

NARAVNI MATERIALI ZA IZDELAVO SODOBNIH LEPIL ZA LES: TANIN, LIGNIN IN UTEKOGČINJEN LES

Izvleček: Zaradi čedalje večje okoljske osveščenosti, vse strožjih okoljevarstvenih zahtev, uvedbe uredb glede hlapnih organskih substanc (HOS) in višanja cen naftnih derivatov, na trg prodira vse več novih izdelkov iz naravnih materialov. Izdelava lepil za les na osnovi naravnih in obnovljivih virov je področje, na katerem je bilo opravljeno precejšnje število raziskav in poskusov uporabe v industrijske namene. V članku so predstavljeni rezultati teh raziskav in poskusov razvoja lepil za les na osnovi tanina, lignina in utekočinjenega lesa.

Ključne besede: lepila, tanin, lignin, utekočinjen les

Abstract: Increasing ecological consciousness, strict environmental demands, introduction of volatile organic compound (VOC) ordinances and price rising of oil derivatives are main reasons for numerous new nature-based products. Production of wood adhesives based on natural and renewable sources is a sphere where many studies and attempts of industrial applications have already been done. Results of these studies and trials to develop wood adhesives based on tannin, lignin and liquefied wood are presented in this article.

Keywords: adhesives, tannin, lignin, liquefied wood

1. UVOD

Zadnja leta se kaže vedno večje zanimanje za najrazličnejše »BIO« ali »EKO« proizvode. Čedalje večja okoljska osveščenost in vedno strožja okoljevarstvena merila ter predpisi so namreč povzročili, da smo se ljudje na nekakšen nov, sodoben način začeli vračati nazaj k naravi. V veliko primerih je to le farsa, ki je marsikateremu produktu dodala »pop« oznako za uspešnejši preboj na trg, komercialno privlačnost in lahek zaslužek. Kljub temu pa je omejeno stanje dobrodošlo za vse tiste izdelke, ki dejansko so »EKO« oziroma ekološko neoporečni in so okolju kar se da prijazni. Da je izdelek »EKO«, je velikokrat potrebno, da je v svoji osnovi »BIO«. Ti dve oznaki sta v precej tesni soodvisnosti, saj pod besedo biološki izvor razumemo materiale in surovine, ki so naravni, obnovljivi, načeloma okolju prijazni in ne nazadnje prijazni človeku ter njegovemu zdravju.

* univ. dipl. inž. les., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, e-pošta: ales.ugovsek@bf.uni-lj.si

* prof. dr., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, e-pošta: milan.sernek@bf.uni-lj.si

Ekološka usmerjenost k uporabi naravnih in obnovljivih virov je močno prisotna tudi pri razvoju novih lepil za les. Zanimanje zanje se je sicer začelo že v 40-ih letih prejšnjega stoletja, svoj prvi razcvet pa je doživelo z naftno krizo v začetku 70-ih. Interes, ki je zaradi ponovnega znižanja cen nafte hitro zamrl, je bil takrat precej bolj finančno usmerjen. V začetku 21. stoletja pa je to zanimanje ponovno oživel. Silovit razmah varovanja okolja, človeška naravnost k uporabi naravnih surovin, visoke okoljevarstvene zahteve in seveda nesorazmerno naraščanje cene nafte so razlogi ponovnega interesa za razvoj sodobnih lepil iz naravnih surovin (Pizzi, 2006). Opravljenih je bilo veliko raziskav različnih naravnih materialov, ki so potencialno primerni za izdelavo lepil za les, ta pa bi bila po lastnostih primerljiva s komercialnimi, pretežno sintetičnimi lepili. V članku je pregled raziskav treh naravno obnovljivih materialov: tanina, lignina in utekočinjenega lesa ter analiza rezultatov njihove dosedanje uporabe predvsem pri izdelavi lepil za les.

2. TANIN

Beseda »tanin« se prosto uporablja za dve kategoriji kemičnih spojin fenolne narave: hidroliziran in kondenziran

tanin. Hidrolizirani tanini so spojine enostavnih fenolov, kot sta pirogalol in elagna kislina, ter sladkornih estrov, v večini primerov glukoze z galno in digalno kislino (Pizzi, 1983). Pomanjkanje makromolekularne strukture v njihovem naravnem stanju, nizko število fenolnih zamenjav, nizka nukleofilnost in omejena svetovna proizvodnja zmanjšujejo kemijski in ekonomski interes uporabe hidroliziranih taninov. Nasprotno pa kondenzirani tanini predstavljajo več kot 90 % celotne svetovne proizvodnje komercialnih taninov in so tako kemično kot ekonomsko primernejši za pripravo lepil in smol (Pizzi, 1983). Kondenzirani tanini in njihovi flavonoidi so znani po znatni razširjenosti v naravi ter po njihovi precejšnji koncentraciji v lesu in skorji različnih dreves. Med omenjene spadajo predvsem vrste iz rodu *Acacia* (mimoza), *Schinopsis* (kebračo), *Tsuga* (trobelika) in *Rhus* (ruj), poleg omenjenih pa komercialni tanin pridobivajo še iz skorji vrst *Pinus* (Pizzi, 2006). V Sloveniji so s taninom najbogatejše vrste *Quercus robur* L. (dob), *Quercus petraea* (Mattuschka) Liebl. (graden) in *Castaneasativa* Mill. (pravi kostanj).

Tanini so obnovljivi naravni viri, ki so se skozi zgodovino uporabljali v različne namene. V prejšnjih stoletjih oziroma tisočletju so tanin uporabljali za strojenje kože, ki so jih potapljali v čebre, zapolnjene s skorjo dreves, bogato s tanini, kot je na primer skorja hrasta. Industrijska uporaba taninov pa sega v novejšo zgodovino in sicer so začeli v 1850-ih tanin proizvajati v Lyonu v Franciji in v severni Italiji kot črno barvilo za svilene obleke (Pizzi, 2008). Obe svetovni vojni sta imeli občuten vpliv na povečanje proizvodnje tanina, saj je velika večina vojakov uporabljala usnjena obuvala. Zaradi kasnejšega upada uporabe usnja se je tudi proizvodnja tanina drastično zmanjšala, posledično pa se je tanin začel uporabljati za drugačne namene. V Angliji so med leti 1960 in 1970 tanin uporabljali kot temelj za lake, v naslednji dekadi pa kot protionosnaževalske flokulante, ki so jih kasneje zamenjali boljši sintetični materiali. Razviti so bili utekočinjevalni agenti in mehčalni dodatki za cement (Kaspar in Pizzi, 1996). Glavna uporaba tanina pa se je leta 1973 uveljavila v industriji lepil za lesne plošče in ostale lesne izdelke. Po hitrem upadu proizvodnje teh lepil zaradi cenovno ugodnejših sintetičnih lepil se je interes za tanine zopet obnovil na začetku tega tisočletja in sicer zaradi dveh razlogov: zviševanje cen nafte, ki je poleg tega še neobnovljiv vir in zadnja leta vedno bolj stroge omejitve pri emisijah formaldehida, ki je v sestavi številnih sintetičnih lepil za les.

2.1. HIDROLIZIRANI TANINI KOT SUROVINA ZA IZDELAVO LEPIL

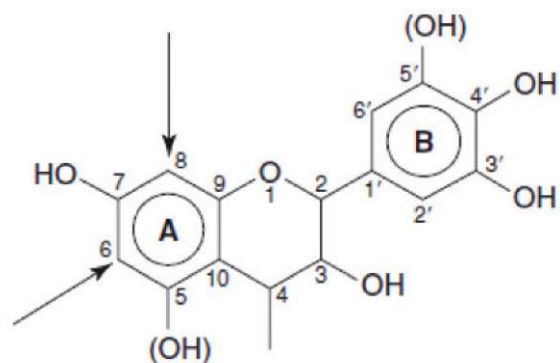
Hidrolizirani tanini (HT) so zmožni tvoriti kompleksne oblike kljub njihovem pomanjkanju polimerne narave.

Omenjeni tanini reagirajo s formaldehidom in ostalimi aldehidi, vendar pa so povezave šibke in zato niso najbolj primerni za pripravo lepilnih smol. Bisanda (2003) je HT uporabil kot dodatek v lepilni mešanici z urea-formaldehydno (UF) smolo ob dodatku ekstrakta lupine indijskega oreška kot emulgatorja pri lepljenju ivernih plošč. Omenjeno lepilo na osnovi HT je izkazalo povišano odpornost proti vodi in vlagi. Kljub vsemu pa uporaba HT ostaja pretežno v usnjarski industriji, kjer je njihov učinek odličen.

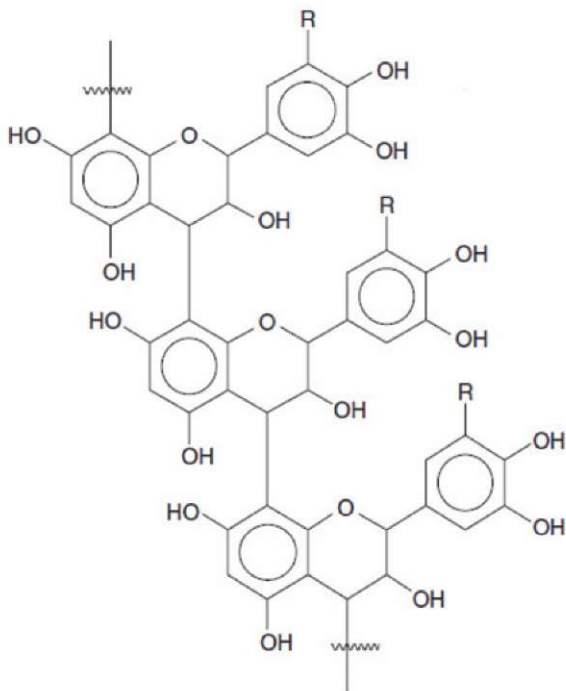
2.2. KONDENZIRANI TANINI KOT SUROVINA ZA IZDELAVO LEPIL

Kondenzirani tanini (KT) so sestavljeni iz flavonoidnih enot (slika 1). Struktura flavonoida predstavlja osnovni monomer KT in se razlikuje glede na lesno vrsto. Tanin mimoze je na primer precej razvejan, medtem ko ima tanin kebrača skoraj povsem nerazvejano zgradbo (Pasch in sod., 2001).

Nukleofilni center flavonoida na obroču A je reaktivnejši kot sosednji na obroču B. Tri zaporedne enote tako tvorijo tipično strukturo tanina (slika 2). Reaktivnost obroča A pri taninu mimoze in kebrača se po reaktivnosti lahko primerja z reaktivnostjo resorcinola, ki se uporablja v sintetičnih lepilih (Pizzi, 1983). V molekulah kondenziranega poliflavonoidnega tanina je torej obroč A edini visoko reaktiven nukleofilni center, ostali del pa je »rezerviran« za interflavonoidne vezi. Glede na obroč A obstajata dva tipa KT in sicer resorcinolni tip tanina, ki ga najdemo v akaciji in kebraču in je primeren za vroče lepljenje (Pizzi, 1983; Saayman in Oatley, 1976), ter floriglucinolni tip, ki ga najpogosteje pridobivamo iz borovcev. Slednji ima na obroču A dodatno hidroksilno skupino, kar mu daje višjo reaktivnost in je primeren za hladno lepljenje (Pizzi, 1983; Kreibich in Hemingway, 1985, 1987). Poskus izdelave fenol-resorcinol-formaldehidnega (FRF) lepila z dodanim floriglucinolnim tipom tanina je pokazal, da se ob dodatku amoniaka pospeši zamreženje lepila, trdnost lepilnega



Slika 1. Zgradba flavonoida, ki predstavlja osnovni monomer kondenziranega tanina (Pizzi, 2008)

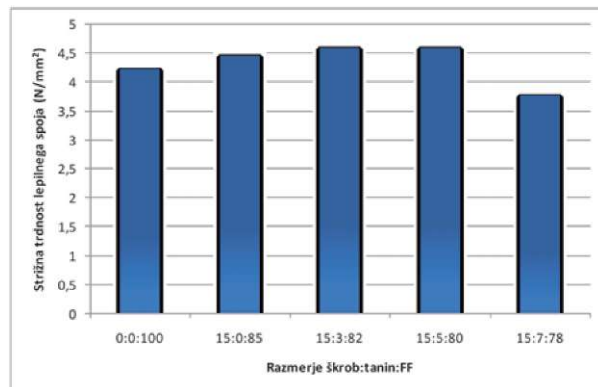


Slika 2. Tipična zgradba tanina (prirejeno po: Pizzi, 2008)

spoja v suhih pogojih pa je primerljiva z običajnim FRF lepilom (Grigsby in Warnes, 2004).

Formaldehid in ostali aldehidi reagirajo s tanini in sprožijo polikondenzacijo preko metilenskih mostičkov na reaktivnih mestih flavonoidnih molekul, ponavadi na A–obročju. Vendar pa zaradi velikosti in oblike KT, molekule izgubijo mobilnost in fleksibilnost na relativno nizki stopnji kondenzacije s formaldehidom, saj so prosta reaktivna mesta predaleč narazen za tvorbo preostalih metilenskih povezav. Rezultat tega je lahko nepopolna polikondenzacija in posledično slabše lastnosti lepila (Pizzi, 1994, 1978).

Zaradi svoje zgradbe je tanin zelo primeren za zamenjavo fenola v lepilih. Veliko raziskav je bilo opravljenih na področju fenol–formaldehidnih (FF) lepil, katerih glavni cilj je bila delna zamenjava dragega fenola s poceni taninom. Vazquez in sodelavci (2002) so z dodajanjem tanina FF lepilu dosegli reološko modifikacijo in spremenili Newtonijsko obnašanje lepila v psevdoplastično, kar je pripomoglo k lažjemu nanašanju in manipuliranju. S tem lepilom zlepljene vezane plošče so z vidika trdnosti presegle zahteve standarda EN 314–2. Moubarik in sodelavci (2009) so poleg (kebračo) tanina v FF lepilo dodali še koruzni škrob (škrob : tanin : FF smola = 15 : 5 : 80) in ugotovili, da se je emisija formaldehida znižala, odpornost proti vodi pa izrazito izboljšala. Izboljšale so se tudi mehanske lastnosti izdelanih vezanih plošč (slika 3).



Slika 3. Strižna trdnost lepilnega spoja vezanega lesa zlepljenega s škrob–tanin–FF lepilnimi mešanici (prirejeno po: Moubarik, 2009)

Dodatek tanina (30 %) FF lepilu skrajša čas želiranja za 20 %, končne lastnosti lepila pa so primerljive z lastnostmi FF lepila (Stefani in sod., 2008). Lee in Lan (2006) sta prišla do spodbudnih rezultatov raziskave, v kateri sta del resorcinola (30 % ali 40 %) v resorcinol–formaldehidnem (RF) lepilu zamenjala s taninom. Omenjeno lepilo, sicer pripravljeno s posebnim postopkom, je izkazalo sposobnost hladnega utrjevanja in enako kvaliteto zlepljenosti kot komercialno RF lepilo.

Zaradi vse strožjih zahtev pri emisijah formaldehida iz lepljenih proizvodov je primerno tanin dodajati še k ostalim lepilom oziroma formaldehid nadomestiti s primernejšim utrjevalcem. Ugotovljeno je bilo, da heksametilentetramin (heksamin) ob navzočnosti kemijskih snovi z zelo reaktivnimi nukleofilnimi mesti kot so resorcinol, melamin in KT ne razpade na formaldehid in amoniak (Pichelin in sod., 1999). Tanin in polietilenimin (PEI) sta odlična kombinacija »brez–formaldehidnega« lepila, ki zagotovi visoko strižno trdnost in je odporno proti vodi (Li in sod., 2004a). Kim (2009) prav tako poroča o okolju prijazni lepilni mešanici tanina in polivinilacetatnega (PVAc) lepila za lepljenje dekorativnega furnirja na obloge, pri kateri emisija formaldehida ustreza E1 emisijskemu razredu.

V zadnjih letih je v uporabo prišla t.i. avtokondenzacija poliflavonoidnih taninov, kar pomeni utrjevanje le–teh ob odsotnosti aldehydov (Meikleham in sod., 1994). Reakcija avtokondenzacije poteče pod bazičnimi ali kislimi pogoji z odprtjem O1–C2 vezi flavonoidne ponavljajoče se enote, kateremu sledi kondenzacija reaktivnega centra, ki je formiran na C2, s prostimi C6 in C8 mesti na flavonoidni enoti druge verige tanina (Pizzi in sod., 1995a, 1995b).

3. LIGNIN

Lignin je takoj za celulozo najbolj razširjen organski polimer v rastlinskem svetu. Njegova količina je predvsem

odvisna od rastlinskih vrst in variira od 15 % do 30 % (El Mansouri in Salvadó, 2006). Skoraj ves lignin, ki je kot stranski produkt pridobljen iz lignoceluloznih materialov za izdelavo papirja, je uporabljen za zagotavljanje energije s sežigom in za pridobivanje kemikalij. Zgolj manjši delež lignina, izoliranega iz lesa ali ostalih lignoceluloznih materialov, je komercialno uporabljenega, porast pa je zaznan pri uporabi lignina v drugih industrijskih panogah (npr. hrana za živali) (Gargulak in Lebo, 2000). Največja pomanjkljivost lignina z vidika izdelave lepil je njegova nizka reaktivnost s formaldehidom ali ostalimi aldehydi, ki je nižja celo od fenola, in nizko število reaktivnih mest, kar posledično podaljša čas stiskanja pri lepljenju. Ti pomanjkljivosti lignina v negativnem smislu odtehtata njegovo nizko ceno in razširjenost (Pizzi, 2006).

Lignin lahko definiramo kot amorfen, polifenolen material. Njegova zgradba je kompleksna in heterogena. Heterogenost lignina je posledica razlik v sestavi in velikosti molekule ter stopnji zamreženja in prisotnosti različnih funkcionalnih skupin (Vazquez in sod., 1997).

Komercialne lignine lahko razdelimo v dve skupini. V prvo skupino razvrščamo običajne lignine ali lignine z vsebnostjo žvepla, med katere spada Kraft lignin in lignosulfonati. Omenjeni produkti so na voljo že mnogo let in v velikih količinah (Gosselink in sod., 2004a). Ti lignini so v večini primerov pridobljeni iz lesa listavcev. Drugo skupino sestavljajo lignini brez vsebnosti žvepla, pridobljeni z različnimi procesi, med katerimi je nekaj takšnih, ki še niso komercialno implementirani: soda lignini, organosol lignini in lignini, pridobljeni s parno eksplozijo, hidrolizo ali oksidativno delignifikacijo (El Mansouri in Salvadó, 2006).

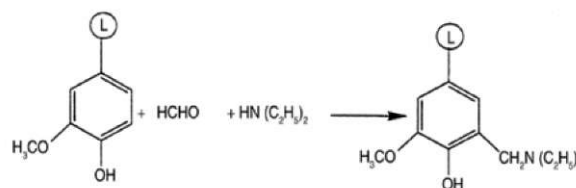
Velik delež teh ligninov uporabijo v papirniški industriji kot gorivo, minimalen delež (od 1 % do 2 %) pa je komercialno uporabljen v ostalih industrijskih panogah. Uporabljeni so kot materiali za avtomobilске zavore, lesne ploščice, fenolne smole, biorazpršilce, poliuretanske pene, epoksi smole in sufraktante (Gargulak in Lebo, 2000; Lora in Glasser, 2002; Gosselink in sod., 2004a). Kraft lignin je bil poleg naštetega uspešno predelan tudi v aktivno oglje (Gonzalez-Serrano in sod., 2004).

Fenolne smole so atraktivno področje za uporabo lignina, saj proizvodnja le-teh iz leta v leto raste. V zahodni Evropi se večino fenolnih smol uporabi v lepilih za les in izolacijskih materialih (El Mansouri in Salvadó, 2006). Iz tehničnih ligninov so bila pripravljena različna lepila, posebej v kombinaciji lignin-fenol-formaldehid (LFF). Lignin je namreč dostopnejši, manj škodljiv in cenejši kot fenol. Uporaba lignina z namenom zamenjave fenola v fenol-formaldehidnih (FF) lepilih, pri katerih je cena pogojena z nestanovitno ceno naftnih derivatov in zalogo le-teh,

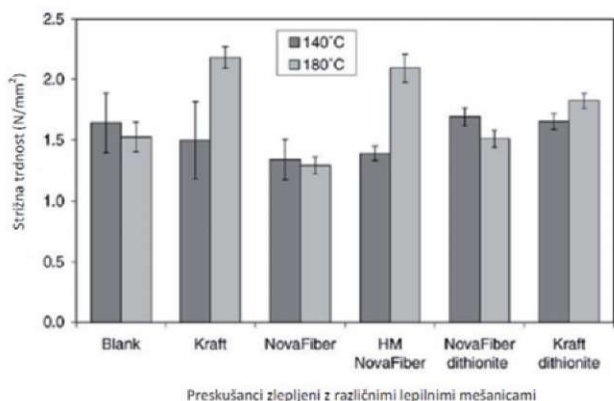
je potencialno dobra naložba tako z ekonomskega kot ekološkega vidika. Poleg tega je ta polimer pridobljen iz obnovljivega materiala in je lahko zaradi svoje kemične strukture, ki je podobna FF smoli, uporabljen za zamenjavo fenola (Nimz, 1983). El Mansouri in Salvadó (2006) sta lignine pridobljene po različnih postopkih dodala fenolnim smolam. Za izdelavo takšnega lepila sta za reakcijo s formaldehidom pomembni aktivni C-3 in C-5 mesti na aromatskem obroču. Z UV-spektroskopijo lahko določimo le prosto C-3 mesto, medtem ko s pomočjo Mannichove reakcije (slika 4) določimo tako C-3 kot C-5 mesti kar pomeni, da so podatki o različnih zgradbah ligninov ustreznejši. Poleg omenjene značilnosti sta prišla še do ostalih kemičnih značilnosti, potrebnih za polikondenzacijo lignina v lepilih za les:

- fenolne hidroksilne skupine,
- alifatske hidroksilne skupine,
- zgradba, ki je zmožna tvoriti kinon-metidne povezave in
- nizka navidezna molekulska masa.

Kraft lignin se je glede na te kriterije za izdelavo lepil za les izkazal kot najboljši med lignini. Pridobljen s procesom parne eksplozije je bil uporabljen pri izdelavi vlaknenih plošč. Ploščice so izkazale dobro kvaliteto (modul elastičnosti, nabrek, navzem vode), do določene temperature stiskanja pa je imela povišana količina dodanega lignina pozitiven vpliv na lastnosti plošč (Velasquez in sod., 2003). Dodatek lignina, pridobljenega iz sladkornega trsa FF smoli poviša gostoto premrežitve v FF lepilu, potrebna je nižja temperatura zamreženja, možno pa je zamenjati do 50 % fenola z ligninom iz sladkornega trsa (Khan in sod., 2004). Podjetje KIRAM AB je z inovativnim postopkom pridobivanja lignina brez žvepla, imenovanim »NovaFiber«, pod bazičnimi pogoji uspelo doseči termično stabilnost do 220 °C. Omenjeni lignin ima višje število funkcionalnih skupin in molekulska masa, v raziskavi pa je bil primerjan s Kraft ligninom. Brez bistvenih izgub v trdnosti lepilnega spoja je možno zamenjati do 31 % FF, z uporabo modificiranega lignina (modifikacija z natrijevim ditionitom) pa se izboljšajo lastnosti lepilne mešanice (slika 5) (Gosselink in sod., 2004b).



Slika 4. Mannichova reakcija lignina (El Mansouri in Salvadó, 2006)



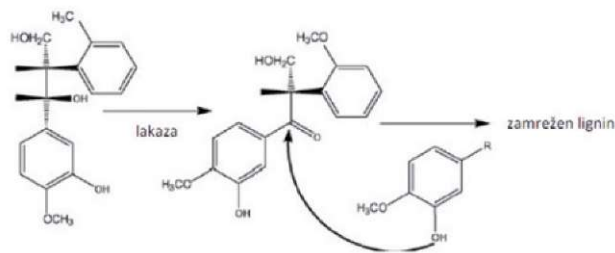
Slika 5. Primerjava strižnih trdnosti vezanega lesa zlepljenega z 31 % FF lepilno mešanico na osnovi lignina pri različnih temperaturah stiskanja (Blank–FF lepilo, dithionite–obdelava z natrijevim ditionitom, HM–poseben postopek izolacije »NovaFiber« lignina) (prirejeno po: Gosselink in sod., 2004b)

Kljub veliko raziskavam pa je tehnologija zamenjave fenola v FF lepilih z ligninom stara in manj uspešna. Praktični problemi so namreč predolgi časi stiskanja s takimi lepili. Ena od možnosti, ki so jo preskusili na področju ivernih plošč, je dodajanje fenoloksidaz (lakaza) kot »darovalca« radikalov, ki sproži oksidativno polimerizacijo lignina (slika 6). To lepilo na ligninski osnovi se lahko uporablja za lepljenje ivernih plošč pri sobnih pogojih (Hütterman in sod. 2001), je pa v določenih pogledih nesmiselno, saj je aktivacija lignina z encimi prepočasna, da bi ekonomično upravičila dodatek dragih encimov.

Zelo obetajoča tehnologija uporabe lignina za lepila je precej nova in sicer z uporabo metiloliranega lignina (65 %), nizkega deleža FF smole (od 10 % do 15 %) in 4'4'-difenilmetan diizocianata (PMDI). Lepilo je primerno za stiskanje ob visokih hitrostih utrjevanja, ima visoko vsebnost lignina in zadošča zahtevam za uporabo plošč v zunanjih prostorih (Stephanou in Pizzi, 1993a, 1993b). Sistem sloni na premreženju, ki je posledica sočasne formacije metilenskih in uretanskih mostov.

Raziskave so bile opravljene tudi na področju ligninskih lepil brez uporabe formaldehida. Namesto formaldehida je možno uporabiti zdravju neškodljiv aldehyd-gliksal, ki se je izkazal kot primerna zamenjava za formaldehid tako z zadostno reaktivnostjo kot z dobrimi vrednostmi povezav znotraj izdelanega lepila (El Mansouri in sod., 2007).

Pomanjkanje znanja o ligninu in morda premalo poglobljene raziskave sta vsekakor dodatna dejavnika, da uporaba lignina zaostaja za ostalimi bolj ali manj naravnimi substancami za uporabo v lepilih za les. Veliko težo pri tem ima prav gotovo ekonomski vidik. Trenutno je upo-



Slika 6. oksidacija lignina z uporabo lakaze in domnevna nadaljnja reakcija, ki vodi do zamreženja (prirejeno po: Stewart, 2008)

raba lignina z ekonomske perspektive najbolj upravičena na drugem področju in sicer pri razvoju poliolefinov, katerih glavna predstavnika sta polietilen in polipropilen (Stewart, 2008).

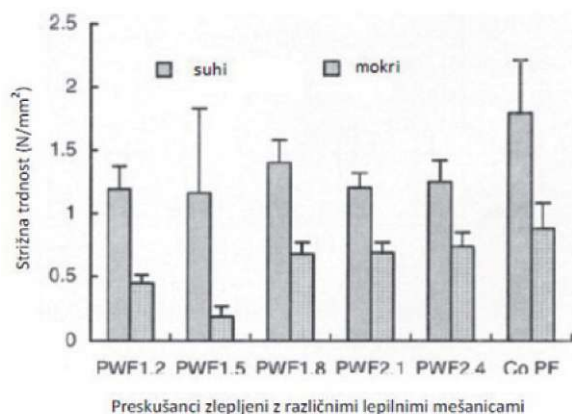
4. UTEKOČINJEN LES

Utekočinjanje lesa je eden od obetavnih pristopov za koristno uporabo lignoceluloznih materialov. Pod pojmom utekočinjenje si lahko predstavljamo trdne lesne ostanke in ostale lesne vire, ki so preoblikovani v tekoče agregatno stanje in se lahko uporabijo v končni fazi tudi kot material za lepila (Kobayashi in sod., 2000; Alma in Bastürk, 2001; Fu in sod., 2006), pene (Alma in Shiraishi, 1998) itd. Ugotovljeno je bilo, da imajo različne vrste lesa različen vpliv na utekočinjanje (Kurimoto in sod., 1999).

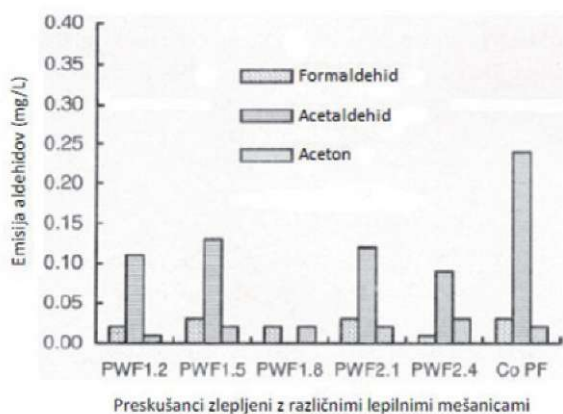
Trenutno je znanih pet različnih načinov utekočinjenja lesa (Budija in sod., 2009): (1) Uporaba fenola kot utekočinjevalnega agenta s primernim katalizatorjem (kislina ali baza) (Alma in Bastürk, 2001, 2006; Fu in sod., 2006). Celuloza in hemiceluloza sta izpostavljeni transglikolizaciji, pri kateri se tvori hidroksimetilfurfural. Ta kasneje kondenzira s fenolom in formaldehidom preko metilenskih mostičkov (Yamada in sod., 1996). (2) Uporaba cikličnih karbonatov (Mun in sod., 2001), (3) ionskih tekočin (Honglu in Tiejun, 2006), (4) uporaba okolju prijaznega reagenta – dibazičnega estera (DBE) (Wei in sod., 2004) in (5) polihidričnih alkoholov (Kobayashi in sod., 2000; Budija in sod., 2009).

Pri utekočinjenju s polihidričnimi alkoholi dobimo mešanico utekočinjene lignoceluloze in preostanek utekočinjevalnega agenta. Pri izdelavi biokopolimerov je ena od komponent »utekočinjen les« s potencialno zadostnim številom –OH skupin, ki so sposobne ustvariti polimerno mrežo z izocianatnimi (–N=C=O) skupinami v primeru tvorjenja poliuretanov, epoksi skupinami v primeru epoksidnih smol ali –COOH skupin za poliestre. Ni še znano ali se utekočinjen les v mešanici obnaša kot poliolska komponenta za nadaljnje reakcije ali je zgolj kot polnilo pri pravi biokopolimerov ali oboje (Budija in sod., 2009).

Kobayashi in sodelavci (2000) so izdelali sistem, ki je bil osnovan na reakciji utekočinjenega lesa z epoksi skupinami, pri katerih je bil kot utrjevalec uporabljen trietilen tetramin (TETA). Do zamreženja je predvidoma prišlo s povezavami med epoksidnimi in amino skupinami ter med epoksidnimi in hidroksilnimi skupinami utekočinjenega lesa. Visoka viskoznost omenjene smole otežuje penetracijo lepila v les pri čemer je bilo »sidranje« neuspešno. Pomankljivost je tudi visoka potrebna temperatura zamreženja v primerjavi s komercialnimi epoksi lepili (Kobayashi in sod., 2001). Prednost tega sistema je v enostavni pripravi in uporabi visokega deleža lesa. S fenolnim postopkom pridobivanja utekočinjenega lesa in ob optimalnem molarnem razmerju med formaldehidom in dodanim fe-



Slika 7. Vrednosti strižnih trdnosti vezanega lesa, zlepljenega z lepili na osnovi UL z različnimi razmerji formaldehid/fenol in komercialnim FF lepilom (P-fenol, F-formaldehid, W-les, co-komercialen) (prirejeno po: Li in sod., 2004)



Slika 8. Emisije aldehydov vezanega lesa zlepljenega z lepili na osnovi UL z različnimi razmerji formaldehid/fenol in komercialnim FF lepilom (P-fenol, F-formaldehid, W-les, co-komercialen) (prirejeno po: Li in sod., 2004)

nolom v stopnji utekočinjanja (formaldehid/fenol = 1,8), so Li in sodelavci (2004) izdelali lepilno mešanico z visoko kvaliteto zlepljenja (slika 7) ter trajnostjo lepilnega spoja in izjemno nizko emisijo formaldehida (slika 8). Formaldehid namreč reagira tako s fenoliziranimi komponentami lesa kakor tudi s preostalim fenolom, ki je ostal pri procesu utekočinjenja.

Razmerje med fenolom in formaldehidom v FF mešanici z utekočinjenim bambusom bistveno vpliva na trdnost lepilnega spoja in delež loma po lesu, medtem ko razmerje med utekočinjenim lesom in fenolom nima tako velikega pomena (Fu in sod., 2006). Omenjena raziskava je med drugim pokazala, da je bila v lepilni mešanici obilica hidroksilnih in aromatskih eterskih povezav, kar je razlog, da sta se lignin in celuloza povezala s fenolom. Uspešno je bila pripravljena tudi lepilna mešanica FF in utekočinjenega olesenelega dela vinske trte, ki je izkazala dobre strižne trdnosti, izboljšano vodoodpornost pa dosežemo s primernim in zadostnim razmerjem formaldehid/fenol (2,0) (Alma in Bastürk, 2006).

Mehanske lastnosti utrjenega lepilnega spoja so med drugim odvisne tudi od vrste utekočinjenega lesa. Različne lesne vrste imajo različne vplive na utekočinjanje. Tako le-ti doprinesejo tudi k različnim mehanskim lastnostim kot sta trdnost lepilnih spojev vezanega lesa in tlačna trdnost izdelane lepilne mešanice iz UL (Zhang in sod., 2007). Za utekočinjanje je mogoče uporabiti že uporabljen, odslužen in impregniran les. Shiraishi in Hse (2000) sta kot komponento za izdelavo lepila uporabila utekočinjen les, impregniran s kreozotnim oljem. Les sta utekočinila s postopkom uporabe fenola in ga kasneje uporabila v mešanici s FF lepilom. Preostanek kreozota pri utekočinjanju deluje kot »soreagent« in le-tega pospeši. Končne lastnosti lepila s »kreozotnim« lesom so primerljive z rezultati, dobljenimi pri uporabi lepila iz »čistega« utekočinjenega lesa. Kvaliteta lepilnega spoja, zlepljenega z lepilom na osnovi »kreozotnega« lesa, pa je bila malenkost nižja v primerjavi s komercialnim FF lepilom. Po vsej verjetnosti je to posledica zaznane prekomerne penetracije lepila na osnovi utekočinjenega lesa, impregniranega s kreozotnim oljem.

5. SKLEP

Uporaba naravnih materialov in izdelava lepil na njihovi osnovi je cilj mnogih raziskav na področju lepil za lepljenje lesa. Tanin, lignin in v zadnjih letih predvsem utekočinjen les predstavljajo del omenjenih obnovljivih surovin za izdelavo »EKO« lepil. Tanini, ki jih najpogosteje pridobivamo iz skoraj različnih lesnih vrst, s svojo strukturo in fenolno naravo predstavlja primerno zamenjavo za fenol v FF lepilih. Poleg kombinacije s FF lepili so bili opravljeni

poskusi kombiniranja še z drugimi komercialnimi lepili kor so RF, PVAc in UF. Predmet raziskav pa je tudi avtokondenzacija tanina, ki je izredno zanimiva z vidika odsotnosti aldehydov (npr. formaldehid).

Velika večina lignina se porabi za kurjenje in pridobivanje energije. Največja pomanjkljivost lignina, ki je kompleksen in heterogen material, je njegova nereaktivnost, ki je celo nižja od fenola. Kljub temu je bil lignin pogosto uporabljen v kombinaciji s FF lepili. Dobre rezultate je prikazal tudi dodatek izocianatov ali kombinacija z encimi. Potencialna možnost za povečanje reaktivnosti je predhodna obdelava lignina z metiloliranjem, s katero skrajšamo (predolg) čas stiskanja in izboljšamo mehanske lastnosti lepljenega lesa z lepili na osnovi lignina.

Utekočinjen les je trenutno precej atraktivna surovina, ki je uporabljena pri izdelavi raznih smol, premazov in lepil v kombinaciji z različnimi kemikalijami ali komercialnimi lepili. Utekočinjenje lahko izvedemo z več različnimi postopki, produkt pa nato uporabimo kot so-reagent v lepilni mešanici. S fenolom utekočinjen les je bil mnogokrat uporabljen v kombinaciji s FF lepili, vendar pa se zaradi strupenosti fenola ta vedno manj uporablja. Atraktivno je utekočinjanje s polihidričnimi alkoholi (dietilen glikol in glicerol) ter kasnejša kombinacija s komercialnim lepilom. Največja pomanjkljivost takega lepila je zagotovo slaba odpornost proti vodi in vlagi, ki jo je hipotetično mogoče izboljšati z dodatkom izocianatov. Uporaba UL je področje, ki ga je smiselno podrobneje raziskati, saj je UL naravna in obnovljiva surovina, ki ima potencial za prihodnjo uporabo v industriji lepil.

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.

VIRI:

1. **Alma H. M., Bastürk M. A. (2006)** Liquefaction of grapevine cane (*Vitis vinifera* L.) waste and its application to phenol-formaldehyde type adhesive. *Industrial crops and products*, 24: 171-176
2. **Alma H. M., Bastürk M. A. (2001)** Cocondensation of NaOH-catalyzed liquefied wood wastes, phenol, and formaldehyde for the production of resol-type adhesives. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40: 5036-5039
3. **Alma H. M., Shiraishi N. (1998)** Preparation of polyurethane-like foams from NaOH-catalyzed liquefied wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56: 245-246
4. **Bisanda E. T. N., Ögola W. O., Tesha J. v. (2003)** Characterisation of tannin resin blends for particle board application. *Cement and Concrete Composites*, 25: 593-598
5. **Budija F., Tavzes Č., Zupančič-Kralj L., Petrič M., (2009)** Self-crosslinking and film formation ability of liquefied black poplar. *Bioresource Technology*, 100: 3316-3323

6. **El Mansouri N. E., Pizzi A., Salvado J. (2007)** Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 65: 65-70
7. **El Mansouri N. E., Salvado J. (2006)** Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives - Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products*, 24: 8-16
8. **Fu S., Ma L., Li W., Cheng S. (2006)** Liquefaction of bamboo, preparation of liquefied bamboo adhesives and properties of the adhesives. *Front. For. China*, 2: 219-224
9. **Gargulak J. D., Lebo S. E. (2000)** Commercial use of lignin-based materials. V: *Lignin: Historical, Biological and Material Perspectives*. ACS Symposium Series. Glasser W. G., Northey R. A., Schultz T. P., American chemical society: 304-32
10. **Gonzalez-Serrano E., Cordero T., Rodriguez-Mirasol J., Cotoruelo L., Rodriguez J. J. (2004)** Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research*, 38: 3043-3050
11. **Gosselink R. J. A., de Jong E., Guran B., Abächerli A. (2004a)** Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops and Products*, 20: 121-129
12. **Gosselink R. J. A., Snijder M. H. B., Kranenborg A., Keisers E. R. P., de Jong E., Stigsson L. L. (2004b)** Characterisation and application of NovaFiber lignin. *Industrial Crops and Products*, 20: 191-203
13. **Grigsby W., Warnes J. (2004)** Potential of tannin extracts as resorcinol replacements in cold cure thermoset adhesives. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 62: 433-438
14. **Honglu X., Tiejun S. (2006)** Wood liquefaction by ionic liquids. *Holzforchung*, 60: 509-512
15. **Hüttermann A., Mai C., Kharazipour A. (2001)** Modification of lignin for the production of new compound materials. *Appl Microbiol Biotechnol*, 55: 387-394
16. **Kaspar H. R. E., Pizzi A. (1996)** Industrial plasticizing/dispersion aids for cement based on polyflavonoid tannins. *Journal of applied polymer science*, 59(7): 1881-1190
17. **Khan M. A., Ashraf S. M., Malhotra V. P. (2004)** Development and characterisation of a wood adhesive using bagasse lignin. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 24: 485-493
18. **Kim S. (2009)** Environment-friendly adhesives for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce formaldehyde and TVOC emission. *Bioresource Technology*, 100: 744-748
19. **Kobayashi M., Hatano Y., Tomita B. (2001)** Viscoelastic Properties of Liquefied Wood/Epoxy Resin and its Bond Strength. *Holzforchung*, 55: 667-671
20. **Kobayashi M., Tukamoto K., Tomita B. (2000)** Application of Liquefied Wood to a New Resin System-Synthesis and Properties of Liquefied Wood/Epoxy Resins. *Holzforchung*, 54: 93-97
21. **Kreibich R. E., Hemingway R. W. (1985)** Condensed tannin-resorcinol adducts in laminating adhesives. *Forest products journal*, 35(3): 23-25
22. **Kreibich R. E., Hemingway R. W. (1987)** Condensed tannin-sulfonate derivatives in cold-setting wood-laminating adhesives. *Forest products journal*, 37(2): 43-46
23. **Kurimoto Y., Doi S., Tamura Y. (1999)** Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforchung*, 53: 617-622
24. **Lee W., Lan W. (2006)** Properties of resorcinol-tannin-formaldehyde copolymer resins prepared from the bark extracts of Taiwan acacia and China fir. *Bioresource Technology*, 97: 257-264
25. **Li K., Geng X., Simonsen J., Karchesy J. (2004a)** Novel wood adhesives from condensed tannins and polyethylenimine. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 24: 327-333

26. Li G., Qin T., Tohmura S., Ikeda A. (2004b) Preparation of phenol formaldehyde resin from phenolated wood. *Journal of forestry research*, 15(3): 211–214
27. Lora J. H., Glasser W. G. (2002) Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of polymers and the environment*, 10: 39–48
28. Meikleham N., Pizzi A., Stephanou A. (1994) Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. I. ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR, X-ray, and polarimetry studies and mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*, 54: 1827–1845
29. Moubarik A., Pizzi A., Allal A., Charrier F., Charrier B. (2009) Cornstarch and tannin in phenol-formaldehyde resins for plywood production. *Industrial Crops and Products*, 30: 188–193
30. Mun S. P., Hassan E. M., Yoon T. H. (2001) Evaluation of organic sulfonic acids as catalyst during cellulose liquefaction using ethylene carbonate. *J. Ind. Eng. Chem.*, 7: 430–434
31. Nimz H. H. (1983) Lignin-based wood adhesives. V: Pizzi A., *Wood adhesives Chemistry nad Technology*. M. Dekker, New York, 364
32. Pasch H., Pizzi A., Rode K. (2001) MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. *Polymer*, 42: 7531–7539
33. Pichelin F., Kamoun c., Pizzi A. (1999) Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 57: 305–317
34. Pizzi A. (1978) Wattle-base adhesives for exterior grade particle boards. *Forest products journal*, 28(12): 42–47
35. Pizzi A. (1983) *Wood adhesives, Chemistry and Technology*. M. Dekker, New York, 364
36. Pizzi A. (1994) *Advanced Wood Adhesives Technology*. M. Dekker, New York, 289
37. Pizzi A. (2006) Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 20: 829–846
38. Pizzi A. (2008) Tannins: Major sources, properties and applications. V: *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Belgacem M. N. in Gandini A. (ur.): 179–199
39. Pizzi A., Meikleham N., Dombo B., Röll W. (1995a) Autocondensation-based, zero-emission, tannin adhesives for particleboard. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 53: 201–204
40. Pizzi A., Meikleham N., Stephanou A. (1995b) Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. II. Cellulose effect and application. *Journal of Applied Polymer Science*, 55: 929–933
41. Saayman H. M., Oatley J. A. (1976) Wood adhesives from wattle bark extract. *Forest products journal*, 26(12): 27–33
42. Shiraishi N., Hse c. (2000) Liquefaction of the used creosote-treated wood in the presence of phenol and its application to phenolic resin. *Wood adhesives, Session 3B: Advances in wood adhesive formulations*: 259–266
43. Stefani P. M., Pena c., Ruseckaite R. A., Piter J. c., Mondragon I. (2008) Processing conditions analysis of Eucalyptus globulus plywood bonded with resol-tannin adhesives. *Bioresource Technology*, 99: 5977–5980
44. Stephanou A., Pizzi A. (1993a) Rapid curing lignin-based exterior wood adhesives .1. Diisocyanates reaction-mechanisms and application to panel products. *Holzforchung*, 47(5): 439–445
45. Stephanou A., Pizzi A. (1993b) Rapid curing lignin-based exterior wood adhesives .2. Esters acceleration mechanism and application to panel products. *Holzforchung*, 47(6): 501–506
46. Stewart D. (2008) Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics, *Industrial crops and products*, 27: 202–207
47. Vazquez G., Antorena G., Gonzalez J., Freire S. (1997) The influence of pulping conditions on the structure of acetosoluble eucalyptus lignins. *Journal of wood chemistry and technology*, 17 (1 in 2): 147–162
48. Vazquez G., Gonzalez-Álvarez J., Lopez-Suevos F., Antorena G. (2002) Rheology of tannin-added phenol formaldehyde adhesives for plywood. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 60: 88–91
49. Velasquez J. A., Ferrando F., Salvado J. (2003) Effects of Kraft lignin addition in the production of binderless fiberboard from steam exploded *Miscanthus sinensis*. *Industrial Crops and Products*, 18:17–23
50. Wei Y., Cheng F., Li H., Yu J. (2004) Synthesis and properties of polyurethane resins based on liquefied wood. *Journal of applied polymer science*, 92: 351–356
51. Yamada T., Ono H., Ohara S., Yamaguchi A. (1996) Characterization of the products resulting from direct liquefaction of cellulose. *Mokuzai Gakkaishi*, 42: 1098–1104
52. Zhang Q., Zhao G., Yu L., Jie S. (2007) Preparation of liquefied wood-based resins and their application in molding material. *For. Stud. China*, 9(1): 51–56

O AVTORJU PRISPEVKA ALEŠ UGOVŠEK

Aleš Ugovšek, rojen 6. 10. 1985, je leta 2009 diplomiral na Oddelku za lesarstvo in si s tem pridobil naziv univerzitetni diplomirani inženir lesarstva. Za diplomsko delo z naslovom »Vpliv biocidov v lepilnem spoju na mehanske in fungicidne lastnosti lepljenega lesa«, ki ga je izdelal pod mentorstvom doc. dr. Mihe Humarja, je prejel fakultetno Prešernovo nagrado. Istega leta se je vpisal na interdisciplinarni doktorski študijski program bioznanosti, znanstveno področje les in biokompoziti ter se zaposlil kot mladi raziskovalec na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete. Njegovo znanstveno raziskovalno delo, ki ga opravlja pod mentorstvom izr. prof. dr. Milana Šerneka, je usmerjeno v raziskave in izdelavo sodobnih lepil za les na osnovi naravnih in obnovljivih materialov.

