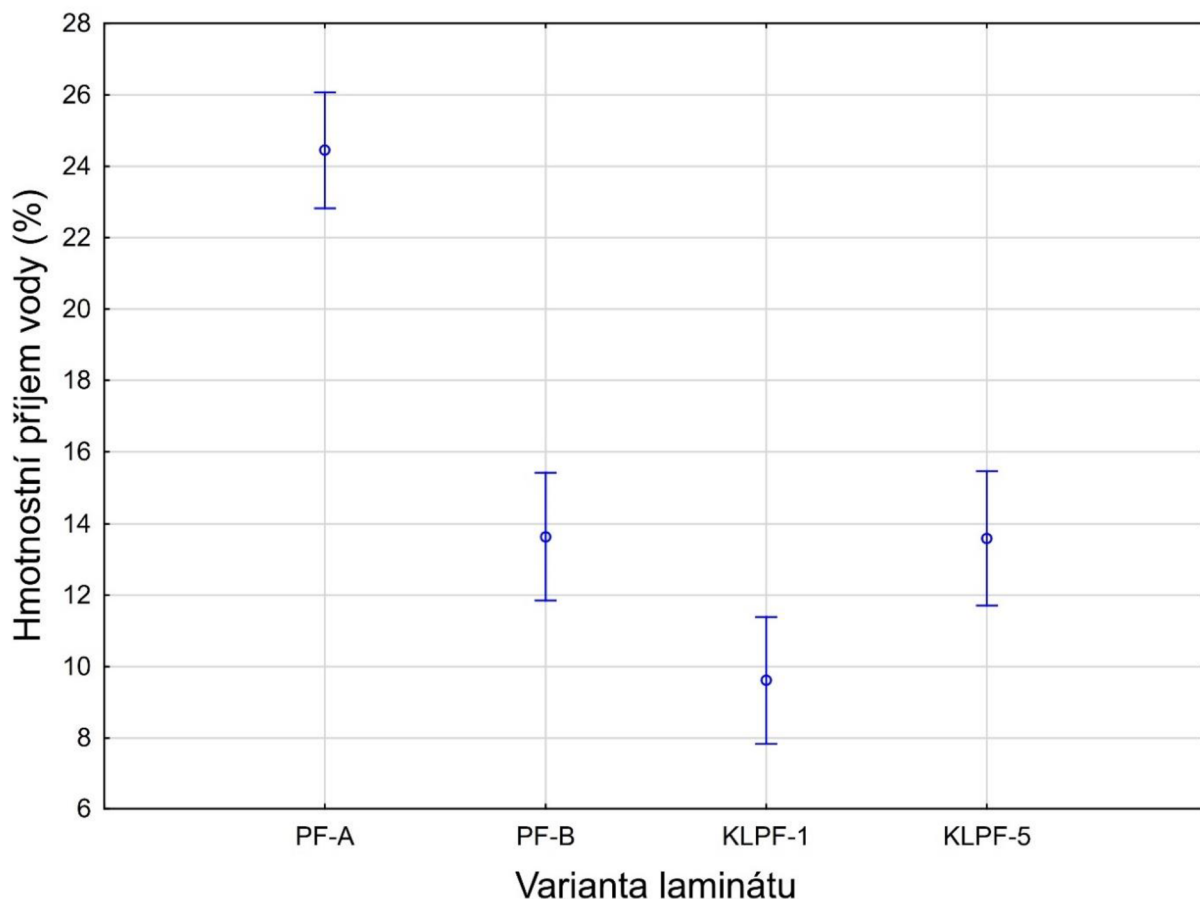
Graf 11: Tloušťkové bobtnání vysokotlakých laminátů

Tabulka 11: Tloušťkové bobtnání vysokotlakých laminátů

Tloušťkové bobtnání (%)				
Typ laminátu	Průměr	Minimum	Maximum	Směrodatná odchylka
PF-A	6,14	0,91	18,37	4,93
PF-B	5,66	0,27	10,80	3,61
KLPF-1	3,23	2,15	4,21	0,67
KLPF-5	5,18	2,55	7,32	1,60

Nejnižší tloušťkové bobtnání vykazovala varianta KLPF-1. To je nejspíše následkem vnitřní struktury laminátů, kdy se zde oproti ostatním laminátům nevyskytovala či pouze v minimálním množství povrchová a vnitřní delaminace.

Nárůst hmotnosti vlivem příjmu vody je znázorněn v grafu 12. Nejnižší nárůst lze opět pozorovat u laminátu KLPF-1 (9,61 %). Velmi výrazný je zde oproti ostatním variantám vysoký nárůst hmotnosti 24,45 % u varianty PF-A.



Graf 12: Hmotnostní přírůstek vody u vysokotlakých laminátů

Tabulka 12: Hmotnostní přírůstek vody u vysokotlakých laminátů

Hmotnostní nárůst vody (%)				
Typ laminátu	Průměr	Minimum	Maximum	Směrodatná odchylka
PF-A	24,45	19,10	28,56	3,21
PF-B	13,63	8,71	19,72	3,56
KLPF-1	9,61	7,99	11,35	1,15
KLPF-5	13,58	9,65	16,74	2,39

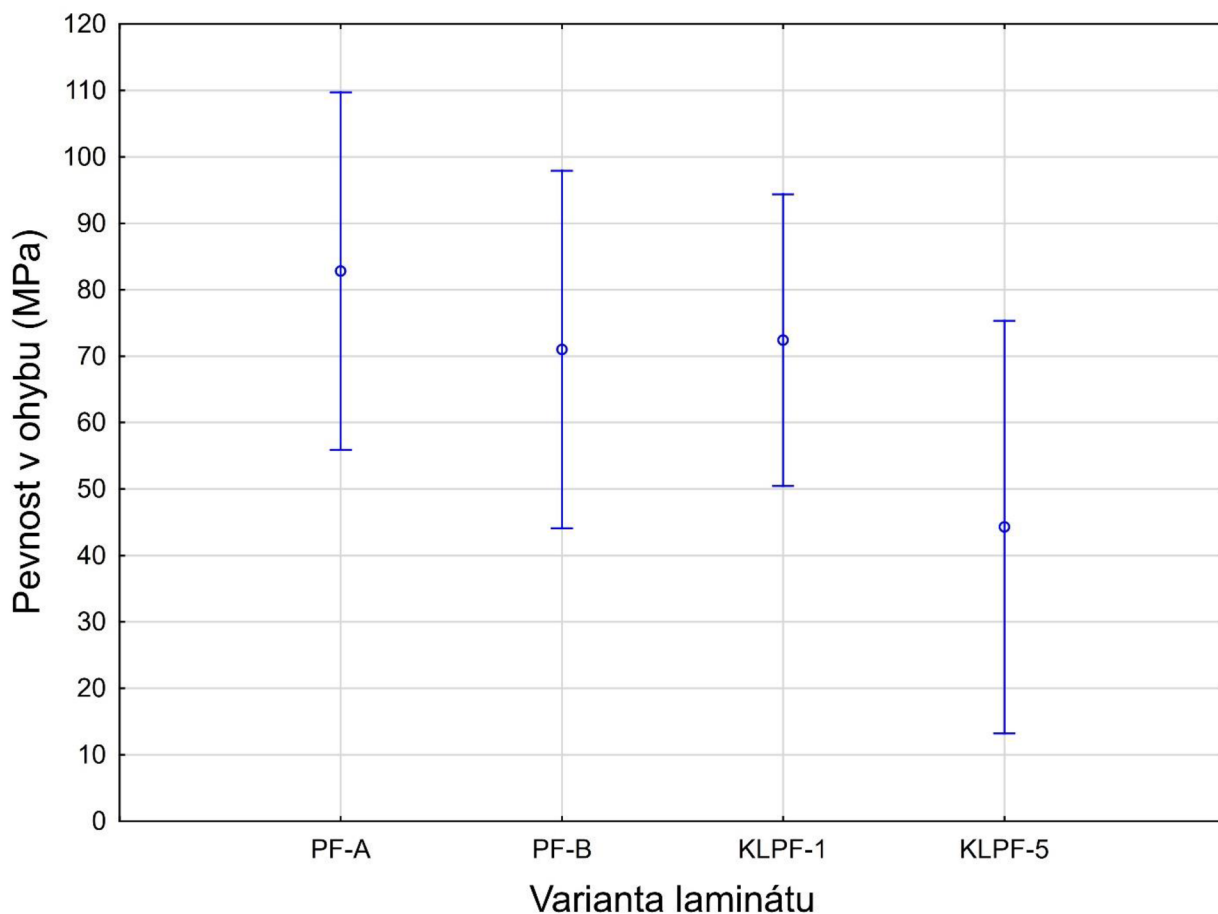
Nízký příjem vlhkosti u varianty laminátu KLPF-1 je totožný, jako u předchozího tloušťkového bobtnání, tedy celistvá vnitřní struktura bez delaminace.

Vysoký nárůst hmotnosti u varianty PF-A mohl být důsledkem výskytu puchýřovité delaminace na povrchu zkušebních těles. Do těchto trhlin se dostala voda, která se z těchto míst nemohla dostat během odstraňování přebytků vody z povrchových vrstev laminátů před měřením, a z toho důvodu mohl mít tento přebytek vody vliv na vysokou výslednou hodnotu.

Z uvedených výsledků lze říct, že k celkové odolnosti laminátů proti působení vlhkosti mělo přidání ligninu ke komerční PF pryskyřici příznivý vliv. Je to důsledkem projevu jedné z vlastností ligninu, a to konkrétně hydrofóbnost sulfátového ligninu.

4.2.7 Ohybová pevnost laminátů

Nejvyšší pevnost v ohybu byla zjištěna u varianty PF-A 82,82 MPa. Přidání 1 % ligninu u varianty KLPF-1 vedlo k podobné pevnosti (72,42 MPa) jako laminát s komerčním PF a stejným postupem impregnace, tedy varianta PF-B se 70,99 MPa. Výrazně nižší pevnost vykazovaly vzorky KLPF-5 (44,29 MPa). Uvedené výsledky jsou uvedeny v grafu 13.



Graf 13: Ohybová pevnost vysokotlakých laminátů

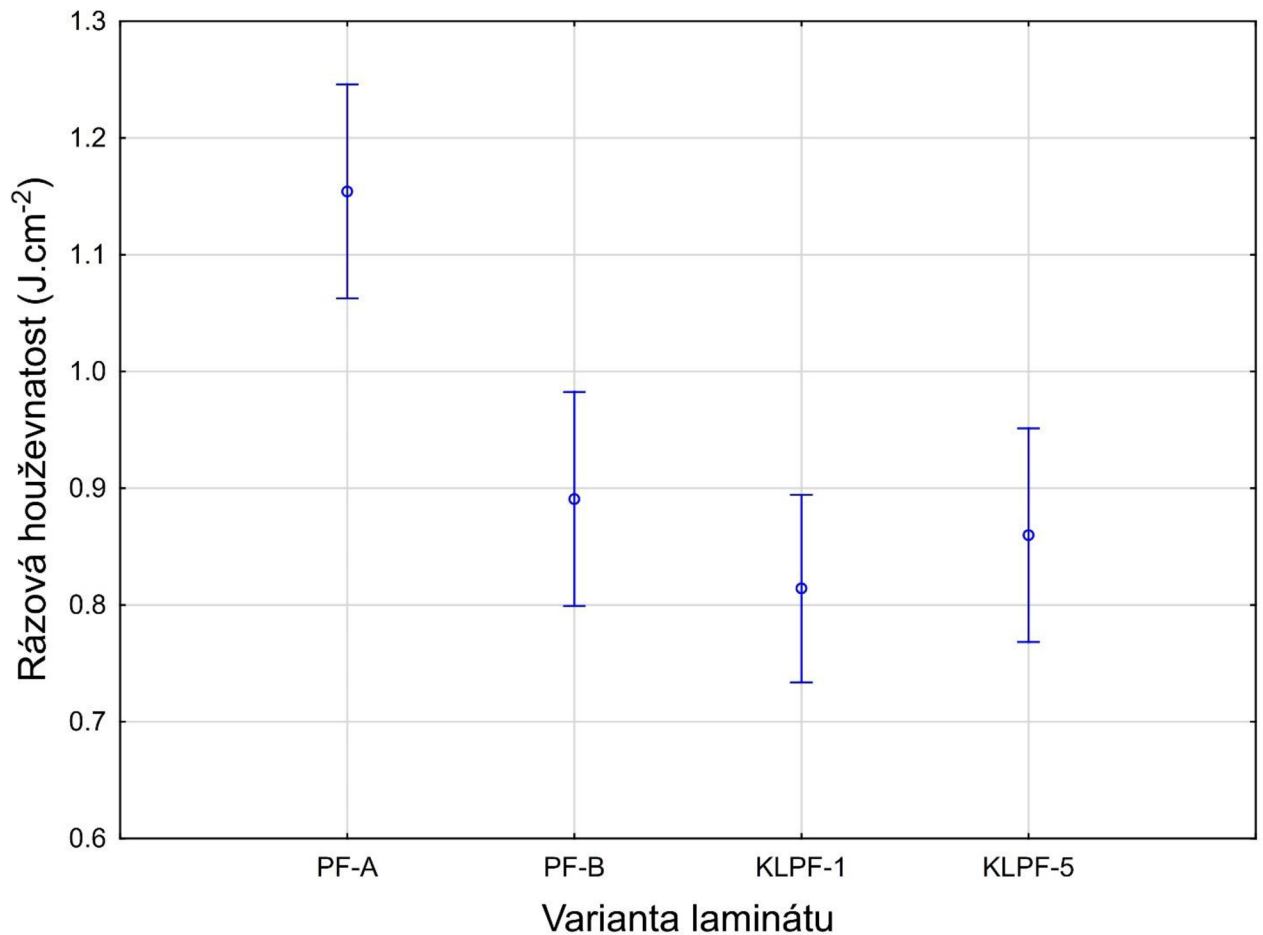
Tabulka 13: Ohybová pevnost vysokotlakých laminátů

Ohybová pevnost (MPa)				
Typ laminátu	Průměr	Minimum	Maximum	Směrodatná odchylka
PF-A	82,82	63,94	108,89	18,82
PF-B	70,99	54,65	83,92	13,07
KLPF-1	72,42	42,61	122,89	28,98
KLPF-5	44,29	22,25	83,25	33,84

Z výsledků lze vyvodit, že přidání ligninu do komerčního PF v hodnotách 5 % a více má negativní vliv na ohybovou pevnost laminátů. Zajímavý jev byl pozorován u vzorku laminátu KLPF-1, který dosahoval pevnosti v ohybu 122,89 MPa. Zde byla pozorována vysoce homogenní vnitřní struktura, kdy ani na lomu nebyly pozorovány jednotlivé vrstvy papíru.

4.2.8 Rázová houževnatost laminátů

Výsledky zkoušky rázové houževnatosti jsou uvedeny v grafu 14. Nejvyšší rázovou houževnatost $1,15 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ vykazovaly vzorky laminátu PF-A. Nejhorších výsledků dosahovaly vzorky KLPF-1 s $0,81 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, následované variantou KLPF-5 ($0,86 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) a variantou PF-B ($0,89 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$).



Graf 14: Rázová houževnatost vysokotlakých laminátů

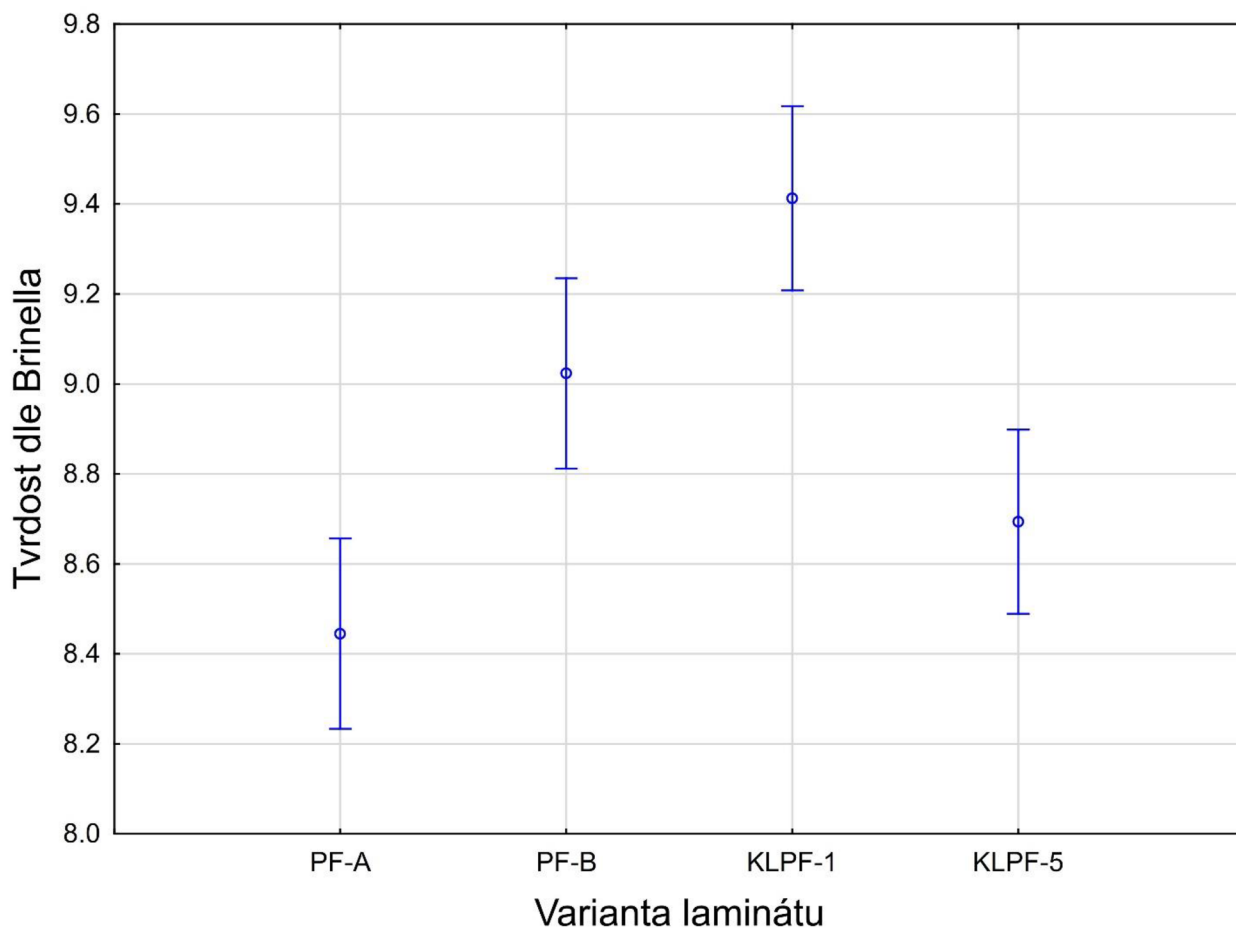
Tabulka 14: Rázová houževnatost vysokotlakých laminátů

Rázová houževnatost ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$)				
Typ laminátu	Průměr	Minimum	Maximum	Směrodatná odchylka
PF-A	1,15	0,98	1,46	0,15
PF-B	0,89	0,60	1,12	0,14
KLPF-1	0,81	0,51	1,08	0,15
KLPF-5	0,86	0,69	1,04	0,11

Rázová houževnatost i dříve zmíněná ohybová pevnost byla nejvyšší u varianty PF-A. Ovšem u rázové houževnatosti přicházíme v případě hodnoty množství přidaného ligninu k jinému závěru, než tomu bylo u ohybové pevnosti. V případě rázové houževnatosti přidáním ligninu do komerční PF pryskyřice o obsahu 5 % nemělo negativní vliv na výslednou houževnatost zkoušených vzorků.

4.2.9 Stanovení tvrdosti laminátů

Nejvyšší tvrdost dle Brinella 9,41 vykazoval laminát varianty KLPF-1. Té bylo dosaženo pravděpodobně vysoce homogenní strukturou testovaných vzorků. Dále varianta PF-B dosahovala tvrdosti 9,02 a laminát KLPF-5 měl tvrdost 8,69. Nejnižší výsledky vykazovala varianta PF-A s tvrdostí 8,44. Výsledky jsou zpracovány v grafu 15.



Graf 15: Tvrdost povrchu vysokotlakých laminátů dle Brinella

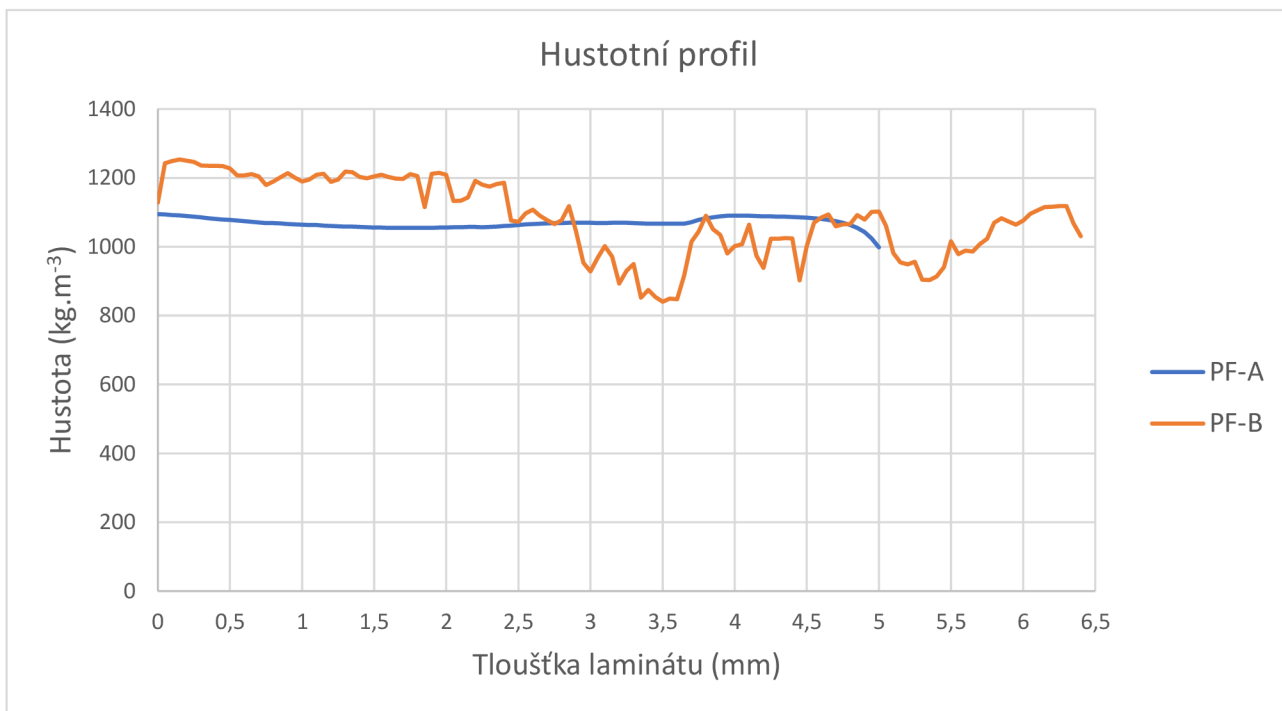
Tabulka 15: Tvrdost povrchu vysokotlakých laminátů dle Brinella

Tvrdost laminátů (dle Brinella)				
Typ laminátu	Průměr	Minimum	Maximum	Směrodatná odchylka
PF-A	8,44	7,10	9,30	0,69
PF-B	9,02	8,40	9,50	0,36
KLPF-1	9,41	9,20	9,60	0,12
KLPF-5	8,69	8,20	9,10	0,26

Pokles tvrdosti laminátů mohl být způsoben místní delaminací uvnitř zkušebních vzorků a tedy ne zcela homogenní vnitřní strukturou. Výskyt povrchové delaminace je zde irelevantní, jelikož místa provedení zkoušky byla vybírána tak, abychom se těmito lokálními místům vyhnuly. Dále by mohl být nižší výsledek u varianty PF-A způsoben nižším obsahem impregnované pryskyřice oproti variantám vyrobených tlakovou impregnací papírů.

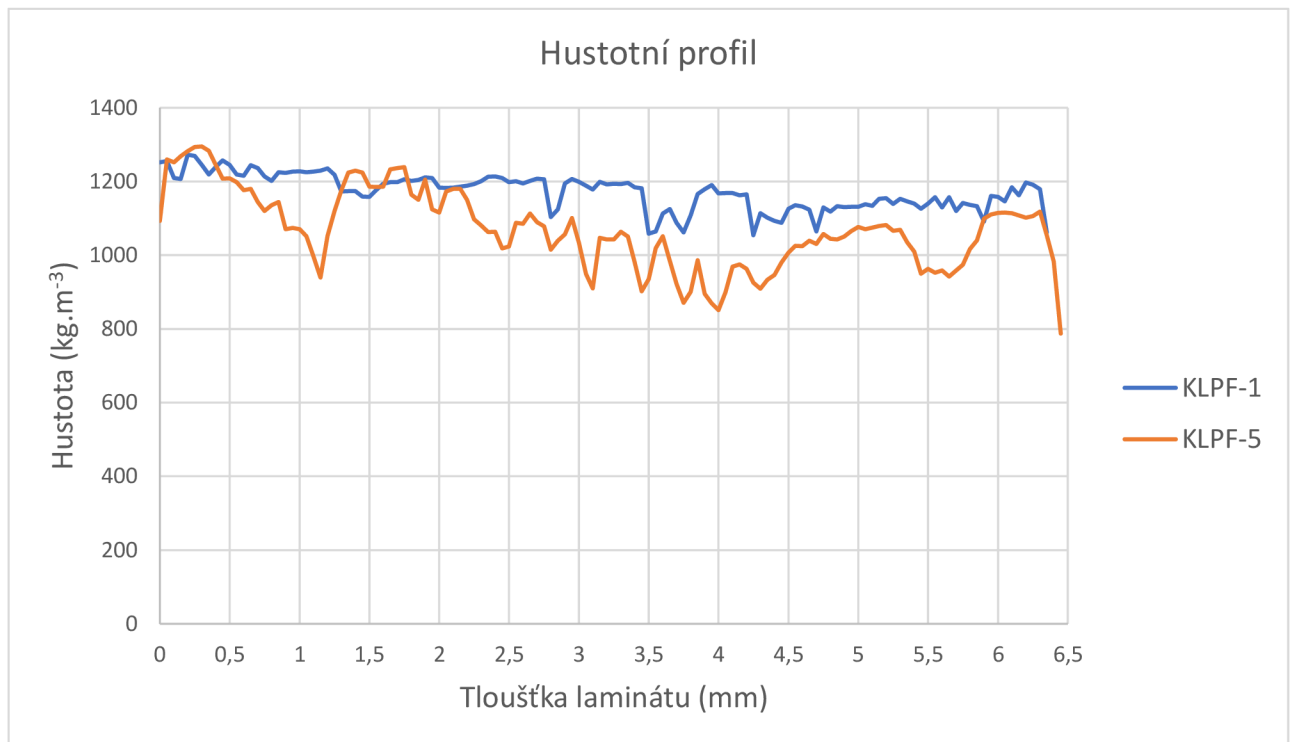
4.2.10 Stanovení hustotního profilu laminátů

Hustotní profil lze pozorovat na grafech 16 a 17.



Graf 16: Hustotní profil laminátů PF-A a PF-B

Z výše uvedeného grafu můžeme pozorovat, že lamináty varianty PF-A vykazovaly v průběhu své tloušťky pouze drobné změny hustoty. Naopak u laminátů PF-B je výrazný pokles hustoty mezi povrchovými a středovými vrstvami. Tento rozdíl je důsledkem vnitřní delaminace vzorků, a tedy horšího zasíťování mezi pryskyřicí a jednotlivými vrstvami papíru. U laminátu PF-B je v povrchové vrstvě dosažena vyšší hustota, než je tomu u varianty PF-A, čehož je pravděpodobně dosaženo vyšším obsahem pryskyřice v laminátu.



Graf 17: Hustotní profil laminátů KLPF-1 a KLPF-5

Lamináty KLPF-1 vykazovaly podobně jako lamináty PF-A rovnoměrné rozložení hustoty po celém svém profilu bez výraznějších poklesů. Oproti tomu lamináty KLPF-5 vykazovaly výrazný pokles hustoty ve svém středu oproti povrchové vrstvě. Zde je opět důvodem vysoký výskyt delaminace a tím pádem horší zasíťování materiálu. Obě tyto varianty vykazovali vyšší hustotu, než varianta PF-A, což je pravděpodobně způsobeno opět vyšším příjmem pryskyřice během impregnace, u varianty KLPF-1 spojené s vysoce homogenní strukturou bez delaminace.

5 Závěr

V diplomové práci byl na základě vyhledání vhodných výrobních parametrů vytvořen postup výroby vysokotlakých laminátů impregnovaných lignin-fenol-formaldehydovou pryskyřicí. Pro tyto účely bylo vyvinuto několik druhů lignin-fenol-formaldehydových pryskyřic.

Během zkoušek vlastností jednotlivých pryskyřic bylo zjištěno, že pryskyřice LPF vykazovala vhodné impregnační schopnosti, kdy příjem této pryskyřice archem papíru (39,3 % resp. 78,49 %) byl nejvíce odpovídající obsahu pryskyřice u komerčně vyráběných vysokotlakých laminátů. Pryskyřice LPF též vykazovala nejvyšší smykové pevnosti lepeného spoje (12,69 MPa) při použití na dřevo v porovnání s ostatními testovanými pryskyřicemi. Bohužel se zde objevily problémy omezující použití této pryskyřice při laboratorní výrobě vysokotlakých laminátů v univerzitních prostorách.

Přidání ligninu do komerční PF pryskyřice mělo ve všech případech za následek pokles smykové pevnosti lepeného spoje, u hodnoty přidaného ligninu nad hranici 10 % mělo za následek razantní snížení smykové pevnosti (4,1 MPa).

U vyrobených vysokotlakých laminátů bylo pro následné zhodnocení výsledků zkoušek důležité srovnání vnitřní a povrchové struktury (míra výskytu trhlin) u jednotlivých variant laminátů. Varianta KLPF-1 vykazovala nejvíce homogenní strukturu s pouze drobným výskytem vnitřní delaminace.

Nejvyšší odolnost proti vlhkosti vykazovaly vzorky KLPF-1. To bylo zapříčiněno jejich velice homogenní strukturou bez trhlin. Lze říci, že přidáním ligninu do komerční pryskyřice u variant KLPF-1 a KLPF-5 mělo za následek zvýšení odolnosti laminátů proti působení vlhkosti v důsledku hydrofobních vlastností sulfátového ligninu.

Nejvyšších výsledků ohybové pevnosti (82,82 MPa) a rázové houževnatosti ($1,15 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) laminátů dosahovala varianta PF-A. Zajímavé bylo pozorovat fakt, že přidání 5 % ligninu do komerční PF pryskyřice mělo negativní vliv na ohybovou pevnost laminátů (44,29 MPa), tak stejné množství ligninu nevykazovalo negativní vliv na pokles rázové houževnatosti ($0,86 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Homogenní struktura laminátů KLPF-1 měla též vliv na dosažení nejvyšší hodnoty tvrdosti povrchu laminátu 9,41 dle Brinella. Nejnižší tvrdost 8,44 byla pozorována u varianty PF-A, což je pravděpodobně důsledkem nižšího obsahu pryskyřice v laminátu.

Nejvíce lineární hustotní profil laminátů byl dosažen u variant PF-A a KLPF-1. Důsledkem linearit byla struktura vzorků bez výskytu či s pouze nízkým výskytem vnitřní delaminace. Vzorky PF-A vykazovaly nižší hustotu přibližně $1100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, zatímco hustota povrchových vrstev ostatních variant laminátů dosahovala $1250 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Nižší hustota varianty PF-A byla zapříčiněna nižším příjmem pryskyřice během procesu impregnace papírů.

Výsledky ukazují, že lignin je jako částečná náhrada fenolu ve fenol-formaldehydových pryskyřicích slibným kandidátem u pryskyřic určených na lepení dřeva. Otázka jejich aplikace v oblasti vysokotlakých laminátů je za vhodných výrobních podmínek stále otevřená.

Přidáním 1 % ligninu do komerční PF pryskyřice bylo dosaženo přinejmenším stejných vlastností jako lamináty vyrobené obdobným způsobem za použití komerční PF pryskyřice (PF-B), ale ve většině případů došlo k výraznému zlepšení vlastností testovaných laminátů. Nalézáme zde tedy potenciální možnost využití ligninu při výrobě vysokotlakých laminátů.

6 Seznam použitých zdrojů

ANG, Aik Fei, Zaidon ASHAARI, Seng Hua LEE, Paridah Md TAHIR a Rasmina HALIS. Lignin-based copolymer adhesives for composite wood panels – A review. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2019, (95). Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102408>

ARBOFORM®. *BIOLASTIC* [online]. 2022 [cit. 2022-03-25]. Dostupné z: <https://biolastics.com.au/our-raw-materials/arboform/>

BÖHM, Martin a Eva VEJMEJKOVÁ. Kompaktní desky: materiály na bázi papíru do interiéru i pro venkovní využití. *iMateriály* [online]. 2019 [cit. 2022-03-25]. Dostupné z: https://www.imaterialy.cz/rubriky/materialy/kompaktni-desky-materialy-na-bazi-papiru-do-interieru-i-pro-venkovni-vyuziti_47512.html

BRITANNICA, THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA. Phenol-formaldehyde resin: chemical compound. *Encyclopedia Britannica* [online]. 2017 [cit. 2022-03-25]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/phenol-formaldehyde-resin>

CALVO-FLORES, Francisco G., José A. DOBADO, Joaquín ISAC-GARCÍA a Francisco j. MARTÍN-MARTÍNEZ. *Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials: Chemistry, Technology and Applications*. 1. vydání. John Wiley & Sons, 2015. ISBN 9781118597866.

ČSN 49 0115. *Dřevo: Zisťovanie medze pevnosti v statickom ohybe*. Federální úřad pro normalizaci a měření, 1979.

ČSN EN 205. *Lepidla - lepidla na dřevo pro nekonstrukční aplikace: Stanovení pevnosti lepeného spojení ve smyku při tahovém namáhání*. Český normalizační institut, 2003.

ČSN EN 438. *Vysokotlaké dekorativní lamináty (HPL) - Desky na bázi reaktoplastů (obvykle nazývané lamináty)*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologie a státní zkušebnictví, 2016.

ČSN EN 438-2. *Vysokotlaké dekorativní lamináty (HPL) - Desky na bázi reaktoplastů (obvykle nazývané lamináty) Část 2: Stanovení vlastností*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologie a státní zkušebnictví, 2019.

DIMMEL, Donald. Overview. Lignin and lignans: advances in chemistry. Taylor & Francis Group, 2010, s. 1-10. ISBN 978-1-57444-486-5.

FARUK, Omar a Mohini SAIN. *Lignin in Polymer Composites*. 1. vydání. Elsevier Inc., 2016. ISBN 978-0-323-35565-0.

FRIHART, Charles R. Wood Adhesion and Adhesives. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. 2. vydání. Taylor & Francis Group, 2013, s. 255-319. ISBN 978-1-4398-5380-1.

GARDZIELLA, Arno, Luis A. PILATO a Andre KNOP. *Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*. 2. vydání. Springer-Verlag, 2000. ISBN 978-3-642-08484-3.

GHORBANI, Masoumeh, Arunjunai Raj MAHENDRAN, Hendrikus W. G. VAN HERWIJNEN, Falk LIEBNER a Johannes KONNERTH. Paper-based laminates produced with kraft lignin-rich phenol–formaldehyde resoles meet requirements for outdoor usage. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2018, 76(2), 481-487. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s00107-017-1248-x>

GHORBANI, Masoumeh, Falk LIEBNER, Hendrikus W. G. VAN HERWIJNEN, Lorenz PFUNGEN, Maria KRAHOFER, Enkhjargal BUDJAV a Johannes KONNERTH. Lignin Phenol Formaldehyde Resoles: The Impact of Lignin Type on Adhesive Properties. *BioResources*. 2016, 11(3), 6727-6741. Dostupné z: doi:10.15376/biores.11.3.6727-6741

GOMEZ-BUESO, Jose a Robert HAUPT. Wood Composite Adhesives. *Phenolic Resins: A Century of Progress*. Springer-Verlag, 2010, s. 155-187. ISBN 978-3-642-04713-8.

HU, Lihong, Hui PAN, Yonghong ZHOU a Meng ZHANG. Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: A brief review. *BioResources*. 2011, 6(3), 3515-3525.

Chelating Agent. *Corrosionpedia* [online]. 2020 [cit. 2022-03-25]. Dostupné z: <https://www.corrosionpedia.com/definition/254/chelating-agent>

IARC MONOGRAPHS ON THE IDENTIFICATION OF CARCINOGENIC HAZARDS TO HUMANS: List of Classifications. *IARC (International Agency for Research on Cancer)* [online]. 2021 [cit. 2022-03-25]. Dostupné z: <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications>

JURCZYKOVÁ, Tereza a František KAČÍK. *Chemické zpracování dřeva*. 1. vydání. Česká zemědělská univerzita v Praze, 2020. ISBN 978-80-213-3104-4.

KANDELBAUER, Andreas a Alfred TEISCHINGER. Dynamic mechanical properties of decorative papers impregnated with melamine formaldehyde resin. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2010, (68), 179-187. Dostupné z: doi:10.1007/s00107-009-0356-7

KNOP, Andre a Louis A. PILATO. *Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance*. Springer-Verlag, 1985. ISBN 978-3-662-02431-7.

Kompaktní desky – HPL lamináty. *JAF HOLZ spol. s r.o.* [online]. 2021 [cit. 2022-03-25]. Dostupné z: <https://www.jafholz.cz/produkty/konstrukcni-desky/kompaktni-desky-obecne>

KOWATSCH, Stefan. Formaldehyde. *Phenolic Resins: A Century of Progress*. Springer-Verlag, 2010, s. 25-40. ISBN 978-3-642-04713-8.

KUMAR, R.N. a Antonio PIZZI. *Adhesives for Wood and Lignocellulosic Materials*. John Wiley, 2019. ISBN 978-1-119-60543-0.

LEPEDAT, Karin, Robert WAGNER a Jüngen LANG. Laminates. *Phenolic Resins: A Century of Progress*. Springer-Verlag, 2010, s. 243-261. ISBN 978-3-642-04713-8.

LUMADUE, Matthew R., Fred S. CANNON a Nicole R. BROWN. Lignin as both fuel and fusing binder in briquetted anthracite fines for foundry coke substitute. *Fuel*. 2012, (97), 869-875. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.061

MAHENDRAN, Arunjunaj R, Günter WUZELLA a Andreas KANDELBAUER. Thermal Characterization of Kraft Lignin Phenol- Formaldehyde Resin for Paper Impregnation. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2010, 24(8-10), 1553-1565. ISSN 0169-4243. Dostupné z: doi:10.1163/016942410X500936

MARTINS, Jorge Manuel, Margarida Lopes ALMEIDA, Cristina Maria COELHO, Joao FERRA a Luis H. CARVALHO. A New Methodology to Evaluate the Cure of Resin-Impregnated Paper for HPL. *The Journal of Adhesion*. 2015, (91), 792-800. Dostupné z: doi:10.1080/00218464.2015.1006363

Our vision for a climate-neutral future. *Prefere resins* [online]. 2022 [cit. 2022-03-25]. Dostupné z: <https://prefere.com/en/company/the-lignin-story>

PIZZI, Antonio. Phenolic Resin Adhesives. *Handbook of Adhesive Technology*. 3. vydání. Taylor & Francis Group, 2018, s. 223-261. ISBN 978-1-4987-3644-2.

PORTER, R.J. Paper for resin bonded paper laminates. *Plastics Additives: An A-Z reference*. 1. vydání. Springer Science & Business Media Dordrecht, 1998, s. 474-484. ISBN 978-94-010-6477-4.

POŽGAJ, Alexander, Dušan CHOVAŇEC, Stanislav KURJATKO a Marián BABIAK. *Štruktúra a vlastnosti dreva*. 2. vydání. Bratislava: PRÍRODA, 1997. ISBN 80-07-00960-4.

ROWELL, Roger M., Roger PETTERSEN a Mandla A. TSHABALALA. Cell Wall Chemistry. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. 2. vydání. Taylor & Francis Group, 2013, s. 33-72. ISBN 978-1-4398-5380-1.

SJÖRSTRÖM, Eero a Ulla WESTERMARK. Chemical Composition of Wood and Pulps: Basic Constituents and Their Distribution. *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. 1. vydání. Springer-Verlag, 1999, s. 1-20. ISBN 978-3-642-08317-4.

TAVERNA, María Eugenia, Rocío OLLEARO, Juan MORÁN, Verónica NICOLAU, Diana ESTENOZ a Patricia FRONTINI. Mechanical Evaluation of Laminates Based on Phenolic Resins using Lignins as Partial Substitutes for Phenol. *BioResources*. 2015, 10(4), 8325-8338. Dostupné z: doi:10.15376/biores.10.4.8325-8338

Technical Information Part 1: Thin HPL. Verze 1.1. Arpa Industriale S.p.A, 2013. Dostupné také z: <https://www.arpaindustriale.com/en/download>

Technical Leaflet: Product Data Sheet for High Pressure Laminates (HPL). International Committee of the Decorative Laminates Industry (ICDLI), 2014.

THÉBAULT, Marion, Andreas KANDELBAUER, Uwe MÜLLER, Edith ZIKULNIG RUSCH a Herfried LAMMER. Factors influencing the processing and technological properties of laminates based on phenolic resin impregnated papers. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2017 (1), 75(5), 785-806. ISSN 1436-736X. Dostupné z: doi:10.1007/s00107-017-1205-8

THÉBAULT, Marion, Uwe MÜLLER, Andreas KANDELBAUER, Edith ZIKULNIG-RUSCH a Herfried LAMMER. Review on impregnation issues in laminates manufacture: opportunities and risks of phenol substitution by lignins or other natural phenols in resins. *European Journal of Wood and Wood Products*. 2017 (2), (75), 853-876. Dostupné z: doi:10.1007/s00107-017-1206-7

THÉBAULT, Marion, Ya LI, Christopher BEUC, Stephan FRÖMEL-FRYBORT, Edith-Martha ZIKULNIG-RUSCH, Larysa KUTUZOVA a Andreas KANDELBAUER. Impregnated Paper-Based Decorative Laminates Prepared from Lignin-Substituted Phenolic Resins. *Journal of Renewable Materials*. 2020 (1), 8(10), 1181-1198. Dostupné z: doi:10.32604/jrm.2020.09616

THÉBAULT, Marion, Larysa KUTUZOVA, Sandra JURY, Iris EICHER, Edith-Martha ZIKULNIG-RUSCH a Andreas KANDELBAUER. Effect of Phenolation, Lignin-Type and Degree of Substitution on the Properties of Lignin-Modified Phenol-Formaldehyde Impregnation Resins: Molecular Weight Distribution, Wetting Behavior, Rheological Properties and Thermal Curing Profiles. *Journal of Renewable Materials*. 2020 (2), 8(6), 603-630. Dostupné z: doi:10.32604/jrm.2020.09616

VINARDELL, M.P., V. UGARTONDO a M. MITJANS. Potential applications of antioxidant lignins from different sources. *Industrial crops and products*. 2008, (27), 220-223. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2007.07.011

WEBER, Manfred a Markus WEBER. Phenols. *Phenolic Resins: A Century of Progress*. Springer-Verlag, 2010, s. 9-23. ISBN 978-3-642-04713-8.

XU, Chunbao a Fatemeh FERDOSIAN. *Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials*. Springer-Verlag, 2017. ISBN 978-3-662-54957-5.

ZHAO, Lei-feng, Yu LIU, Zheng-dong XU, Ya-zhuo ZHANG, Fang ZHAO a Shuang-bao ZHANG. State of research and trends in development of wood adhesives. *Forestry Studies in China*. 2011, 13(4), 321-326. Dostupné z: doi:10.1007/s11632-013-0401-9

7 Přílohy

Příloha 1: Technický list sulfátového papíru Advantage MF Boost od společnosti Mondi Group 94

Příloha 2: Fenol-formaldehydová pryskyřice 70 5703L určená pro impregnaci papírů společnosti Prefere Resins Germany GmbH. 95

Příloha 3: Fenol-formaldehydová pryskyřice Lignofen G/3/D určená pro výrobu překližek od společnosti LERG s. a. 96

Příloha 4: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 8 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)
..... 97

Příloha 5: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 9 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)
..... 97

Příloha 6: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 10 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)
..... 97

Příloha 7: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 11 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)
..... 98

Příloha 8: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 12 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)
..... 98

Příloha 9: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 13 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)
..... 98

Příloha 10: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 14 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)
..... 99

Příloha 11: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 15 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)
..... 99

Technical Data Sheet

Advantage MF Boost



Benefits

- Excellent uniformity
- Product consistency
- Optimised resin absorption

End-uses

- Internal and external building panels
- Worktops
- Flooring
- Shelving



Management Systems / Certifications	
ISO 9001:2015 ISO 14001:2015 ISO 45001:2018 EN 15593:2008	PEFC-CoC FSC-CoC FSC-CW

Technical Values						
Properties		Method		Typical values		
Basis Weight	g/m ²	ISO 536		80	100	120
Density	kg/m ³	ISO 534		625	625	625
Tensile strength	kN/m	ISO 1924-3	md cd	8,0 4,0	10,0 5,0	12,0 6,0
Tensile index	Nm/g	ISO 1924-3	md cd	100 50	100 50	100 50
Stretch at break	%	ISO 1924-3	md cd	2,3 5,0	2,3 5,0	2,3 5,0
Wet tensile strength	kN/m	ISO 3781	md	1,2	1,1	1,0
Air resistance	s	ISO 5636-5		12	13	13
Capillary rise klemm	mm	ISO 8787		30	30	30

The table above shows typical values for certain basis weights.
The applied testing method standards always refer to the latest version of released version of the standard in reference to the issue date of Technical Data Sheet .

	Issued from 01.01.2021 latest version available on www.mondigroup.com	Testing conditions: ISO 187-1990 (23 °C ± 1°C / RH 50% ± 2%)
	The table above shows typical values for certain basis weights. The applied testing method standards always refer to the latest version of released version of the standard in reference to the issue date of Technical Data Sheet .	

SUSTAINABLE by DESIGN

mondigroup.com

Příloha 1: Technický list sulfátového papíru Advantage MF Boost od společnosti Mondi Group

Stepan Hysek
Department of Wood Processing and Biomaterials
Faculty of Forestry and Wood Sciences
Czech University of Life Sciences Prague
Kamýcká 129, 165 00 Praha-Suchdol

Certificate of analysis for samples

Product:	70 5703L	Batch:	79058
From:	Dr. Klaus Dück	Date of production:	04.09.2021
Telephone:	+49 3362 72 622	Weight:	10kg

Properties	Method	Value
Non-Volatiles, 135 °C [%]	DIN EN ISO 3251	59,7
Viscosity, Höppler, 20 °C [mPas]	DIN EN ISO 12058-1	80
B-Time, 150 °C [sec]	DIN EN ISO 8987B	96
Gel Time, 100 °C [min]	Internal Method	48,58
Water Tolerance, 20 °C [ml/g]	DIN EN ISO 8989	3,9
Free Phenol [%]	DIN EN ISO 8974	2,94

Erkner, 06.09.2021

FO-FE-04-03 Acceptance test certificate for samples

*Příloha 2: Fenol-formaldehydová pryskyřice 70 5703L určená pro impregnaci papírů společnosti
Prefere Resins Germany GmbH.*

NÁZEV VÝROBKU: LIGNOFEN G/3/D

CHARAKTERISTIKA:

Pryskyřice Lignofen G/3/D je fenolformaldehydová pryskyřice rozpustná ve vodě, typu rezol. Vyrábí se na neorganickém bezzemním katalyzátoru. Prodejní formou je tekutina tmavočervené až tmavohnědé barvy.

FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI

P.č.	Označovaný parametr	Jednotka	Hodnota	Norma
1	Vnější vzhled	čirá tekutina, bez usazenin		
2	Obsah volného formaldehydu	[%]	max. 0,2	PN-EN ISO 11402:2006 p.4,4.
3	Obsah neprchavých látek ¹⁾	[%]	48,0 ± 2,0	PN-EN ISO 3251:2008
4	Obsah volného fenolu ²⁾	[%]	max. 0,1	PN-C-89044:1975
5	Viskozita ³⁾	[sek]	85 – 95	PN-C-81701:1997
6	Hustota ⁴⁾	[g/cm ³]	1,2 ± 0,1	PN-EN ISO 3675:2004
7	pH	[-]	12 – 14	PN-EN ISO 8975:1999
8	Doba vytvrzování ⁵⁾	[sek]	80-120	PN-EN ISO 8987:2007

¹⁾ 105°C, 4h, 2g ³⁾ Fordův pohárek $\phi = 4\text{mm}$, 20°C, ⁴⁾ 20°C
²⁾ kolorimetrická metoda ⁵⁾ 130°C, 0,5 cm³ pryskyřice.

POUŽITÍ:

Pryskyřice Lignofen G/3/D se používá jako složka lepicí kompozice používané k výrobě voděodolné překližky.

BALENÍ, PŘEPRAVA:

Pryskyřice Lignofen G/3/D se balí a přepravuje v: polyetylénových kontejnerech PE/HD+SMP, autocisternách a izolovaných železničních cisternách nebo v jiném balení nereagujícím s pryskyřicí dohodnutém s odběratelem a přepravuje se shodně s všeobecnými přepravními předpisy.

Pryskyřice Lignofen G/3/D podléhá přepravním předpisům RID ADR. Platí klasifikační certifikát č. 021/IPO-BC/2006. Látka žíravá, tekutá, zásaditá organická jinak blíže neurčená

Výstražná(é) nálepka(y): ADR:8 RID:8. Identifikační číslo látky: UN 3267. Skupina balení: III. Třída / klasifikační kód: 8/C7. Identifikační číslo nebezpečnosti: 80

SKLADOVÁNÍ:

Pryskyřici Lignofen G/3/D skladujte v originálním balení nebo jiných k tomuto účelu přizpůsobených těsně uzavřených nádobách. Teplota skladování musí být 10–25°C. Chraňte před osluněním a promrznutím.

ZÁRUČNÍ DOBA:

Pryskyřice Lignofen G/3/D přepravovaná a skladovaná shodně s v/u podmínkami má záruční dobu počítanou od data výroby:

- 3 týdny v letním období, tj. od 1. května do 30. září
- 4 týdny v zimním období, tj. od 1. října do 30. dubna



	PF	LPF	KLPF-1	KLPF-5	KLPF-10
PF		0,160597	0,920862	0,972561	0,041361
LPF	0,160597		0,032166	0,050614	0,000381
KLPF-1	0,920862	0,032166		0,999540	0,195777
KLPF-5	0,972561	0,050614	0,999540		0,135570
KLPF-10	0,041361	0,000381	0,195777	0,135570	

Příloha 4: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 8 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)

	PF-A	PF-B	KLPF-1	KLPF-5
PF-A		0,935485	0,013765	0,034943
PF-B	0,935485		0,064283	0,122370
KLPF-1	0,013765	0,064283		0,999900
KLPF-5	0,034943	0,122370	0,999900	

Příloha 5: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 9 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)

	PF-A	PF-B	KLPF-1	KLPF-5
PF-A		0,660323	0,402260	0,964307
PF-B	0,660323		0,056676	0,414242
KLPF-1	0,402260	0,056676		0,718480
KLPF-5	0,964307	0,414242	0,718480	

Příloha 6: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 10 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)

	PF-A	PF-B	KLPF-1	KLPF-5
PF-A		0,999999	0,327479	0,985561
PF-B	0,999999		0,378042	0,988798
KLPF-1	0,327479	0,378042		0,569353
KLPF-5	0,985561	0,988798	0,569353	

Příloha 7: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 11 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)

	PF-A	PF-B	KLPF-1	KLPF-5
PF-A		0,000167	0,000167	0,000167
PF-B	0,000167		0,013161	0,999984
KLPF-1	0,000167	0,013161		0,018043
KLPF-5	0,000167	0,999984	0,018043	

Příloha 8: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 12 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)

	PF-A	PF-B	KLPF-1	KLPF-5
PF-A		0,905936	0,914782	0,228641
PF-B	0,905936		0,999757	0,519047
KLPF-1	0,914782	0,999757		0,413604
KLPF-5	0,228641	0,519047	0,413604	

Příloha 9: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 13 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)

	PF-A	PF-B	KLPF-1	KLPF-5
PF-A		0,001190	0,000170	0,000388
PF-B	0,001190		0,584696	0,962142
KLPF-1	0,000170	0,584696		0,872435
KLPF-5	0,000388	0,962142	0,872435	

Příloha 10: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 14 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)

	PF-A	PF-B	KLPF-1	KLPF-5
PF-A		0,001659	0,000157	0,337031
PF-B	0,001659		0,050194	0,124889
KLPF-1	0,000157	0,050194		0,000187
KLPF-5	0,337031	0,124889	0,000187	

Příloha 11: Statistická významnost rozdílů v grafu č. 15 (p-hodnoty Tukeyova HSD testu)