

NARAVNI MATERIALI ZA IZDELAVO SODOBNIH LEPIL ZA LES: RASTLINE IN NJIHOVI PRODUKTI

Natural materials for production of novel adhesives for wood:
Plants and their products

Izvleček: Rastline in njihovi produkti so v naravi dostopni v izdatnih količinah. Njihova sposobnost tvorjenja vezi med različnimi materiali je pomemben dejavnik, ki jih uvršča med potencialne surovine za izdelavo lepil za les. Poleg tega ti materiali minimalno onesnažujejo okolje, vsebnost hlapnih organskih spojin je nizka ali ničelna, so obnovljivi in v svoji prvotni obliki cenovno dostopni. Na področju izdelave lepil na osnovi rastlin in njihovih produktov je bilo opravljeno večje število raziskav in poskusov industrijske uporabe. V članku so predstavljeni rezultati teh raziskav in poskusov razvoja lepil za les na osnovi soje, ogljikovodikov iz naravnih virov in ostalih rastlinskih materialov.

Ključne besede: kavčuk, lepila, naravni ogljikovodiki, proteini, rastline, soja

Abstract: Abundant amounts of plants and their products can be found in the nature. They can be used as potential material to produce wood adhesives because of their ability to bond different materials. Furthermore, their environmental pollution is minimal, volatile organic compound emission is low, they are renewable and affordable in their basic form. Production of wood adhesives based on plants and their products is a sphere where many studies and attempts of industrial applications have already been done. Results of these studies and efforts to develop wood adhesives based on soy, carbohydrates from natural sources and other plant materials are presented in this article.

Keywords: rubber, adhesives, natural carbohydrates, proteins, plants, soy

1. UVOD

Uporaba naravnih materialov za izdelavo lepil je področje z velikim potencialom, saj ti materiali minimalno onesnažujejo okolje, vsebnost hlapnih organskih spojin je nizka ali ničelna, so obnovljivi, dostopni v obilnih količinah in v svoji osnovni obliki cenovno ugodni. Njihove sposobnosti vezave so se zavedale že stare civilizacije kot so egipčanska, grška in babilonska, v katerih so jih uspešno izkoriščali pri izdelavi lepil za lepljenje pohištva. Ta lepila so bila izdelana iz proteinov krvi, kosti, kož, zelenjave, jajc in mleka. Proteini predstavljajo osnovni sestavni del

teh lepil (Wengert, 1998). Vse do 2. svetovne vojne so bila »naravna lepila« na trgu zastopana v izdatnih količinah, nato pa so jih izpodrinila nova sintetična lepila. Dandanes trend uporabe naravnih materialov za izdelavo lepil ponovno narašča. Razlog so okoljsko sporne komponente, ki sestavljajo nekatera sintetična lepila (formaldehid), naraščanje cene nafte in upadanje količine naftnih derivatov, ki predstavljajo njihovo osnovno surovino. Kvaliteta, odpornost proti temperaturnim spremembam, vodi ter vlagi, trajnost in ugodna cena pa so še vedno tisti dejavniki, ki sintetična lepila postavljajo v prioritetni položaj na trgu. Razvoj lepil na osnovi naravnih materialov je osredotočen na izpopolnjevanje le-teh z različnimi postopki in modifikacijami. Omenjeni postopki so fermentacija, obdelava s kislinami ali bazami, dodajanje modifikatorjev in pridobivanje naravnega materiala v obliki, ki vsebuje visok delež

* univ. dipl. inž. les., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina c. VIII/34, 1001 Ljubljana, e-pošta: ales.ugovsek@bf.uni-lj.si

** prof. dr., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina c. VIII/34, 1001 Ljubljana, e-pošta: milan.sernekm@bf.uni-lj.si

proteinov. Z njimi izboljšamo mehanske lastnosti lepilnih spojev in vodoodpornost.

V članku so zbrani rezultati raziskav lepil na osnovi rastlin in njihovih produktov. Predstavljene so lastnosti in uporaba teh lepil. Opisane so rastline in njihovi produkti, ki so v največji meri zaznamovali razvoj naravnih lepil skozi zgodovino in sicer soja, ogljikovodik iz naravnih virov (celuloza, škrob in naravne gume) ter ostali rastlinski materiali (riževi otrobi, detelja in kavčuk).

2. SOJA

Soja je stročnica, katere uporaba v prehrani sega daleč nazaj v zgodovino. Skozi stoletja so jo ljudje na Daljnem vzhodu uporabljali kot prehransko dopolnilo in iz nje izdelovali različno hrano kot na primer tofu, shoyu (sojina omaka), miso in tempeh. Procesi za predelavo soje so kuhanje, drobljenje in fermentiranje (Wolf, 1970). Visoka vsebnost olj in užitnih proteinov je dejavnik, zaradi katerega je bila soja skozi zgodovino pogosto uporabljena v različne namene (Lambuth, 1989).

Soja, katere svetovna proizvodnja je v letu 2005 dosegla skoraj 215.000.000 ton (Wikipedija, 2009), sestoji iz približno 40 % proteinov, 21 % maščob, 34 % ogljikovodikov (CH) ter 4,9 % pepela in je eden izmed najobilnejših naravnih virov proteinov. Ko govorimo o uporabi soje, imamo v mislih predvsem sojine proteine (SP), ki so v prehrabeni industriji na voljo v obliki moke in zdroba, koncentrata (KSP) ter izolata (ISP) z vsebnostjo proteinov od 40 % do 50 %, 70 % in 90 % ali več. Ti proteini, dodani hrani, zagotavljajo zadostno absorpcijo maščob, zgoščevanje in fermentacijo. Večino omenjenih proteinov predstavljajo globulini, katerih minimalna topnost je pri pH 4,5 (Wolf, 1970).

Razvoj lepil na osnovi SP se je začel po I. 1920. Zaradi enostavne uporabe in možnosti hladnega ter vročega lepljenja je bila uporaba lepil iz soje osredotočena predvsem na lepljenje vezanega lesa (Zhong in sod., 2002). Širšo uporabo SP v lepilih za les omejuje predvsem njihova nezadostna vodoodpornost.

SP so kompleksne makromolekule, pridobljene kot stranski produkt v industriji olj. Zgrajeni so iz približno 18 različnih aminokislin, ki so med seboj povezane prek peptidnih vezi. Te tvorijo osnovno strukturo (polipeptidno verigo). Številne stranske verige, vezane na te monomere, lahko reagirajo z mnogimi anorganskimi in organskimi materiali ter celuloznimi vlakni. Začetni pogoj za izdelavo

vo lepil na osnovi SP je disperzija in odprtje proteinskih molekul v raztopini. Njihovo odprtje poveča kontaktno površino in adhezijo z ostalimi površinami. Proteinske molekule so pogosto modificirane s fizikalnimi, kemičnimi ali encimatskimi metodami, z namenom zagotavljanja želenih lastnosti. Tako z modifikacijo dosežemo odprtje molekul in posledično zvišanje trdnosti lepilnega spoja, poleg tega pa lahko iz »notranjosti« molekule premaknemo nekatere hidrofobne aminokisline na njeno periferijo in s tem izboljšamo vodoodpornost (Sun in Bian, 1999).

Najpogosteje uporabljene kemikalije za doseganje večjih trdnosti lepilnega spoja in izboljšanja vodoodpornosti lepil na osnovi SP so baze. Hettiarachchy in sodelavci (1995) so izdelali in primerjali lepili na osnovi ISP, modificiranega z bazo (natrijev hidroksid - NaOH) in encimom tripsinom. Trdnost lepilnega spoja je bila večja za več kot 100 % v primerjavi s trdnostjo lepilnega spoja, zlepljenega z lepilom na osnovi nemodificiranega ISP. Prav tako je bila izboljšana vodoodpornost. Lepilo na osnovi z NaOH modificiranega ISP je izkazalo večjo trdnost in vodoodpornost kot ISP lepilo, modificirano s tripsinom. ISP je mogoče modificirati še z drugimi proteolitimi encimi (papain, kimotripsin in pepsin) ter ureazo. Proteolitni encimi selektivno hidrolizirajo peptidne vezi, ureaza pa hidrolizira neselektivno. Modifikacija ISP s papainom ali ureazo zviša trdnost spoja, medtem ko kimotripsin ne pripomore k izboljšanju trdnosti. Vsa modificirana lepila imajo nižjo viskoznost v primerjavi z nemodificiranim ISP lepilom, hidrofobnost pa je najvišja pri modifikaciji s kimotripsinom, ki mu sledi modifikacija s papainom in tripsinom (Kumar, 2004). Strižna trdnost lepilnega spoja, zlepljenega z lepilom na osnovi ISP, obdelanega z ureo, je prav tako povečana, odvisna pa je od drevesne vrste. Pri lepljenju borovih furnirjev je namreč zaradi morebitne pregledke površine prišlo do adhezijskega loma (stik lepilo-les), medtem ko je bil pri lepljenju orehovih furnirjev zaznan kohezijski lom v lepilnem spoju (Sun in Bian, 1999). Sklepamo lahko, da gre v tem primeru za večje mehansko sidranje lepila v les. Primerljive rezultate sta dobila tudi Huang in Sun (2000a),

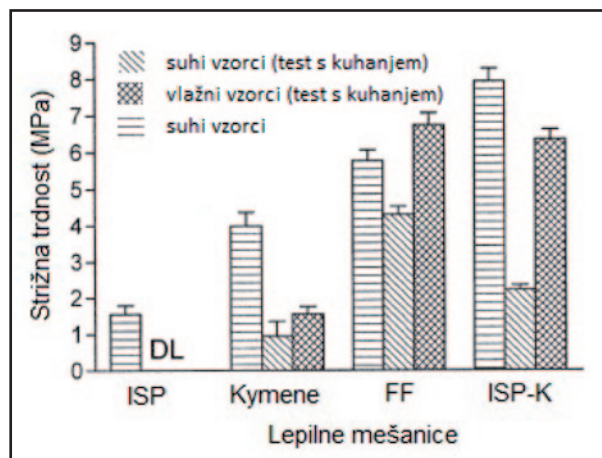
	Urea (M)				GH (M)			
Vzorec	1	3	5	8	0,5	1	3	UnM
Oreh	4,7	5,3	4,5	2,5	4,3	5,0	3,5	2,9
Češnja	4,1	5,8	3,6	3,2	4,8	5,9	3,5	4,0
Bor	4,0	4,1	3,9	3,5	4,7	4,6	4,0	3,0

Preglednica 1. Strižna trdnost (MPa) lepilnih spojev vezanega lesa različnih lesnih vrst, zlepljenih z lepilom na osnovi izolata sojinih proteinov (ISP), modificiranega z ureo in gvanidin hidrokloridom (GH), v primerjavi z nemodificiranim ISP (UnM), ob različnih koncentracijah (M = mol/L) (prirejeno po: Huang in Sun, 2000a)

ki pa sta raziskavo razširila in ISP hkrati z ureo modificirala še z gvanidin hidrokloridom (GH). Uporabljene so bile različne koncentracije uree in GH. Rezultati so pokazali visok vpliv koncentracije uree in GH na odprtje proteinov ter posledično različne lastnosti lepilnih spojev. Ugotovljena je bila večja strižna trdnost lepilnih spojev vezanega lesa iz furnirja oreha in češnje v primerjavi z borom. Trdnost je bila odvisna tudi od dodane količine uree in GH, saj nad dodanimi 3 mol/L uree oziroma 1 mol/L GH ni več naraščala (preglednica 1).

Lepilno mešanico na osnovi ISP modificiranega z GH je mogoče uporabiti tudi pri lepljenju dveh vlaknenih plošč med sabo. Tako kot v primeru vezanega lesa, zlepljenega z enakim lepilom, tudi pri vlaknenih ploščah strižna trdnost narašča do določene vrednosti dodanega GH (1 mol/L) in nato upade. Vrednosti strižne trdnosti lepilnega spoja med vlaknenima ploščama so pri tej koncentraciji dodanega GH približno 5 % večje od tistih pri lepilu brez modificiranega ISP, za približno 7 % pa so le-te nižje po namakanju vzorcev (Zhong in sod. 2002).

Huang in Sun (2000b) sta ISP poskusila modificirati z natrijevim dodecil sulfatom (NDS) in natrijevim dodecilbenzen sulfonatom (NDBS), ki veljata za učinkovita modifikatorja proteinov, vendar pa še nista bila uporabljena pri izdelavi lepil za les. Vrednosti strižne trdnosti lepilnih spojev vezanega lesa pri dodatku 1 % NDS ali NDBS so skoraj enake kot vrednosti v preglednici 1, pri dodanih 3 mol/L uree in 1 mol/L GH. Dodatek 1 % NDS v lepilno mešanico na osnovi ISP prav tako bistveno izboljša odpornost proti vodi. Delež topnih snovi omenjene lepilne mešanice v vodi se v primerjavi z nemodificiranim ISP zniža za več kot 4 % (pod 2 %), kar pomeni zadovoljivo odpornost proti vodi (Zhong in sod., 2003). Pri izdelavi vlaknenih plošč srednje gostote (MDF) in uporabi lepilne mešanice na osnovi ISP z dodatkom 1 % NDS je bistvenega pomena začetna vsebnost vlage (ZVV) lesnih vlaken. Z višanjem ZVV (10 % do 35 %) se mehanske lastnosti MDF plošče (natezna, upogibna in razslojna trdnost) izboljšujejo. Zmanjšata se debelinski nabrek in absorpcija vlage (Li in sod., 2009). SP vsebujejo proste karboksilne skupine, ki jih je z etanolom in klorovodikovo kislino (HCl) mogoče zaestriti. Ob optimalnih pogojih zaestrenje poveča natezno trdnost lepilnih spojev za 20,6 % (suhi pogoji), 61,6 % (vlažni pogoji) in 48,1 % (po namakanju) (Wang in sod., 2006). Netravali (2003) je ISP modificiral s stearinsko kislino in izboljšal Youngov modul elastičnosti za 84 %, z modifikacijo KSP z glutaraldehydom pa je omenjeni modul višji za 32 %. Izdelan je bil modifikator na osnovi polikarboksilnih kislin s komercialnim imenom Phytigel®. 40 % dodatek ISP (v/v; prah) 10-krat zviša potrebno natezno silo loma, medtem ko se Youngov modul elastičnosti izboljša za 9-krat (Lodha in Netravali, 2005). Lepilna mešanica ISP in priprava



Slika 1. Strižna trdnost različnih lepilnih mešanic (ISP - izolat sojinih proteinov, FF - fenol-formaldehidno lepilo, ISP-K - modificiran ISP s pripravkom Kymene®, DL – delaminacija) (prirejeno po: Li in sod., 2004)

s komercialnim imenom Kymene® (ISP:Kymene® = 1,33:1), sicer sredstva za izboljšanje lastnosti vlažnega papirja, je v suhih razmerah izkazala boljše strižne trdnosti lepilnega spoja lepljenca kot komercialno fenol-formaldehidno (FF) lepilo (slika 1) (Li in sod., 2004).

Kalapathy in sodelavci (1996) so ISP modificirali z različnimi solmi (NaCl , Na_2SO_4 in Na_2SO_3) pri pH 10 in temperaturi 50 °C ter ugotovili, da se zniža viskoznost (minimalno za 80 %), trdnost lepilnega spoja je malenkost slabša, vodo-odpornost pa se bistveno ne spremeni. Ob dodatku modifikatorja ima prav pH pomembno vlogo pri izboljšanju termične stabilnosti in voodpornosti. Pri izoelektrični točki (izoelektrična točka je pH vrednost, pri kateri imajo amino kisline v vodni raztopini v enakem obsegu ionizirane kisle in bazične skupine (Režonja, 2001)) je ISP termično stabilnejši kot pri ostalih vrednostih pH, SP postanejo netopni, dosežena pa je najvišja trdnost ISP pri vlažnih pogojih (Wang in sod., 2009). Zhong in sodelavci (2007) so z modifikacijo SP s poliamid-epiklorohidrinom (PAE) ob različnih vrednostih pH ugotovili, da ima pH pomemben vpliv na lastnosti PAE/SP lepila. Od vrednosti pH so namreč odvisne oblike proteinov in medsebojne notranje povezave v omenjeni lepilni mešanici.

Izdelava ivernih plošč iz slame je predmet raziskav že mnoga leta. Te nizkogostotne kompozite so Mo in sodelavci (2001) poskusili izdelati s pomočjo ISP, modificiranega z natrijevim hidroksidom, ureo in dodecilbensensulfonsko kislino. Za primerjavo so uporabili okolju prijazno lepilo metilendifenilizocianat (MDI). Od vseh modifikatorjev je najboljše rezultate izkazal natrijev hidroksid, zlepljenost pa je bila predvsem odvisna od začetne vlažnosti slame. Za primerno zlepljenost in najboljše mehanske lastnosti

je bila potrebna začetna vlaga slame med 30 % in 40 %.

Z ekonomskega vidika je namesto modificiranega ISP pri izdelavi ivernih plošč iz slame bolj smiselno uporabiti sojino moko (SM). Ta sicer vsebuje zgolj okoli 50 % proteinov, vendar je njeno pridobivanje enostavnejše, cena pa nižja. SM je mogoče modificirati z ureo, citronsko kislino, borovo kislino in natrijevim hidroksidom. Z modifikacijo SM z ureo dosežemo očitno zvišanje vrednosti natezne in upogibne trdnosti ter modula elastičnosti, z borovo kislino pa izboljšamo vodoodpornost (Cheng in sod., 2004). Lepilna mešanica SM, polietilenimina in maleinskega anhidrida z razmerjem 7:1:0,32 ima zadovoljivo vodoodpornost, lepilo pa je primerno za notranjo uporabo (Huang in Li, 2008).

Izboljšanja vodoodpornosti lepil iz soje se je mogoče lotiti na alternativen in nekoliko dražji način. Proteini, pridobljeni iz dagenj (školjke), so izredno močno in vodoodporno vezivo. Omenjeni proteini imajo obilico t.i. merkapt skupin cisteina. Z dodajanjem teh proteinov sojinim proteinom lahko povišamo število prostih merkapt skupin v SP ter posledično izboljšamo trdnost in vodoodpornost kompozitov, zlepljenih z lepili na osnovi modificiranih SP (Liu in Li, 2002; Liu in Li, 2004).

Med 1940 in 1960 so bila lepila na osnovi SP v kombinaciji s krvnimi proteini najpogostejše uporabljena veziva za izdelavo konstrukcijskega vezanega lesa za notranjo uporabo. Časi vročega lepljenja so bili izredno kratki, zamreženi lepilni spoji pa so bili zaradi vsebnosti krvi precej bolj vodoodporni v primerjavi s samimi SP lepili (Lambuth, 1989).

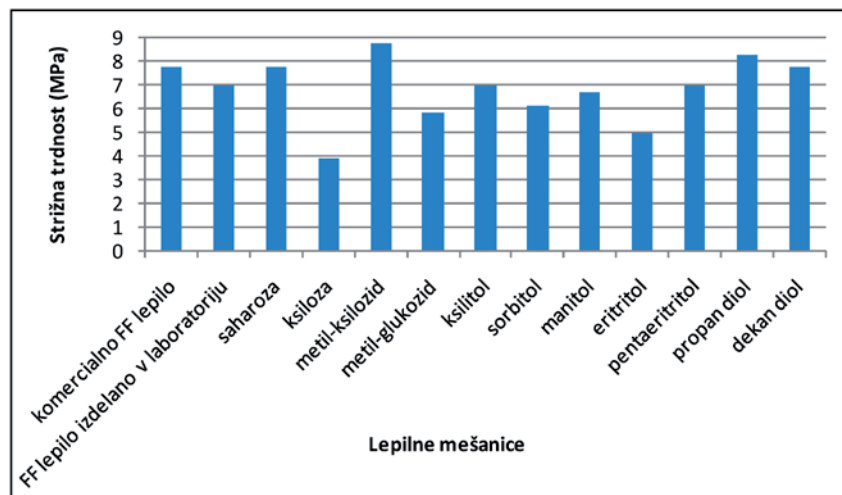
Precej razširjeno je tudi kombiniranje komercialnih sintetičnih lepil in naravnih materialov med sabo. Kombinacija sojinih proteinov in FF lepila za izdelavo MDF plošč je dovolj učinkovita, da zadošči zahtevam standardov za notranjo uporabo. Omenjena lepilna mešanica pa je pri izdelavi OSB plošč izkazala visoko odpornost proti staranju (Yang in sod., 2006a). Vezan les, zlepljen z mešanico SM (70 %) in FF lepila (30 %) pri nevtralnem pH, ima primerljive mehanske lastnosti kot tisti, zlepljen s FF lepilom. Pri uporabi lepilne mešanice FF smole (od 40 % do 50 %) in sojine moke, pridobljene pod bazičnimi pogoji, pa ima vezan les, zlepljen s tem lepilom, celo boljše lastnosti od vezanega lesa, zlepljenega s FF lepilom (Yang in sod. 2006b). Kombinaciji FF in urea-formaldehidne (UF) smole s SP pri izdelavi MDF plošč iz vlaken

koruznih stebel, vlaken trajnega prosa (*Panicum virgatum*) in lesnih vlaken, sta se izkazali kot šibkejši in manj trpežni lepilni mešanici v primerjavi s sintetičnimi lepili. Problematične so bile predvsem visoke vrednosti debelinskega nabreka ter nizke vrednosti razslojne, upogibne in natezne trdnosti (Kuo in sod., 1998). Reaktivnost lepilne mešanice UF in SP je odvisna od količine dodanih SP in količine dodanega modifikatorja za modifikacijo SP. Za zadostno reaktivnost maksimalna količina dodanih SP ne sme presegati 50 %, maksimalna količina dodanega modifikatorja pa 30 % (Lorenz in sod. 1999).

3. OGLJIKOVODIKI IZ NARAVNIH VIROV

Ogljikovodiki (CH) se v obliki polisaharidov nahajajo v vseh rastlinah. Zaradi do $\frac{3}{4}$ suhe teže rastline, ki jo ti predstavljajo, ne preseneča dejstvo, da so CH dostopni po nizkih cenah (Baumann in Conner, 2003). Trije osnovni polimeri CH so komercialno dostopni in uporabljeni v proizvodnji lepil. To so celuloza, škrob in naravne gume. Vsak od njih ima potencial za uporabo v lepilih, vendar pa so lepilni spoji, zlepljeni iz lepil na osnovi CH, občutljivi na vlago in vodo. Tudi nekatere ostale CH je mogoče uporabiti za izdelavo lepilnih mešanic, predvsem v kombinaciji s sintetičnimi lepili.

Conner in sodelavci (1986) so FF lepilo modificirali z različnimi CH in prišli do ugotovitev, da je mnoge med njimi mogoče uporabiti kot modifikatorje (saharoza, derivati CH in modificirani CH), saj je strižna trdnost lepilnih spojev lepljenega lesa primerljiva s komercialnim FF lepilom (slika 2). Ostali so primerni kot polnilo v kombinaciji z UF



Slika 2. Strižna trdnost lepljenega lesa, zlepljenega s komercialnim FF lepilom, FF lepilom, izdelanim v laboratoriju in modificiranimi FF lepilnimi mešanicami (LM) z dodanimi ogljikovodiki iz naravnih virov. Razmerje pri modificiranih LM je: modifikator/fenol/formaldehid = 0,6/1/2,3 razen pri saharozi = 0,3/1/2,3 (povzeto po: Conner in sod., 1986)

ali s FF lepili. Do 15 % dodanega metil glukozida FF smoli ohrani lastnosti lepilnega spoja, zniža emisijo prostega formaldehida z 0,9 % na skoraj 0 % in je uporaben kot polnilo/modifikator (Sellers in Bomball, 1990).

3.1. CELULOZA

Celuloza je osnovni gradbeni material vsake celične stene v rastlinah, najdemo pa jo še v algah, bakterijah in živalih. Ker vodikovih vezi med molekulami celuloze ni enostavno pretrgati, celuloza ni topna v večini znanih topil. Posledično torej celuloza sama po sebi ni uporabna kot lepilo in jo zaradi tega predelajo v mnoge derivate, ki so nato uporabljeni v sestavi lepilnih mešanic (Baumann in Conner, 2003).

Celulozo je mogoče modificirati z estrenjem in etrenjem. Z omenjenima postopkoma pridobimo derivate, ki so bolj ali manj uporabni v lepilnih mešanicah: celulozni nitrat, celulozni acetat, celulozni acetat butirat, metilceluloza, etilceluloza, karboksimetilceluloza in hidroksietilceluloza. Slednja se uporablja za lepljenje reklamnih panojev, lepenke, vezanega lesa in tapet (Baumann in Conner, 2003). Postopek fermentacije celuloze in uporaba ostankov fermentacije je dodatna možnost izkoriščanja celuloze za uporabo v lepilih. Weimer in sodelavci (2003) so ostanke fermentacije celuloze z anaerobno bakterijo *Ruminococcus albus* uporabili kot lepilo za izdelavo vezanega lesa, ki pa se je pri lepljenju izkazalo v nezadostni strižni trdnosti in nizkem lomu lepilnega spoja po lesu. Lastnosti lepilne mešanice s kombinacijo FF smole in ostankov fermentacije (do 73 %) so bile primerljive z lastnostmi komercialnega FF lepila.

3.2. ŠKROB

Škrob nastaja med procesom fotosinteze, njegova funkcija je skladiščenje energije. Najdemo ga v semenih, sadju, gomoljih, strženu rastlin, koruzi, pšenici in krompirju. Kakor celuloza je tudi škrob kot samostojen material neprimeren za izdelavo lepil in ga je potrebno modificirati. Najenostavnejša metoda modifikacije je metoda s segrevanjem ter obdelava z bazami, kislinami in oksidacijo. Najpogostejši dodatki pri izdelavi lepil na osnovi škroba so boraks (natrijev tetraborat), plastifikatorji (urea, natrijev nitrat, salicilna kislina in formaldehid), dodatki za odpornost proti vodi (formaldehid), stabilizatorji viskoznosti (NaOH), polnila in ostali dodatki (Baumann in Conner, 2003). Imam in sodelavci (1999) so s heksametoksietilmelaminom (Cymele 323) zamrežili koruzni škrob in polivinil alkohol (PVOH). Kot katalizator pri lepljenju vezanega lesa je bila dodana citronska kislina ter lateks za izboljšanje vodo-odpornosti. Optimalna formulacija lepilne mešanice (od 67 % do 87 % škroba, 15 % Cymel 323 in od 4 % do 15

% lateksa) je ob primernih pogojih lepljenja (15 min, 175 °C) izkazala 100 % lom lepilnega spoja po lesu, dodatek lateksa pa je izboljšal vodoodpornost in natežno trdnost preskušancev ter znižal viskoznost mešanice.

3.3. NARAVNE GUME

Naravne gume so hidrofolbni ali hidrofilni polisaharidi, pridobljeni iz rastlin ali mikroorganizmov, katerih disperzije v hladni ali vroči vodi so viskozne tekočine. Med naravne gume prištevamo izločke rastlin (arabska, ghatti in karaya guma), gume iz semen (guar guma, tamarind), rastlinske ekstrakte (arabinogalaktan iz macesna) in mikrobne ekstracelularne polisaharide (ksantan guma in dekstran). Za lepila in veziva se porabi približno 12 % naravnih gum. Sem spadajo tlačno občutljiva tesnila, lepila za zobne proteze, farmacevtska veziva v tabletah, lepila za gospodinske potrebščine in etikete (Baumann in Conner, 2003).

4. DRUGI RASTLINSKI MATERIALI

4.1. RIŽEVI OTROBI

Riževi otrobi (RO) so stranski produkt pri obdelavi rjavega riža z namenom pridobivanja končnega produkta v obliki belih zrn. RO sestavlja od 12 % do 15 % proteinov, od 15 % do 20 % maščob, 36 % škroba, preostanek pa predstavljajo drugi anorganski materiali. RO se največ uporabljajo kot dodatek k živalski hrani ter kot gnojilo ali gorivo. Moka iz RO je potencialen material za izdelavo lepil. Takšno lepilo, izdelano z bazično modifikacijo, je izkazalo zadovoljivo strižno trdnost, ki je odvisna od temperature lepljenja in pH. Največja strižna trdnost je bila dosežena pri temperaturi lepljenja 100 °C in pH 12 (Pan in sod., 2005). Pomanjkljivosti takega lepila sta temna barva in slaba vodoodpornost, ki jo izboljšamo z 10 % dodatkom toluen diizocianata, strižna trdnost mokrih lepilnih spojev vezanega lesa pri temperaturi lepljenja 30 °C pa presega 0,5 MPa (Wang in sod., 2008).

4.2. DETELJA

Ko govorimo o uporabi detelje kot surovine za lepilo, imamo v mislih njena vlakna, ki jih obdelamo s fermentacijo z anaerobnimi bakterijami. Suhi ostanki fermentacije detelje (*Medicago sativa*) (fermentirana vlakna, bakterijske celice in snov, ki zviša adhezijo bakterijskih celic) so se izkazali kot učinkovit so-reagent v FF lepilni mešanici pri lepljenju vezanega lesa. Lepilni spoj, zlepljen z lepilno mešanico FF smole in 30 % dodanega ostanka fermentacije detelje, ima primerljivo strižno trdnost in delež loma po lesu kot FF lepilo. 30 % dodatek nefermentiranih vlaken v lepilu pa izkaže slabe lastnosti, še posebej v vlažnih razmerah (Weimer in sod., 2005).



Slika 3. Pridobivanje lateksa iz dreves gumijevcev na plantažah v Kambodži (foto: A. Ugovšek)

4.3. KAVČUK

Kavčuk, ki ga pridobivamo iz indijskega gumijevca, se po svoji zgradbi razlikuje od naravnih gum. Slednje so zgrajene iz polisaharidov, medtem ko osnovne gradnike kavčuka predstavljajo cis-1,4-poliizoprenske enote (Kithara in sod., 1984). Lepila na osnovi kavčuka lahko razdelimo v dve skupini: Lepila lateks in lepila iz raztopine kavčuka. Lepila lateks so izdelana iz naravnega kavčukovega lateksa z dodatki, z njimi pa je rokovanje enostavno zaradi nižje vsebnosti suhe snovi, kar pomeni, da so zato bolj tekoči. Kavčuk, ki ga pridobimo iz dreves gumijevcev (slika 3), je topen v topilih kot sta toluen in trikloroetan, z vulkanizacijo pa izboljšamo odpornost lepilnega spoja. Naravni kavčuk se industrijsko uporablja za izdelavo električnih kablov, pakirnih in operacijskih trakov ter obližev (De, 2003).

5. SKLEP

Področje lepil je skozi zgodovino precej zaznamovala uporaba rastlin in njihovih produktov kot surovine za izdelavo lepil za les. Med najpomembnejše spadajo soja, škrob, celuloza, naravne gume in kavčuk. Soja kot rastlina vsebuje visok odstotek proteinov, ti pa so zaradi svoje sposobnosti vezave primerni za izdelavo lepil. Različni

uspešni postopki modifikacije in obdelave sojinih proteinov ter enostavna dostopnost v velikih količinah, uvrščajo sojo daleč pred ostale rastline, primerne za izdelavo lepil. Lepilni spoji imajo v suhih razmerah ter ob primerni sestavi lepila in optimalnem postopku lepljenja primerljive lastnosti s komercialnimi FF lepili. Z raznimi dodatki ali kombinacijo lepil na osnovi sojinih proteinov ter FF lepila bistveno izboljšamo vodoodpornost.

Nezadostna vodoodpornost je prav tako pomanjkljivost ogljikovodikov iz naravnih virov kot so celuloza, škrob in naravne gume. Ti so dostopni v obilnih količinah, kar pomeni nizko ceno. Kombinacija s komercialnimi lepili je najprimernejša možnost uporabe, saj z dodajanjem naravnih ogljikovodikov znižamo ceno komercialnim sintetičnim lepilom. Raziskave možnosti uporabe ostalih rastlin in njihovih produktov za lepljenje, kot so riževi otrobi, fermentirana detelja in kavčuk, so manj pogoste, prav tako je redka tudi njihova uporaba za veziva. Ta lepila so kot samostojne komponente neprimerna za lepljenje lesa, saj mehanske lastnosti lepilnih spojev ne zadoščajo standardom za lepljen les ali lesne kompozite. Njihova uporaba je zaznana predvsem v papirni industriji in industriji lepilnih trakov.

Z vidika sposobnosti vezave različnih materialov so vse v tem članku omenjene rastline in njihovi produkti primerne za izdelavo lepil za les. Poleg omenjenega dejavnika pa je potrebno upoštevati še ostale dejavnike kot so dostopnost, količina, možnost uporabe in cena. Glede na vse to je zagotovo soja tisti rastlinski material, ki je najobetavnejši za izdelavo lepil za les, seveda v količinah, ki ne bodo bistveno vplivale na uporabo soje v prehranske namene.

ZAHVALA

Prispevek je nastal v okviru temeljnega raziskovalnega projekta »Razvoj okolju prijaznih lepil iz obnovljivih rastlinskih polimerov« (J4-2177), ki ga financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost RS.

6. VIRI

1. **Baumann M. G. D., Conner A. H. (2003)** Carbohydrate Polymers as Adhesives. V: Pizzi A., Mittal K. L., Handbook of adhesive technology. M Dekker, New York, 999
2. **Cheng E., Sun X. S., Karr G. (2004)** Adhesive properties of modified soybean flour in wheat straw particleboard. Composites, Part A 35: 297-302
3. **Conner A. H., River B. H., Lorenz L. F. (1986)** Carbohydrate modified phenol-formaldehyde resins. Journal of wood chemistry and technology, 6(4): 591-613
4. **De S. K. (2003)** Natural Rubber-Based Adhesives. V: Pizzi A., Mittal K. L., Handbook of adhesive technology. M Dekker, New York, 999
5. **Hettiarachchy N. S., Kalapathy U., Myers D. J. (1995)** Alkali-Modified Soy Protein with Improved Adhesive and Hydrophobic Properties. Journal of American Oil Chemist Society, 72(12): 1461-1464
6. **Huang J., Li K. (2008)** A New Soy Flour-Based Adhesive for Ma-

- king Interior Type II Plywood. *Journal of American Oil Chemist Society*, 85: 63-70
7. **Huang W., Sun X. S. (2000a)** Adhesive Properties of Soy Proteins Modified by Urea and Guanidine Hydrochloride. *Journal of American Oil Chemist Society*, 77(1): 101-104
8. **Huang W., Sun X. S. (2000b)** Adhesive Properties of Soy Proteins Modified by Sodium Dodecyl Sulfate and Sodium Dodecylbenzene Sulfonate. *Journal of American Oil Chemist Society*, 77(7): 705-708
9. **Imam S. H., Mao L., Chen L., Greene R. V. (1999)** Wood Adhesive from Crosslinked Poly(Vinyl Alcohol) and Partially Gelatinized Starch: Preparation and Properties. *Starch/Stärke*, 51(6): 225-229
10. **Kalapathy U., Hettiarachchy N. S., Myers D. J., Rhee K. C. (1996)** Alkali-Modified Soy Proteins: Effect of Salts and Disulfide Bond Cleavage on Adhesion and Viscosity. *Journal of American Oil Chemist Society*, 73(8): 1063-1066
11. **Kitahara S. K., Fujii T., Sugi N. (1984)** Method for modifying cis-1,4-polyisoprene rubber. United States patent, 389,114: 5
12. **Kumar R., Choudhary V., Mishra S., Varma I. K. (2004)** Enzymatically-modified soy protein part 2: adhesion behaviour. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 18(2): 261-273
13. **Kuo M., Adams D., Myers D., Curry D., Heemstra H., Smith J. L., Bian Y. (1998)** Properties of wood/agricultural fiberboard bonded with soybean-based adhesives. *Forest Products Journal*, 48(2): 71-75
14. **Lambuth A. L. (1989)** Protein Adhesives for Wood. V: Pizzi A., Wood adhesives Chemistry and technology. M. Dekker, New York, 364
15. **Li K., Peshkova S., Geng X. (2004)** Investigation of Soy Protein-Kymene® Adhesive Systems for Wood Composites. *Journal of American Oil Chemist Society*, 81(5): 487-491
16. **Li X., Li Y., Zhong Z., Donghai W., Ratto J. A., Sheng K., Sun X. S. (2009)** Mechanical and water soaking properties of medium density fiberboard with wood fiber and soybean protein adhesive. *Bioresource Technology*, 100: 3556-3562
17. **Liu Y., Li K. (2002)** Chemical Modification of Soy Protein for Wood Adhesives. *Macromolecular Rapid Communications*, 23(13): 739-742
18. **Liu Y., Li K. (2004)** Modification of Soy Protein for Wood Adhesives using Mussel Protein as a Model: The Influence of a Mercapto Group. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(21): 1835-1838
19. **Lodha P., Netravali A. (2005)** Characterisation of Phytigel® modified soy protein isolate resin and unidirectional flax yarn reinforced "green" composites. *Polymer Composites*, 26(5): 647-659
20. **Lorenz L. F., Conner A. H., Christiansen A. W. (1999)** The effect of soy protein additions on the reactivity and formaldehyde emissions of urea-formaldehyde adhesive resins. *Forest Products Journal*, 49(3): 73-78
21. **Mo X., Hu J., Sun X. S., Ratto J. A. (2001)** Compression and tensile strength of low-density straw-protein particleboard. *Industrial Crops and Products*, 14: 1-9
22. **Netravali A. (2003)** NTC Project: F01-CR01 "Green" Composites from Cellulose Fabrics & Soy Protein Resin. National Textile Center Annual Report, 10
23. **Pan Z., Cathcart A., Wang D. (2005)** Thermal and chemical treatments to improve adhesive property of rice bran. *Industrial Crops and Products*, 22: 233-240
24. **Režonja P. (2001)** Sinteza glicina. Dostopno na: http://www.sba-za.net/clanek_html.php?url_clanka=clanki_sb1%2Ffkt%2Forg_vaja_22.sb&vsebina_replace=fkkt (3.12.2009)
25. **Sellers T. Jr., Bomball W. A. (1990)** Methyl glucoside as an extender/modifier for phenol-formaldehyde resin used to bond structural plywood. *Forest Products Journal*, 40(2): 52-56
26. **Sun X. S., Bian K. (1999)** Shear Strength and Water Resistance of Modified Soy Protein Adhesives. *Journal of American Oil Chemist Society*, 76(8): 977-980
27. **Wang D., Sun X. S., Yang G., Wang Y. (2009)** Improved water resistance of soy protein adhesive at isoelectric point. *Transaction of the asabe*, 52(1): 173-177
28. **Wang W. H., Zhang X. Q., Li X. P. (2008)** A novel natural adhesive from rice bran. *Pigment & Resin Technology*, 37(4): 229-233
29. **Wang Y., Sun X. S., Wang D. (2006)** Performance of soy protein adhesive enhanced by esterification. *Transaction of the asabe*, 49(3): 713-719
30. **Weimer P. J., Conner A. H., Lorenz L. F. (2003)** Solid residues from Ruminococcus cellulose fermentations as components of wood adhesive formulations. *Appl Microbiol Biotechnol*, 63: 29-34
31. **Weimer P. J., Koegel R. G., Lorenz L. F., Frihart C. R., Kenaley W. R. (2005)** Wood adhesives prepared from lucerne fiber fermentation residues of Ruminococcus albus and Clostridium thermocellum. *Appl Microbiol Biotechnol*, 66: 635-640
32. **Wengert G. (1998)** Types and Properties of Woodworking Adhesives. The Wood Doctor's dissertation on wood glues, from A to Z. Dostopno na: http://www.woodweb.com/knowledge_base/Types_and_Properties_of_Woodworking_Adhesives.html (3.12.2009)
33. **Wikipedija (2009)** Soja. <http://sl.wikipedia.org/wiki/Soja> (3.12.2009)
34. **Wolf W. J. (1970)** Soybean Proteins: Their Functional, Chemical, and Physical Properties. *J. Agr. Food Chem.*, 18(6): 969-976
35. **Yang I., Kuo M., Myers D. J. (2006a)** Bond quality of soy-based phenolic adhesives in southern pine plywood. *Journal of American Oil Chemist Society*, 73(3): 231-237
36. **Yang I., Kuo M., Myers D. J., Pu A. (2006b)** Comparison of protein-based adhesive resins for wood composites. *J Wood Sci*: 503-508
37. **Zhong Z., Sun X. S., Fang X., Ratto J. A. (2002)** Adhesive strength of guanidine hydrochloride - modified soy protein for fiberboard application. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 22: 267-272
38. **Zhong Z., Sun X. S., Wang D. (2007)** Isoelectric pH of polyamide-epichlorohydrin modified soy protein improved water resistance and adhesion properties. *Journal of applied polymer science*, 103(4): 2261-2270
39. **Zhong Z., Sun X. S., Wang D., Ratto J. A. (2003)** Wet Strength and Water Resistance of Modified Soy Protein Adhesives and Effects of Drying Treatment. *Journal of Polymers and the Environment*, 11(4): 137-144