

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Klemen TRATAR

**VPLIV DODANEGA TANINA NA LASTNOSTI LEPILA
IZ UTEKOČINJENEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**INFLUENCE OF TANIN ADITIVE ON THE ADHESIVE PROPERTIES
OF LIQUEFIED WOOD**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2015

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela odobril prof. dr. Milana Šerneka in za recenzentko doc. dr. Dominiko Gornik Bučar.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Diplomski projekt je rezultat lastnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svojega diplomskega projekta na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je projekt, ki sem ga oddal v elektronski obliki, identičen tiskani verziji.

Klemen Tratar

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 630*813
KG	les/utekočinjen les/tanin/formalin
AV	TRATAR, Klemen
SA	ŠERNEK, Milan (mentor)/GORNIK BUČAR Dominika (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška Fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2015
IN	VPLIV DODANEGA TANINA NA LASTNOSTI LEPILA IZ UTEKOČINJENEGA LESA
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	IX, 56 str., 11 pregl., 23 sl., 46 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	S težnjo po celostni izrabi lesne surovine se veliko raziskav usmerja v izdelavo utekočinjenega lesa in njegovo rabo v različnih aplikacijah. Ker je lepljenje ena izmed pomembnejših faz v lesarstvu, smo poizkušali narediti novo lepilo na osnovi utekočinjenega lesa po trenutnih ekoloških trendih. Preizkusili smo različne kombinacije lepilnih mešanic na osnovi utekočinjenega lesa z dodatkom tanina in formalina. Kakovost lepil smo preverjali z ugotavljanjem strižne trdnosti lepilnega spoja. Lepilo iz čistega utekočinjenega lesa je doseglo 64,5 % zahtevane trdnosti v trajnostnem razredu C1. Ugotovili smo, da z dodajanjem tanina le znižujemo trdnost in pospešujemo dovzetnost razpada lepilnega spoja v stiku z vodo. V lepilu je tanin očitno deloval zgolj kot polnilo, saj ni bilo izboljšanja trdnosti lepilnega spoja. Z namenom po doseganju višjih strižnih trdnosti smo nadaljnje preizkuse omejili na lepilne mešanice utekočinjenega lesa in formalina. Koncentracije smo zviševali vse do 50 % deleža formalina in dosegli 77 % zahtevane trdnosti po trajnostnem razredu C1. Ugotovili smo, da formalin delno izboljša odpornost lepilnega spoja na delovanje vode in skrajšuje odprte čase lepilne mešanice.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn

DC UDC 630*813

CX wood/liquefied wood/tannin/formalin

AU TRATAR, Klemen

AA ŠERNEK, Milan (supervisor)/GORNIK BUČAR Dominika (reviewer)

PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34

PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology

PY 2015

TI INFLUENCE OF TANNIN ADDITIVE
ON THE ADHESIVE PROPERTIES OF LIQUEFIED WOOD

DT Graduation Thesis

NO IX, 56 p., 11 fig., 23 tab., 46 ref.

LA sl

AL sl/en

AB Aspiring for an integral use of wood raw material, many a research focuses on producing liquefied wood, and its use in different applications. Since gluing is one of the more important phases in wood working, we tried to make a new liquefied wood-based adhesive according to current ecological trends. We tested different combinations of liquefied wood-based adhesive mixtures with the addition of tannin and formalin. Adhesive quality was tested through establishing the shear strength of the adhesive bond. Pure liquefied wood reaches 64.5 % of required strength in durability class C1. We established that adding tannin only lowers strength and increases susceptibility to delamination in contact with water. Obviously tannin acts as filler since there was no straight improvement of adhesive bond. With the intention to achieve higher shear bond strength, we limited further tests to adhesive mixtures of liquefied wood and formalin. We raised the concentration up to 50 % formalin share and achieved 77 % of required strength according to durability class C1. We have established that formalin lowers adhesive bond susceptibility to water and reduces open times of adhesive mixture.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI).....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION (KWD).....	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI.....	IX
1 UVOD	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	1
1.2 CILJI NALOGE	1
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 LEPILA	2
2.1.1 Razvrščanje lepil za les	2
2.1.2 Teorija lepljenja	4
2.2 TANIN.....	6
2.2.1 Pridobivanje.....	6
2.2.2 Lastnosti in uporaba	7
2.2.3 Delitev taninov	8
2.2.3.1 Hidrolizirajoči tanini	8
2.2.3.2 Kondenzirajoči tanini	10
2.3 UTEKOČINJEN LES.....	18
2.3.1 Načini utekočinjanja lesa.....	18
2.3.2 Utekočinjanje s polihidričnimi alkoholi	18
2.3.2.1 Izbira topila in katalizatorja.....	19
2.3.2.2 Izkoristki in čas utekočinjanja.....	20
2.3.3 Barva utekočinjenega lesa	21
2.3.4 Uporaba utekočinjenega lesa v komercialnih lepilih	22
2.3.4.1 Zamreževanje s formaldehidnimi lepili	22
2.3.4.2 Zamreževanje z ostalimi utrjevalci	23
2.3.4.3 Zamreževanje utekočinjenega lesa kot samostojna oz. večinska komponenta	23
2.3.4.4 Zamreževanje utekočinjenega lesa in kondenzirajočega tanina.....	24
3 MATERIALI IN METODE	25

3.1	MATERIALI	25
3.1.1	Les.....	25
3.1.2	Reagenti.....	26
3.1.3	Katalizator	26
3.1.4	Dodatki v lepilni mešanici	27
3.1.4.1	Tanin	27
3.1.4.2	Formalin	27
3.2	METODE DELA.....	29
3.2.1	Izdelava utekočinjenega lesa	29
3.2.2	Lepilne mešanice in lepljenje	30
3.2.3	Izdelava lamel in postopek testiranja	32
4	REZULTATI	34
4.1	STRIŽNA TRDNOST SPOJEV LEPLJENIH Z RAZLIČNIMI MEŠANICMI UL T IN F	34
4.1.1	Kakovost zlepljenosti preizkušancev po klimatiziranju v standardni atmosferi.....	35
4.1.2	Kakovost zlepljenih preizkušancev po enodnevnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi	36
4.1.3	Kakovost zlepljenih preizkušancev po tri urnem namakanju v (67 ± 2) °C vodi in dve urnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi.....	37
4.2	STRIŽNA TRDNOST SPOJEV LEPLJENIH Z UL IN POVEČANIMI DELEŽI F . 39	
4.2.1	Kakovost zlepljenosti preizkušancev s povečanimi deleži F, po klimatiziranju v standardni atmosferi.....	40
4.2.2	Kakovost zlepljenih preizkušancev s povečanimi deleži F, po enodnevnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi	41
4.2.3	Kakovost zlepljenih preizkušancev s povečanimi deleži F, po tri urnem namakanju v (67 ± 2) °C vodi in dve urnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi.....	42
4.2.4	Kakovost zlepljenih preizkušancev s povečanimi deleži F, po tri urnem kuhanju in dve urnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi.....	43
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	44
5.1	RAZPRAVA	44
5.1.1	Kontrolni vzorci	44
5.1.2	Vpliv dodatka tanina.....	44
5.1.3	Vpliv dodatka formaldehida	46
5.1.4	Ocena loma	48
5.2	SKLEPI	49
6	POVZETEK.....	50
7	VIRI.....	50
ZAHVALA		

KAZALO PREGLEDNIC

str.

Preglednica 1:	Trdnostni razredi za duromerna lepila za nekonstrukcijsko uporabo (povzeto po standardu SIST EN 12765:2002).	3
Preglednica 2:	Relativna količina flavanoidov in njihovih hidroksilnih skupin glede na ekstrahirano drevesno vrsto (prirejeno po Gornik in Tišler, 1995).	16
Preglednica 3:	Kemična sestava topolovine (<i>populus ssp.</i>) (Wagenfuhr, 1996).	25
Preglednica 4:	Kemična sestava bukovine (<i>fagus sylvatica l.</i>) (Wagenfuhr, 1996).	26
Preglednica 5:	Specifikacije formalina (Nafta-Petrochem, 2012).	28
Preglednica 6:	Mešalne recepture lepilnih mešanic.	30
Preglednica 7:	Mešalne recepture lepilnih mešanic v drugem delu raziskave.	31
Preglednica 8:	Dimenzije preizkušanca po standardu SIST EN 205:2003.	32
Preglednica 9:	Povzetek standarda za uvrščanje nekonstrukcijskih duromernih lepil v trajnostne razrede (SIST EN 12765:2002)	34
Preglednica 10:	Maksimalne strižne trdnosti in deleži loma po lesu.	35
Preglednica 11:	Maksimalne strižne napetosti in deleži loma po lesu pri različnih količinah formaldehida.	39

KAZALO SLIK

str.

Slika 1:	Razvrstitev lepil za les (prirejeno po Šega, 2005).	3
Slika 2:	Strukturna formula oligomerne enote preprostega elagotanina (Pizzi, 2008).	9
Slika 3:	Strukturni formuli galne in elagne kisline, po hidrolizaciji (Pizzi, 2008).	9
Slika 4:	Strukturna oblika flavonoidov, ogljikovi atomi med benzenovima se povežejo v piranski obroč, tako dobimo osnovni skelet večine flavonoidov (Hagerman, 2011).	10
Slika 5:	Epikatehin (Hagerman, 2011).	11
Slika 6:	Katehin (Hagerman, 2011).	12
Slika 7:	Primer zamrežitve linearnega tanina z označeno osnovno enoto (Hagerman, 2011).	13
Slika 8:	Primer tanina akacije (<i>acacia mangium willd.</i>) (Hoong, 2010).	14
Slika 9:	Resorcinolni (levo) in floroglucinolni (desno) tip taninov (Grigsby in Warners, 2004).	15
Slika 10:	Substitucijska mesta R in s puščico označena reaktivna mesta (prirejeno po Gornik in Tišler, 1995; Pizzi, 1987).	15
Slika 11:	Spreminjanje deleža netopnega ostanka lesa s časom reakcije pri različnih amplitudah ultrazvoka (Čuk in sod., 2012).	21
Slika 12:	Strukturna formula etilen glikola.	26
Slika 13:	Strukturna formula žveplene (VI) kisline	27
Slika 14:	Reakcija oksidacije metanola do formaldehida (Resnik, 1997).	27
Slika 15:	Skica preizkušanca za ugotavljanje natezno strižne trdnosti lepil za les po standardu SIST EN 205:2003.	32
Slika 16:	Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev po klimatiziranju v standardni atmosferi	36
Slika 17:	Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev po eno dnevem namakanju v (20 ± 5) °C vodi	37
Slika 18:	Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev po tri urnem namakanju v (67 ± 2) °C vodi in dve urnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi.	38
Slika 19:	Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev s povečanimi deleži F, po klimatiziranju v standardni atmosferi	40
Slika 20:	Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev s povečanimi deleži F, po eno dnevem namakanju v (20 ± 5) °C vodi	41
Slika 21:	Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev s povečanimi deleži F, po tri urnem namakanju v (67 ± 2) °C vodi in dve urnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi	42
Slika 22:	Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev s povečanimi deleži F, po tri urnem kuhanju in dve urnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi.	43
Slika 23:	Kakovost preizkušancev glede na količino dodanega formalina in kakovostne razrede.	47

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

UL	Utekočinjen les
T	Tanin
F	Formalin
EG	Etilen glikol
DUL	Delež utekočinjenega lesa

1 UVOD

Potreba po lepljenju materialov se pojavlja že od nekdaj. Prva lepila so bila proizvedena iz naravnih materialov rastlinskega ali živalskega izvora. V prvi polovici dvajsetega stoletja so se pojavila sintetična lepila, ki jih pridobivamo iz naftnih derivatov in imajo lepilne in predvsem trajnostne lastnosti boljše od predhodnih lepil. Sledile so različne kombinacije mešanic na osnovi naravnih in sintetičnih lepil.

Z razvojem tehnologije in ekološke ozaveščenosti, zaradi novih zahtev in načel ekonomičnosti, se je raziskovanje novih lepil povečalo. Sodobni trendi v lesni industriji nas usmerjajo k celostni predelavi in uporabi lesne surovine. Velika količina lesnih ostankov je pogojena s cilindrično obliko in heterogenostjo hlodovine. Najprimernejši za kemično predelavo so predvsem drobni lesni ostanki, ki dosegajo nizko ekonomsko vrednost in so zaradi mehanske distorzije neprimerni za uporabo v lesnih kompozitih. Z ustrezno toplotno-kemično predelavo lahko ostanke pretvorimo v koristno surovino. Pridobljeni produkti pa so osnova za nadaljnjo izdelavo ekoloških polimerov.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Številna sintetična lepila predstavljajo ekološko obremenitev za lepljen izdelek, nevarnost za zdravje zaposlenih, uporabnikov in širšega okolja. Zato je zaradi čedalje večje okoljske osveščenosti in vse strožjih okoljevarstvenih zahtev ter višanja cen naftnih derivatov veliko poskusov izdelave lepil za les na osnovi utekočinjenega lesa, ki bi bila po lastnostih in ceni konkurenčna sintetičnim.

1.2 CILJI NALOGE

Glavni cilj diplomske naloge je optimizirati lepilno mešanico na osnovi utekočinjenega lesa in ugotoviti vpliv dodatka tanina in formalina na trajnostne lastnosti lepilnega spoja.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Predvidevamo, da je možno izdelati lepilo na osnovi utekočinjenega lesa z ustreznimi trdnostnimi lastnostmi. Predpostavljamo sicer, da imajo spoji lepljeni s čistim lepilom na osnovi utekočinjenega lesa nižjo trdnost in trajnost od komercialnih sintetičnih lepil, vendar lahko te pomanjkljivosti zmanjšamo z dodatki tanina in formalina ter optimizacijo sestave lepilne mešanice.

2 PREGLED OBJAV

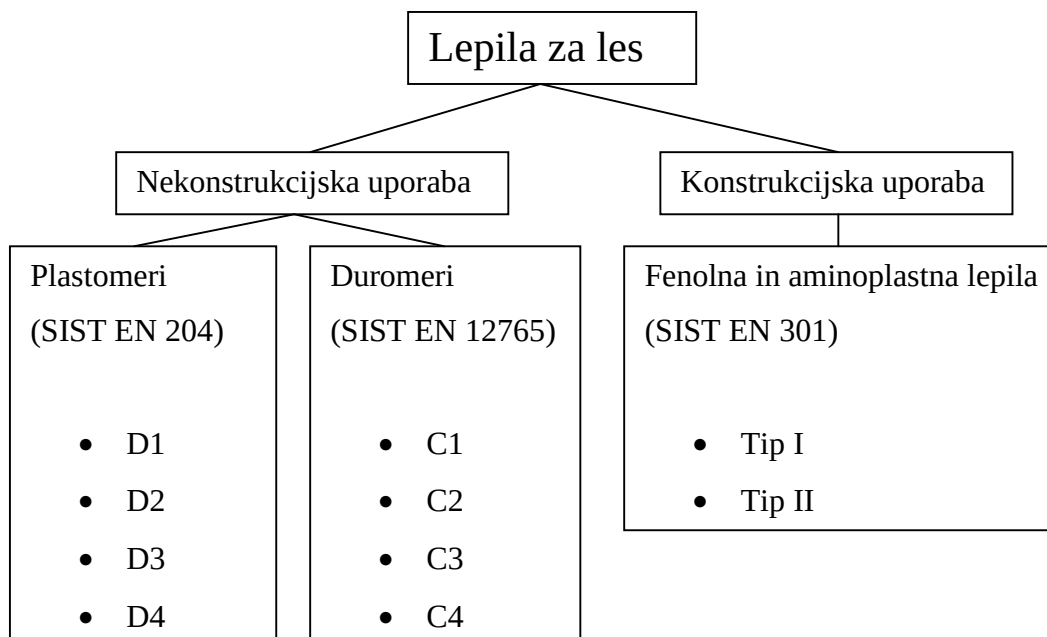
2.1 LEPILA

Lepila so po definiciji snovi zmožne sprijemanja. Nanašamo jih na stične površine predmetov, z namenom njihovega združevanja, pri čemer je delež lepila v lepljencu relativno majhen (Ebnesajjad, 2008).

2.1.1 Razvrščanje lepil za les

Prva lepila so bila tako imenovana naravna lepila predvsem na osnovi olj, voskov, škrobov, smol in lepil živalskega izvora. Dandanes je njihova uporaba zelo redka saj je razvoj kemijske tehnologije omogočil širšo proizvodnjo boljših sintetičnih lepil. Razdelimo jih lahko na različne načine, najpogosteje glede na pridobivanje ali kemijsko osnovo lepila in z njo povezanim načinom utrjevanja (polimerizacija, polikondenzacija, poliadicija). Delitev je možna tudi glede na obliko pojavljanja v industriji (trdno, disperzije, tekoče) ter glede na lastnosti pri povišanih temperaturah po utrditvi (plastomeri ali duromeri) (Resnik, 1997).

Verjetno najpomembnejša je delitev na njihovo uporabo in trdnostno trajnostne razrede. Pri razvrščanju lepil za les se držimo predpisanih metod SIST EN standardov (slika 1). Plastomerna lepila za nekonstrukcijsko uporabo razvrščamo v razrede: D1, D2, D3 in D4; duromerna lepila za nekonstrukcijsko uporabo pa v razrede: C1, C2, C3 in C4 (preglednica 1). Lepila za konstrukcijsko uporabo, ki so izdelana na osnovi fenola in aminoplastov, delimo v dve skupini: Tip I in Tip II. Nekonstrukcijska lepila razvrščamo po strižnih trdnostih lepilnih spojev. Pri razvrščanju konstrukcijskih lepil pa poleg strižne trdnosti, upoštevamo še odpornost lepila proti delaminaciji, odpornost lepila na ciklično obremenjevanje s povišano temperaturo in vlago ter odpornost lepila na obremenitve, ki so posledica krčenja lesa (Šega, 2005).



Slika 1: Razvrstitev lepil za les (prirejeno po Šega, 2005).

Preglednica 1: Trdnostni razredi za duromerna lepila za nekonstrukcijsko uporabo (povzeto po standardu SIST EN 12765:2002).

Trajnostni razred	Področje uporabe in primer klimatskih pogojev
C1	Notranja uporaba , kjer je ravnovesna vlažnost (u_r) < 15 %
C2	Notranja uporaba , z občasnimi kratkotrajnimi izpostavitvami kondenzirani vodi in/ali občasni visoki relativni zračni vlažnosti, kjer je u_r < 18 %
C3	Notranja uporaba , s pogostimi kratkotrajnimi izpostavitvami tekoči ali kondenzirani vodi in/ali visoki relativni zračni vlažnosti. Zunanja uporaba v pokritih prostorih.
C4	Notranja uporaba z pogostimi dolgotrajnimi izpostavitvami tekoči ali kondenzirani vodi. Zunanja uporaba , kjer so izdelki izpostavljeni neposrednim vremenskim vplivom, vendar morajo biti površinsko zaščiteni.

2.1.2 Teorija lepljenja

Lepljenje je alternativa metoda mehanskim tehnikam spajanja. Za doseganje najvišjih možnih trdnosti lepilnega spoja moramo zagotoviti (Ebnesajjad, 2008):

- Ustrezno lepilo glede na lastnosti lepljenja.
- Pravilno obliko spoja.
- Čistost lepilnih površin.
- Omočitev lepilne površine.
- Izbiro ustreznih postopkov lepljenja.

Zelo pomembna je omočitev lepilne površine. Sposobnost omakanja je lastnost lepila, ki je v neposredni povezavi z površinsko napetostjo lepila in je odvisna od molekularnih sil v lepilu. Lepilo omoči površino lepljenja le, če je površinska napetost lepila manjša kot površinska napetost lepljenja. Na obliko kapljic oz. kot omakanja vplivajo sile na mejnih ploskvah med lepilom, zrakom in lepilno površino. Na razlivanje lepila vpliva razlika površinskih napetosti, viskoznost lepila, zgradba lesa ter priprava lepilne površine. Z ustreznim omočenjem dosežemo predpogoj za adhezijo med lepilom in površino.

Lastnosti lepilnega spoja so odvisne od adhezijskih in kohezijskih sil. Kohezijske sile so posledica notranje moči lepila. Odvisne so od vrste lepila in so praviloma močnejše od adhezijskih sil. Zato je trdnost lepilnega spoja odvisna predvsem od adhezijskih sil med lepljencem in lepilom (Resnik, 1997).

Z intenzivnim raziskovanjem skozi leta, so raziskovalci postavili veliko različnih teorij adhezije, ki sočasno nastopajo znotraj lepilnega spoja (Ebnesajjad, 2008):

- Mehanska teorija lepljenja, velja za najstarejšo in najbolj znano. Lepilo se mehansko sidra v pore. Teorija ne pojasnjuje lepljenja neporoznih materialov.
- Električna teorija adhezije, pojasnjuje sile adhezije z elektrostatično privlačnostjo. Gre za dvojno električno polje les-lepilo-les (kondenzator). Njegova moč je odvisna od razdalje oz. debeline lepilnega filma. Ta teorija ne pojasnjuje adhezivne vezi med podobnimi polimeri, med nepolarnimi polimeri in med polimeri, ki prevajajo električni tok.

- Difuzna teorija pravi, da makromolekule lepila difundirajo v površino lepljenca in se z njo stopijo. Tako se poveča površina stika, izgine pa tudi ostra ločitvena meja.
- Kemijska teorija. Utrjevanje lepila poteka s kemijsko reakcijo med lepilom in lepljencem in tvorbo kovalentne, ionske in vodikove vezi. Pri poliuretanskih lepilih se izocianatna skupina ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) veže z hidroksilnimi skupinami (OH) v lesu.
- Molekularno-adsorpcijska teorija, temelji na medmolekularnih silah. Med lepilom in lepljencem se pojavijo disperzijske sile, ki so posledica povezovanja polarnih molekul. Kot rezultat dipola se pojavijo indukcijske sile, ki se z oddaljenostjo naglo zmanjšujejo. Teorija ne pojasnjuje lepljenja nepolarnih materialov.

Adhezija med lepilom in podlago je zelo kompleksen pojav, katerega največkrat ni možno razložiti s posamezno teorijo, vendar je potrebno njihovo združevanje. Odvisne so predvsem od lastnosti lepil in lepljencev (Resnik, 1997).

2.2 TANIN

Tanini so organske polifenolne molekule, razširjene v rastlinskem svetu z relativno molekulsko maso med 500 in 3000. Nahajajo se v vseh drevesnih delih, od korenin do listov in plodov. Pri poimenovanju taninov zasledimo tudi izraz čreslovine, katerega uporablja tudi Pipa (1997). Izraz izvira iz stare slovenske besede čreslo, s katerim so poimenovali pripravek za strojenje kože.

Visoka vsebnost taninov je opazna v jedrovini in lubju dreves (Torelli, 2003). Povečana vsebnost je opazna v tkivih poranitvenega lesa ter vejah in grčah (Vek in sod., 2012; Zule in sod., 2011). Vse to nakazuje na njihovo poglavitno zaščitno in obrambno nalogo pred mikrobnimi okužbami in insekti.

Tanini spadajo med sekundarne rastlinske metabolite, kar pomeni, da pri rasti rastlin neposredno ne sodelujejo (Harborne, 1988).

2.2.1 Pridobivanje

Kemično gledano so tanini polifenolne substance, mešanica enostavnih fenolov in estrov sladkorja, ki so pri nižjih molekulskih masah topni v vodi in nekaterih organskih topilih (alkohol, aceton) ter na splošno neobčutljivi na toploto (Gornik in Tišler, 1995).

Te lastnosti omogočajo industrijsko pridobivanje, z vodno ekstrakcijo lesa in skorij. Ekstrakcijo lahko definiramo kot proces, pri kateri se pojavi izločanje substanc oz. topnih komponent iz tekočih ali trdnih zmesi (Tišler in Gorše, 2001).

Prisotni so v vseh delih rastline, najvišje vrednosti pa dosegajo predvsem v jedrovini in lubju. Med primarno predelavo lesa je lubje cenen ostanek in idealna surovina za ekstrakcijo taninov. Za smotrno industrijsko ekstrakcijo so primerne predvsem drevesne vrste z visokim deležem akumuliranih taninov. Med domačimi vrstami se v proizvodnji tanina uporablja hrast (rod *Quercus*), pravi kostanj (*Costanea sativa* Mill.) in lubje smrekovine (rod *Picea*). V Sloveniji se z pridobivanjem taninov ukvarja podjetje Tanin v Sevnici.

Pizzi (2008) kot surovino pri svetovni proizvodnji taninov omenja lubje akacije (*Acacia mearnsii* Wild.), les quebracha (*Schinopsis lorentzii* Engl.), skorij dreves družine borovk (*Pinaceae*) in rujevk (družina *Anacardiaceae*).

Poleg naštetih je še veliko rastlin, z visokim deležem taninov, ki jih izkoriščajo v namene pridobivanja tanina. Prav tako je bilo opravljenih tudi veliko analiz in raziskav o vsebnosti taninov.

Nedavne raziskave so potrdile in dokazale, visoko vsebnost biološko aktivnih fenolnih komponent (predvsem tanina), v grčah in vejah macesna (*Larix decidua* Mill.). Koncentracije so dovolj visoke za smotrno tehnološko pridobivanje iz odpadne lesne biomase (Zule in sod., 2011).

2.2.2 Lastnosti in uporaba

Tanini, sekundarni metaboliti visoko razvitih rastlin, imajo sposobnost, da v raztopini oborijo nekatere alkaloidne, želatino in proteine iz zmesi. To lastnost že od nekdaj izkoriščamo pri strojenju usnja, saj se strojila kemično vežejo v beljakovinsko sestavo kože. Tanin definiramo kot kemične spojine oz. skupina kemičnih zmesi, ki imajo strojilne lastnosti.

Pri tradicionalnem strojenju usnja, so kože namakali v kopelih z lubjem. Postopek je trajal dobro leto. S taninskim ekstraktom so optimizirali proizvodnjo in zmanjšali proizvodnji čas na le mesec dni. Sprva je bila proizvodnja tanina vezana predvsem na usnjarsko panogo. Višek je dosegla po drugi svetovni vojni. Nato so samo usnje in tanin (kot strojilo) pričeli spodrivati novi sintetični materiali. Proizvodnja zadnja leta zopet narašča, kot posledica visokih cen naftnih derivatov, ekološke ozaveščenosti in novih načinov uporabe le teh (Pizzi, 2008).

Uporaba tanina se je skozi leta razširila tudi na nova področja. V kovinarski industriji jih Matamala in sod. (2000) ocenjujejo kot cenen inhibitor oksidacije. Dodajo se hladilnim tekočinam in zaščitnim temeljnim premazom za kovino kot zaščita pred oksidacijo. Povečujejo tudi adhezijo in podaljšujejo življenjsko dobo. Delovanje inhibitorja je po testiranjih Ocampo in sod. (2004) le površinsko, zato je še vedno priporočljivo peskanje

oksidiranih kovinskih površin. Na tržišču taninske pripravke najdemo pod blagovno znamko Halox.

Odkrili so tudi zelo dobre farmakološke učinke taninov. Že leta 1930 je Albert Szent Gyorgyi ugotovil podobne učinke tanina na človeški organizem kot vitamin C. V zadnjih dveh desetletjih pa so odkrili še nove antialergenske, protivnetne, antikarcinogene, antitumorne lastnosti, ki jih uspešno izkoriščajo pri izdelovanju novih zdravil (Markovič, 1998).

2.2.3 Delitev taninov

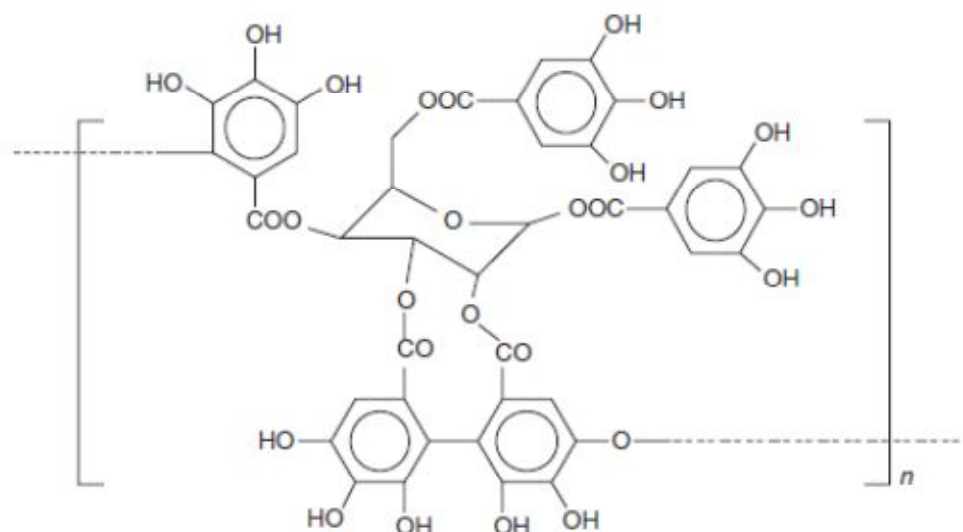
Tanini ne predstavljajo strukturno enotnih snovi, zato jih večina avtorjev deli na hidrolizirajoče in kondenzirajoče tanine, ki se med seboj razlikujejo predvsem po kemijski strukturi in hidrolitičnih lastnostih.

Bhat Sujata in sod. (2008) taninsko ekstrakcijo delijo v tri razrede. Poleg hidrolizirajočih in kondenzirajočih še na pseudotanine oziroma lažne tanine, ki se ekstrahirajo sočasno. To so najpogostejše preproste fenolne substance, nizkih molekulskih mas, ki se vežejo s tanini vendar nimajo strojilnih lastnosti. Pizzi (1983) jih imenuje netanini, ker nimajo pravih lastnosti taninov.

2.2.3.1 Hidrolizirajoči tanini

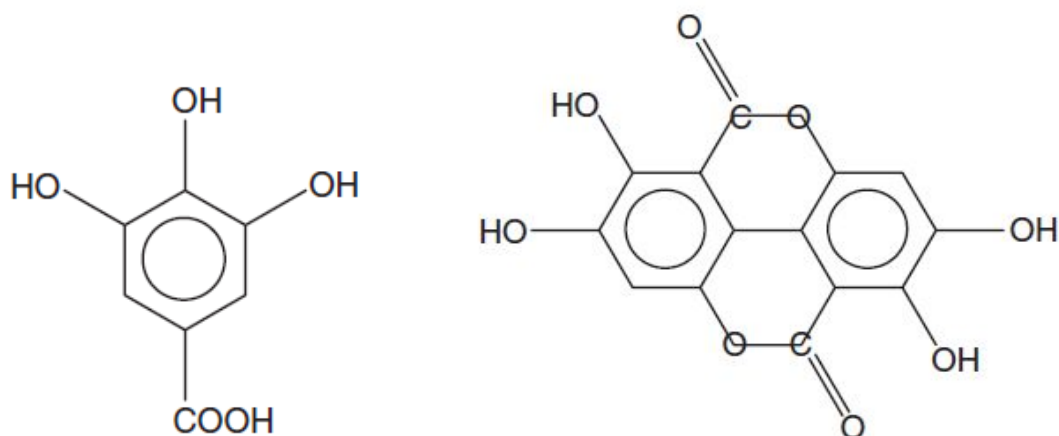
Hidrolizirajoči tanini so zmesi preprostih fenolov, kot so galna, digalna, elagna kislina (slika 2) in sladkornih estrov, največkrat glukoze. Sladkorni estri so najpogostejše sestavljeni iz glukoze in kombinacij galne in heksahidroksidifenske kisline, pri bolj kompleksnih strukturah pa nastopa elagna kislina (Pizzi, 2008).

Hidrolizirajoči tanini so zaradi polifunkcionalnosti zmožni vezave veliko različnih skupin. Posledično lahko dosegajo visoko kompleksnost, velike in heterogene molekule. Glukoza je lahko zaestrena le z eno ali zaporedoma z več galnimi kislinami.



Slika 2: Strukturna formula oligomerne enote preprostega elagotanina (Pizzi, 2008).

Poimenovanje izhaja iz njihove dovzetnosti k razpadu (hidrolizi) ob prisotnosti vode. Molekule so povezane z estrskimi vezmi, ki so podvržene hidrolizi. Hidroliza poteka ob prisotnosti vode, pospešimo jo s kislinami ali encimi hidrolaz (tanaza), ki razcepijo estrske vezi s hidrolizo na osnovne taninske komponente (slika 3) (Bhat Sujata, 2008).

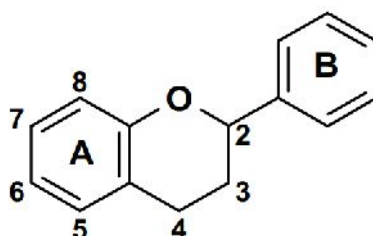


Slika 3: Strukturni formuli galne in elagne kisline, po hidrolizaciji (Pizzi, 2008).

Uspešno se lahko uporabljajo kot nadomestek fenola (celo do 50 %) pri fenol-formaldehidnem lepilu, vendar je njihova širša uporaba zaradi slabih kemijskih in ekonomskih lastnosti zanemarljiva. Omeniti je potrebno predvsem pomanjkanje makromolekularne strukture v njihovem naravnem stanju, nizkega števila fenolnih zamenjav, nizke nukleofilnosti in omejene svetovne proizvodnje. Vse to pogojuje in obenem onemogoča njihovo širšo uporabo v lepilnih mešanicah. Še vedno pa je nepogrešljiva njihova uporaba v usnjarski industriji (Pizzi, 1983, 2008).

2.2.3.2 Kondenzirajoči tanini

Kondenzirajoči tanini so polimerni flavanoidi. Pravilneje jih imenujemo proantocianidini. So glavna skupina naravnih fenolnih produktov, lesnatih in zelnatih rastlin (Bhat Sujata, 2008). V skupni taninski ekstrakciji lesa dosegajo do 90 % delež. Skupaj s svojo visoko reaktivnostjo pa predstavljajo tehnološko najzanimivejše tanine (Pizzi, 1983). Prve sistematične raziskave flavonoidov je izvajal S. Von Kostanecki ob prehodu v dvajseto stoletje in odkril njihovo osnovno strukturo (slika 4) (Markovič, 1998).



Slika 4: Strukturna oblika flavonoidov, Oglikovi atomi med benzenovima se povežejo v piranski obroč, tako dobimo osnovni skelet večine flavonoidov (Hagerman, 2011).

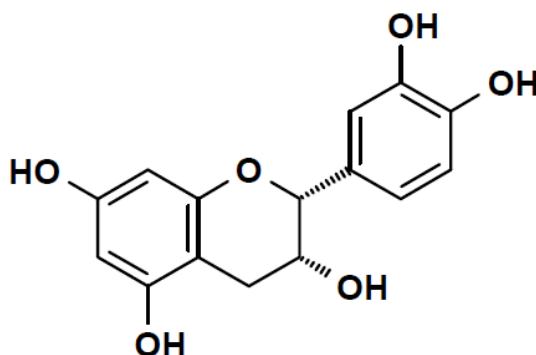
Torelli (2003) takole opisuje splošen potek biogeneze flavonoidov, za katere je značilen prepoznaven flavanov skelet. Ta sestoji iz aromatskega obroča A, aromatskega obroča B in heterocikla s kisikom med njima. Obroč A nastane preko verige iz acetatov aktivirane malonilne kisline. Obroč B in ogljikovi atomi 2,3, in 4 heterocikla pa iz fenilpropanoidnega derivata kumarne kisline. Sinteza osnovnega ogrodja s 15 ogljikovimi

atomi se izvrši domnevno po acetatno – malonatni poti, iz malonil CoA (koencim) in CoA estrov cimetne kisline.

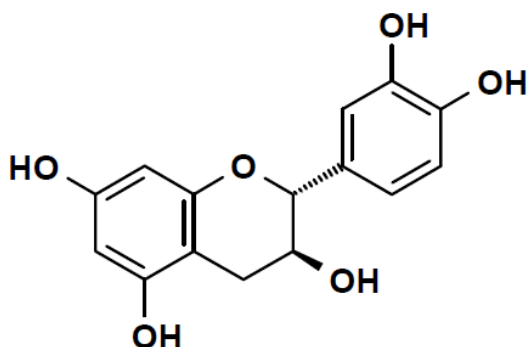
Flavonoidi obsegajo veliko skupino sekundarnih rastlinskih metabolitov. Čeprav zavzemajo le nekaj osnovnih strukturnih oblik, je poznanih več kot 5000 različnih flavanov. Njihova množičnost je posledica različnih hidrolizacijskih oblik (do šest hidroksilnih skupin) različnih substitucij z etrom, metilenom in različnimi mono- ali di-saharidi (Harborne, 1988).

Kondenzirajoči tanini vsebujejo veliko različnih flavonoidnih enot z različnimi stopnjami in oblikami kondenzacije. V sestavi poliflavonoidov izstopajo večje količine flavan-3-olov in flavan-3,4-olov, pred ostalimi flavonoli. Prisotni so tudi nepovezani monoflavonoidi, različni ogljikovi hidrati in sledovi amino- in imino-kislin (Pizzi, 1983).

Najbolje preučevani gradnik kondenzirajočih taninov so flavan-3-oli. Njihov predstavnik je katehin, ki je glede na konformacijsko strukturo lahko (+) katehin (slika 6) ali (-) epikatehin (slika 5) (Hagerman, 2011).

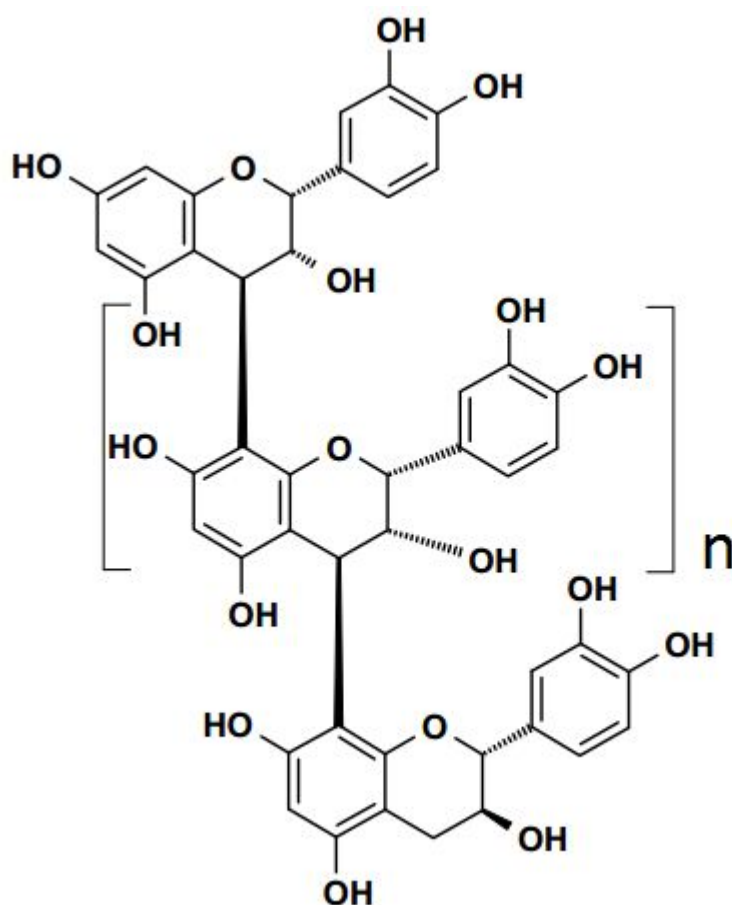


Slika 5: Epikatehin (Hagerman, 2011).



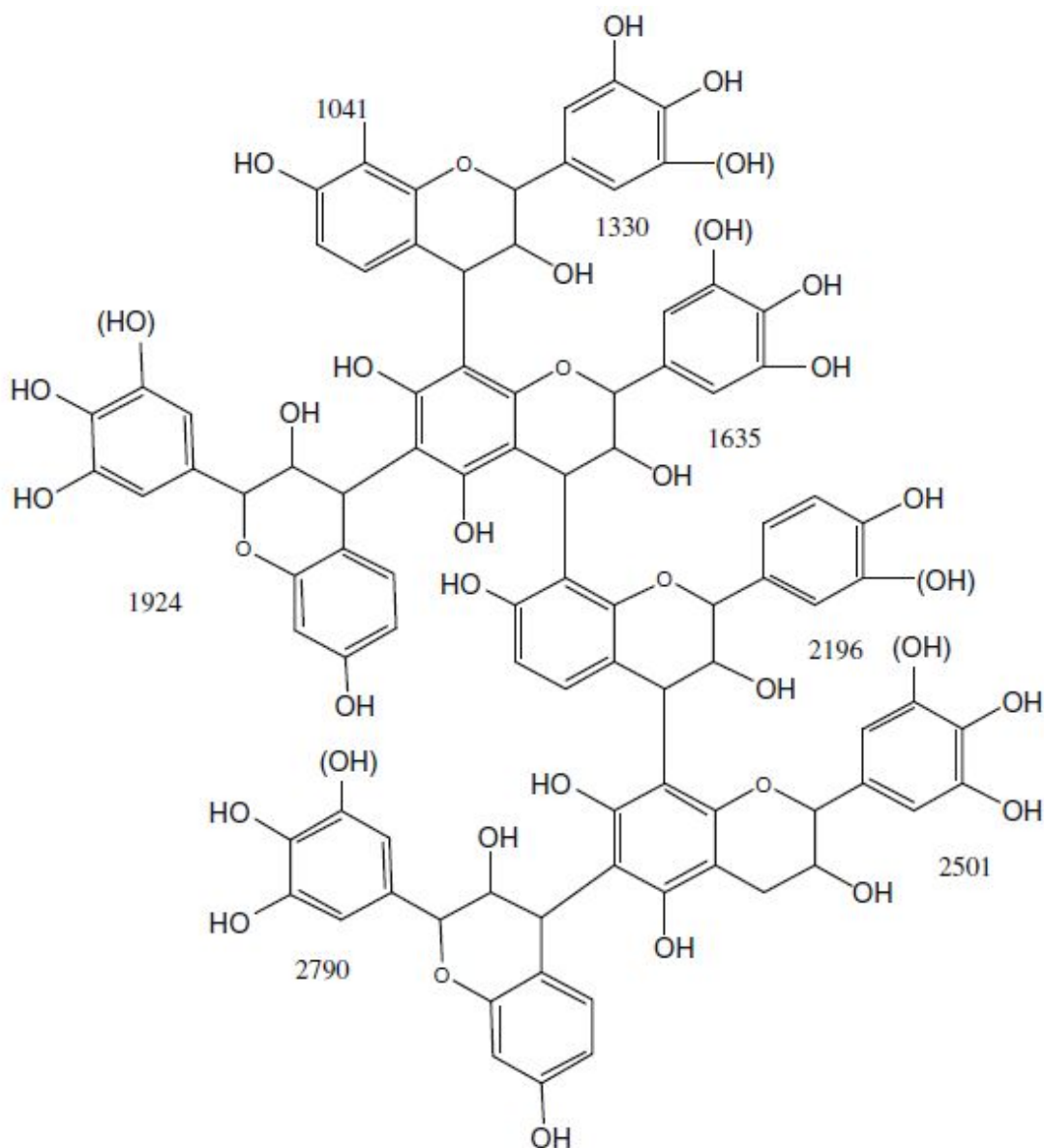
Slika 6: Katehin (Hagerman, 2011).

Biosinteza oligomernih in polimernih taninov (proantocianidov) poteka z združevanjem flavanskih enot. Inicijacija ali začetek rasti polimerizacijske verige, se prične s flavon -4-oli ali flavan -3,4- dioli (podaljševalec verige). Te tvorijo elektrofilno flavanoidno enoto z reakcijskim centrom, 4 ogljikov atom na heterociklu med aromatskima obročema. Odcepitev OH, lahko tudi kakšne druge skupine vezane na četrti ogljikov atom, transformira flavan v močan elektrofilni center, ki na četrtem mestu proizvaja karbokation ali kinonemetidna katerega se veže nukleofilni center. Za nukleofilne centre je zadolžen flava- 3- ol z 6 oz 8 ogljikovim atomom na A obroču. Reakcija poteče s sklopitvijo 4-6 oz 4-8 ogljikovega atoma dveh sosednjih flavanov. Te biflavonoidi se lahko nadaljnjo povezujejo v triflavonoide z elektrofilni v A oz D obroču (slika7) (Bhat Sujata, 2008).



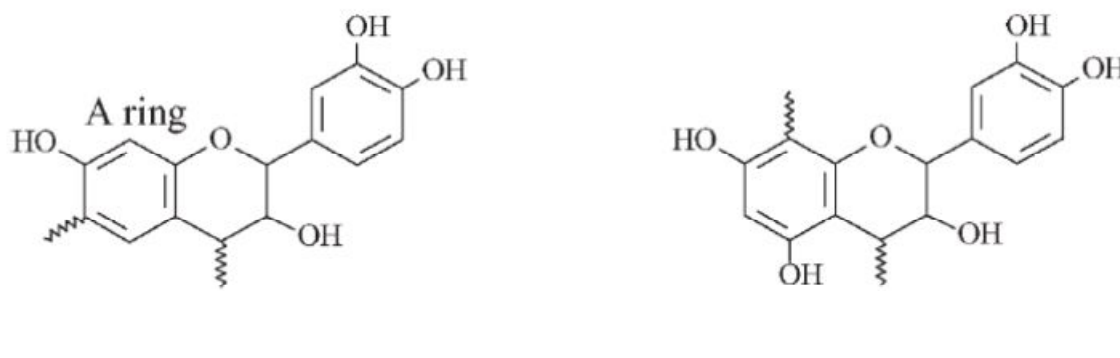
Slika 7: Primer zamrežitve linearnega tanina z označeno osnovno enoto (Hagerman, 2011).

Kot posledica kontinuiranega samo zamreževanja so novonastali polimerni tanini, velikostnega reda vse do 20 monomernih enot, ki so lahko razvejani ali linearni (slika 8) (Pizzi, 1983).

Slika 8: Primer tanina akacije (*Acacia mangium* Willd.) (Hoong, 2010).

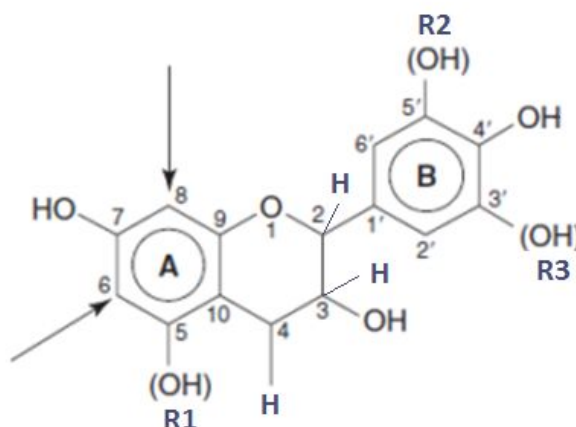
Nekateri tanini so s svojo reaktivnostjo primerna zamenjava dražjim komercialnim lepilom. Poglavitno vlogo pri polimerizacijah igra A obroč flavanov (slika 9 in 10), ki se skozi reaktivna mesta povezuje v polimere. Najpomembnejša sta resorcinolni in floroglucinolni tip tanina (slika 9). Razlikujeta se po številu hidroksilnih skupin, pri čemer velja floroglucinolni tip za reaktivnejšega. Reaktivno mesto na A obroču resorcinolnega tipa pa je nekoliko nižje intenzitete kot pri komercialno uporabnem resorcinolu (Pizzi, 1983).

Medtem ko je resorcinolni tip primeren le za vroča lepljenja, floroglucinolni tip zaradi višje reaktivnosti zamreži že pri sobni temperaturi (Grigsby in Warners, 2004).



Slika 9: Resorcinolni (levo) in floroglucinolni (desno) tip taninov (Grigsby in Warners, 2004).

Gornik in Tišler (1995) potrjujeta, da so lahko koncentracije osnovnih taninskih gradnikov med drevesnimi vrstami zelo različne (preglednica 2). Razlike se pojavljajo predvsem v razporeditvi hidroksilnih skupin na A in B obroču (slika 10), kar odločilno vpliva na reaktivnost in zamreževanje taninskih struktur.



Slika 10: Substitucijska mesta R in s puščico označena reaktivna mesta (prirejeno po Gornik in Tišler, 1995; Pizzi, 1987).

Zaradi heterogenosti in vpliva okolja je tudi znotraj iste drevesne vrste potrebno pričakovati določena nihanja koncentracij taninskih gradnikov. Še posebej so očitna nihanja koncentracij med različnimi drevesnimi vrstami.

Preglednica 2: Relativna količina flavanoidov in njihovih hidroksilnih skupin glede na ekstrahirano drevesno vrsto (prirejeno po Gornik in Tišler, 1995).

EKSTRAHIRANA DREVESNA VRSTA	SUBSTITUENT			RELATIVNA KOLIČINA
	R1	R2	R3	
Akacija (rod <i>Acacia</i>)	H	OH	OH	70 %
	H	OH	H	25 %
	OH	OH	H	5 %
	OH	OH	OH	v sledeh
Bori (rod <i>Pinus</i>)	OH	H	H	večinski delež
	OH	OH	H	manjši delež
Pinusradiata (<i>Pinusradiata</i> D. Don)	OH	OH	H	večinski delež
	OH	H	OH	manjši delež
	OH	OH	H	v sledeh
Hikori orešček (rod <i>Carya</i>)	OH	OH	OH	večinski delež
	OH	OH	H	manjši delež

Zaradi svoje fenolne narave je možna uporaba taninov najpogostejša pri zamreževanju z aldehidi. Formaldehid reagira s tanini, polikondenzacija se izvede preko metilenskih mostičkov. Vendar zaradi svoje velikosti in oblike, taninske molekule izgubijo svojo mobilnost pri sorazmerno nizkih stopnjah kondenzacije s formalinom (F). Prosta reaktivna mesta so preveč oddaljena za nadaljnjo tvorjenje metilenskih mostičkov. Rezultat je nepopolna polikondenzacija, posledica je krhek in šibek lepilni spoj. Sodelovanje B obroča v lepilnih mešanicah je zanemarljivo, oziroma reakcija med formaldehidom ne poteka pri vrednosti pH nižji od 10 (Pizzi, 1983).

Zaradi svoje značilne zgradbe je tanin zelo primeren kot nadomestek fenola in resorcinola v lepilih. Z različnimi deleži tanina se poceni lepilno zmes. Zamenjava 30 % fenola s taninom, za 20 % skrajša čas želiranja (Stefani in sod., 2008). Prav tako je možno zamenjati 30 - 40 % resorcinola v resorcinol-formaldehidnem lepilu (Lee in Lan, 2006) in

kar 50 % celotne mešanice v fenol-resorcinol-formaldehidni smoli (Gornik in Tišler, 1995), medtem ko mehanske lastnosti ostanejo nespremenjene.

Trdi penasti kompoziti na osnovi taninov in z majhnim dodatkom formaldehida, imajo višjo stopnjo negorljivosti kot komercialni fenolni penasti materiali primerljivih gostot (Celzard in sod., 2011). Z nadomeščanjem formaldehida z glicerolom, ki deluje kot mehčalec, se trde pene spremenijo v gibljive in mehke, ki s časom ne spremenijo lastnosti (Li in sod., 2012)

Zaradi zviševanja zahtev po zmanjševanju emisij formaldehida iz lesnih izdelkov se je pričel razvoj lepil brez vsebnosti formaldehida. Kot nadomestek so primerni utrjevalci na osnovi polietilenamina (Li in sod., 2004) in polivinilacetata (Kim 2009), z dobrimi mehanskimi lastnosti in emisijskimi razredi E1.

Zamreževanje taninov pa lahko poteka tudi brez prisotnosti ostalih utrjevalcev. Reakcija se imenuje avtokondenzacija. Reakcija poteče v kislem ali bazičnem okolju z razpadom taninov in odprtjem O1 – C2 vezi flavonoidne enote. Temu sledi kondenzacija reaktivnega centra C2 s prostimi reaktivnimi mesti C6 in C8 sosednjega flavonoida (Pizzi, 1983).

2.3 UTEKOČINJEN LES

Utekočinjanje lesa je eden od obetavnih pristopov za koristno uporabo lignoceluloznih materialov. Produkt je utekočinjen les. Pod pojmom utekočinjanje si lahko predstavljamo trdne lesne ostanke in ostale lesne vire, ki so preoblikovani v tekoče agregatno stanje (Ugovšek in Šernek, 2009).

To pa vsekakor ne predstavlja majhnih deležev, če predpostavimo nizek izkoristek vhodnih surovin v primarni obdelavi lesa.

2.3.1 Načini utekočinjanja lesa

Že med samo pirolizo, segrevanje lesa brez kisika, dobimo približno 20 % tekočih frakcij. Utekočinjanje brez prisotnosti katalizatorjev je možno le pod visokimi temperaturami in pritiski (Budija in sod., 2009), vendar je takšen postopek energetsko potraten in ne ekonomičen. Postopek utekočinjanja so z različnimi ugodnimi tehnikami in dodatki (topila in katalizatorji) uspeli povečati preko 90 % (Tišler, 2002).

Budija in sod. (2009) so navedli pet trenutno znanih postopkov pridobivanja, vsem pa je skupna kemično-termična obdelava, pri kateri nastopi razpad prvotnih polimernih molekul. Poznamo utekočinjanje lesa:

- s fenolom, ki lahko poteka v kislem ali bazičnem okolju, kar je odvisno od narave katalizatorja,
- z uporabo cikličnih karbonatov,
- z ionskimi tekočinami,
- z uporabo dibazičnega estra, ki je prijazen do okolja in
- s polihidričnimi alkoholi.

Glede na njegovo nadaljnjo uporabo izberemo ustrezni postopek.

2.3.2 Utekočinjanje s polihidričnimi alkoholi

Utekočinjanje s polihidričnimi alkoholi velja za najpogostejše opisano metodo. Utekočinjanje poteka pri normalnem tlaku in sorazmerno nizkih temperaturah, z uporabo

organskih topil (1,6 heksandiol, 1,4 butandiol, glicerol in hidroksilnih etrov) in kislinskih katalizatorjev (npr. žveplova, fenolsulfonska, oksalna kislina...). Temperature depolimerizacije in čas reakcije se glede na uporabljene reagente razlikujejo. Običajno reakcija poteka pri temperaturi med 120 in 180 °C s časovnimi intervali med 15 in 180 minutami (Tišler, 2002).

2.3.2.1 Izbira topila in katalizatorja

Velik vpliv na utekočinjanje lesa in kasnejšo uporabo ima predvsem topilo. V želji po čim višjem izkoristku so raziskovalci testirali različna topila. Najbolje se tako obneseta neopentil glikol in trimetilol propan z visokim izkoristkom reakcije. Visok izkoristek dosežemo tudi z propilen glikolom, dipropilen glikolom in glicerolom ob nekoliko daljših časih reakcije. Slabši izkoristki se dosežajo z uporabo etilen in dietilen glikola, ti pa še vedno znašajo nad 98 %. Za utekočinjenje z glicerolom je značilna razmeroma hitra eksotermna rekondenzacija, ki se odraža v hitrem povečevanju gostote vzorcev in temperature v reaktorju. Poleg tega je zaradi penjenja zmesi v reaktorju potrebno dodajati sredstva proti penjenju. Nagnjenost k hitri rekondenzaciji je opazna tudi pri dietilen glikolu (Čuk, 2008).

Ugovšek in sod. (2010) ugotavljajo, da uporaba etilen glikola (EG) kot reagenta namesto glicerola poviša trdnost lepilnega spoja. Višjo trdnost je mogoče zagotoviti tudi z nižjim deležem topila v utekočinjenem lesu.

Poleg reagenta pa ima pomembno vlogo tudi vrsta katalizatorja, ki je ključnega pomena pri razpadu ali degradaciji osnovnih komponent lesa. Žveplova (VI) in p-toluensulfonska kislina omogočata zelo visoke izkoristke, medtem ko so fosforjeva (V), mravljična, klorovodikova in oksalna kislina neprimerne zaradi prenizkega izkoristka utekočinjanja (Čuk, 2008).

Negativni pojav ob uporabi kislinskih katalizatorjev je nevarnost ponovne kondenzacije že razgrajenih komponent lesa. Zaradi rekondenzacije se poveča delež suhega ostanka, posledica je upad izkoristka in reaktivnosti (Tišler, 2002).

Ugovšek in Šernek (2011) menita, da je pri nizkem razmerju topila in utekočinjenega lesa tveganje predčasne rekondenzacije večje. Prav tako je pomembna izbira katalizatorja s ustreznim pH značajem, saj žveplova (VI) kislina lahko sproži predčasno reakcijo rekondenzacije. Koncentracijo oksonijevih ionov je možno zmanjšati z izbiro ustreznega katalizatorja in tako preprečiti nukleofilno substitucijo. Vendar s tem pri nadaljnji uporabi tvegamo zmanjšanje reaktivnosti utekočinjenega lesa, saj je reaktivnost tekočega lesa v kislem okolju večja.

2.3.2.2 Izkoristki in čas utekočinjanja

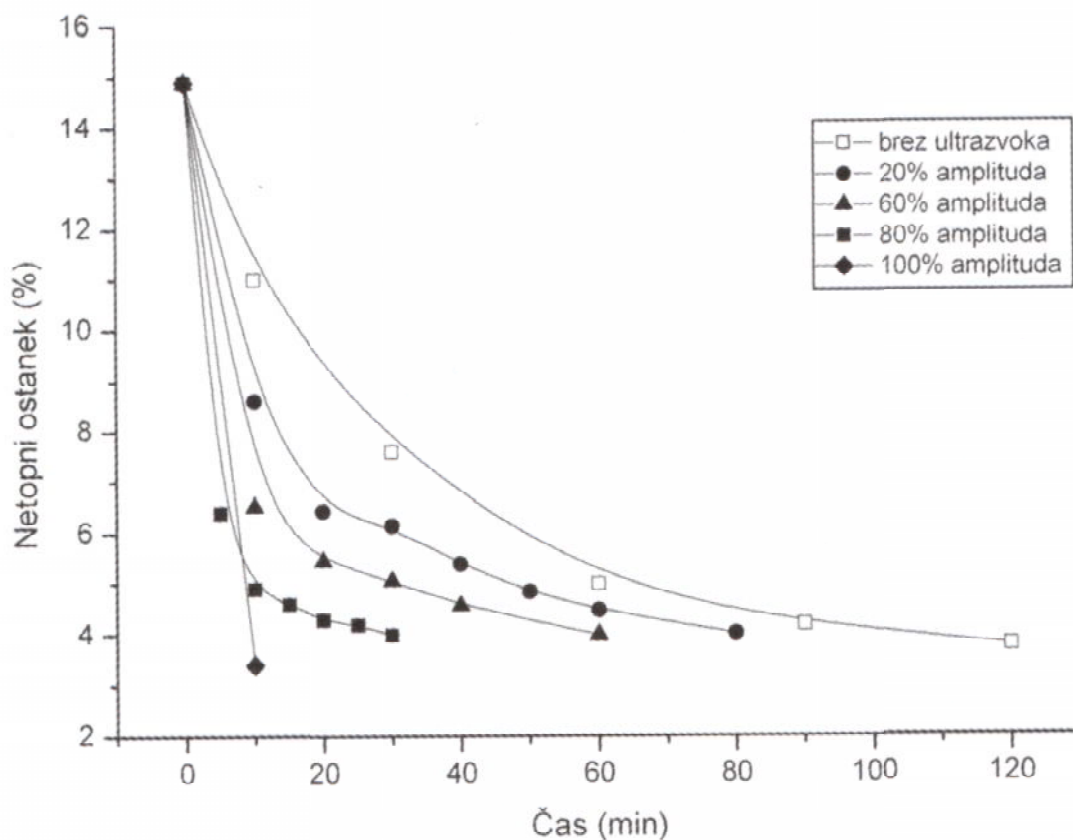
Na hitrost reakcije najbolj vplivajo topilo, katalizator in temperatura. Velik vpliv ima tudi izbira lesa. Izkoristki pri utekočinjanju iglavcev in listavcev so zelo podobni, vendar so za utekočinjanje razvitejših listavcev (hrast) potrebni daljši časi reakcij. Najvišji izkoristek je dosegljiv z uporabo topolovine (Čuk, 2008).

Budija in sod. (2009) so ugotovili, da je utekočinjen les pridobljen iz hitro rastočega lesa črnega topola primeren naravni kopolimer za nadaljnjo uporabo.

Čas reakcije utekočinjenja je odvisen predvsem od intenzitete mešanja in načina dodajanja lesa v reakcijsko zmes, medtem ko razmerje med lesom in topilom nima bistvenega vpliva na izkoristek utekočinjanja (Čuk, 2008).

Čas utekočinjanja je možno pospešiti z uporabo ultrazvoka (slika 11). Poleg običajnih elementov reaktorja dodamo še sonotrodo. S povečevanjem amplitude ultrazvoka je možno bistveno skrajšati čas utekočinjanja in dosežati nižje stopnje netopnih ostankov (Čuk in sod., 2012).

Ultrazvok lahko nadomesti klasično gretje, predvsem pri hitrih laboratorijskih eksperimentih. Prednosti so v hitrem utekočinjanju razvitejših listavcev (Kržan in Kunaver, 2005).



Slika 11: Spreminjanje deleža netopnega ostanka lesa s časom reakcije pri različnih amplitudah ultrazvoka (Čuk in sod., 2012).

2.3.3 Barva utekočinjenega lesa

Barva utekočinjenega lesa je po naravi temno rjava oziroma skoraj črna in omejuje njegovo širšo uporabo. Z beljenjem z vodikovim peroksidom je možna sprememba barve v oranžno in svetlo rumeno, brez bistvenih sprememb karakteristik utekočinjenega lesa. Sprememba barve v preostale odtenke pa je nato izvedljiva z uporabo barvil. S tem se poveča možnost uporabe utekočinjenega lesa (Yona in sod., 2012).

2.3.4 Uporaba utekočinjenega lesa v komercialnih lepilih

Glede na reakcijske potrebe utekočinjenega lesa in interakcije zahteve izberemo ustrezen postopek pridobivanja utekočinjenega lesa. Največkrat nastopa v zmesih kot kopolimer znanih komercialnih lepil. V zadnjem času pa so pogoste raziskave utekočinjenega lesa, kot poglobitnega reagenta.

2.3.4.1 Zamreževanje s formaldehidnimi lepili

Poznane so fenolne smole utekočinjenega lesa, narejenega po fenolnem principu. Glede na medij lahko pri utekočinjanju s fenolni pridobimo novolak smole (kisle), ali rezolne smole (bazične). Bolje se obnesejo novolak smole saj po reakciji s formaldehidom ni prostega nezreagiranega fenola. Lastnosti utekočinjenega lesa fenol-formaldehidnih smol so primerljive oz. boljše od komercialnih fenol-formaldehidnih smol. Medtem ko v rezol smolah ostane veliko nezreagiranega fenola. Lastnosti rezol smol je močno odvisna od razmerja fenola in vodne raztopine NaOH (Tišler, 2002).

Utekočinjen les narejen po postopku polihidričnih alkoholov, je možno uspešno mešati s fenol formaldehidom. Koncentracija do 25 % deleža utekočinjenega lesa v fenolni lepilni mešanici, ne pripomore k bistvenim trdnostnim spremembam lepilnega spoja. Daljši časi stiskanja omogočajo zamenjavo 75 % fenol-formaldehidnega lepila in še vedno zadostijo zahtevam trdnostnega razreda C1 (Ugovšek in sod., 2010).

Pri izdelavi ivernih plošč, lepljenih z melamin-formaldehidnim lepilom, je možno uporabiti 30 % tekočega lesa. V raziskavi Čuk in sod., (2012) je bilo razmerje med količino lesa in količino etilenglikola 1:3. Mehanske lastnosti so bile enake ali boljše od kontrolnega vzorca. Ob povečevanju koncentracije tekočega lesa se je povečal debelinski nabrek in upadla je čvrstost površine.

Pri testiranju uporabe urea-formaldehidnega lepila z dodatkom utekočinjenega lesa za iverne plošče so ugotovili, da se pri 10 % dodatka mehanske lastnosti bistveno ne spremenijo. Že z 20 % dodatkom se bistveno poslabšajo mehanske lastnosti, predvsem

debelinski nabrek in razslojna trdnost. Povečevanje koncentracije tekočega lesa pozitivno vpliva na znižanje vsebnosti prostega formaldehida (Potisek Križ, 2009).

25 % dodatek tekočega lesa v melanin-urea-formaldehidno lepilo, povzroči upad trdnostnih lastnosti vendar zadostuje standardnim vrednostim razreda C1. Upada trdnosti, značilnega za utekočinjeni les, ni zaznati (Šernek in sod., 2011).

2.3.4.2 Zamreževanje z ostalimi utrjevalci

Kombinacije poliuretana in utekočinjenega lesa lahko uporabljamo pri izdelavi poliuretanskih pen. Z 15 % dodatkom utekočinjenega lesa je možno ustvariti ploščne kompozite z zadostno tlačno trdnostjo. Kompoziti se morajo obvezno kondicionirati, saj se trdnost s časom povečuje (Hudnik, 2010).

S kombinacijo epoksi spojin in utekočinjenega lesa pridobimo nove smole, z dobrimi mehanskimi in adhezivnimi lastnostmi (Kobayashi in sod. 2000).

2.3.4.3 Zamreževanje utekočinjenega lesa kot samostojna oz. večinska komponenta

Številni poizkusi utekočinjenega lesa temeljijo na utekočinjanju črnega topola (*Populus nigra L.*), ki se je izkazala za ustrezno (Budija, 2009). Ugovšek in sod., (2010) so razvijali novo lepilo na osnovi utekočinjenega lesa, brez dodanih utrjevalcev. Izdelali so lepilo na osnovi utekočinjenega lesa z različnimi reagenti. Etilen glikol se je izkazal za primernejšega saj je lepilna vez obstojnejša na staranje kot lepilna vez z glicerolom. Dodatno izboljšanje lepilne mešanice je možno z zmanjševanjem razmerja med utekočinjenim lesom in topilom. Najboljše rezultate so dobili z razmerjem 1:1.

Poglavitni problem pri lepljenju z lepili na osnovi utekočinjenega lesa je slaba odpornost lepilnega spoja na vodo (upad adhezije) in degradacija površinskega lesnega tkiva med stiskanjem in utrjevanjem (Ugovšek in sod. 2010). Vzrok za degradacijo površine je v visoki kislosti lepila in dosega celo negativno vrednost pH, ki je definiran kot negativni desetiški logaritem aktivnosti H^+ ionov v raztopini. Kislost je najverjetneje posledica

dodatka kislinskega katalizatorja žveplene kisline in neznamenit delež vode, ki je posledica odparevanja topila, ki poteka nad vreliščem vode. Vrednost pH ima bistven vpliv na reaktivnost utekočinjenega lesa, na njegovo utrjevanje in trajnost. Z dodajanjem baz je možno zvišati pH, vendar takšno lepilo ne dosega trdnostnih lastnosti kisllega utekočinjenega lesa. Prav tako se zniža njegova trajnost in poveča se čas potreben za utrditev lepilne mešanice (Ugovšek in Šernek, 2011).

Tudi z lepljenjem v polju visoke frekvence ne vplivamo na izboljšanje trdnostnih oz. trajnostnih lastnosti lepila iz utekočinjenega lesa (Šernek in sod., 2011).

Uporaba utekočinjenega lesa kot samostojnega reagenta je možna tudi pri izdelavi površinskih premazov. Mehanski testi so pokazali velik vpliv temperature in časa utrjevanja na lastnosti površin. Kot optimalno se je izkazalo 30 minutno utrjevanje pri 140 °C. Daljši časi pri višjih temperaturah povzročijo cepljenje vezi in depolimerizacijo (Ugovšek in sod., 2012).

2.3.4.4 Zamreževanje utekočinjenega lesa in kondenzirajočega tanina

Po zadnjih ugotovitvah Ugovška in sod. (2010), se lastnosti utekočinjenega lesa in 15 % dodatka kondenzirajočega tanina bistveno ne razlikuje od lepila iz samega utekočinjenega lesa. Opazno je časovno upadanje trdnosti lepilnega spoja. Vzrok neaktivnega sodelovanja tanina je verjetno visoka viskoznost takšnega lepila in posledično slabša penetracija in sidranje v les. Vzrok je verjetno tudi v slabi topnosti tanina v tekočem lesu, ker ima utekočinjen les zelo nizko pH vrednost.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Les

- Kot surovino za utekočinjen les (UL) smo uporabili žagovino topolovine (*Populus spp.*), ki smo jo predhodno osušili pri 103 °C, do konstantne mase absolutno suhega lesa. Topol velja za lažjo domačo difuzno drevesno vrsto. Povprečna gostota absolutnega suhega lesa znaša 410 kg/m³. Zaradi nizke gostote in homogene strukture je dimenzijsko stabilen.

Preglednica 3: Kemična sestava topolovine (*Populus spp.*) (Wagenfuhr, 1996).

Komponenta	Količina (%)
Lignin	13,0 – 24,5
Celuloza	31,0 – 60,0
Pentoze	15,0 – 23,0
Mineralne snovi	0,3 – 0,8
pH vrednost	Približno 5,8

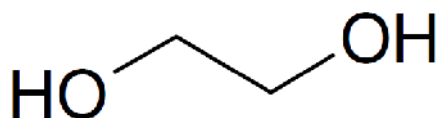
- Pri izdelavi preizkušancev smo uporabili pred pripravljene bukove lamele. Bukev (*Fagus sylvatica L.*) spada med difuzne listavce brez obarvane jedrovine. Je trd in gost les z povprečno gostoto 680 kg/m³ in močnim dimenzijskim delovanjem. Mehansko je les zelo žilav, malo elastičen in zelo trden, po parjenju pa se dobro upogiba. Strižna trdnost vzporedno s potekom aksialnih elementov znaša med 8 do 10 N/mm. Toplotna prevodnost pravokotno na potek aksialnih elementov za zračno suh les pri gostoti 720 kg/m³ znaša 0,157 W/mK. Les je naravno rahlo kiselkast z 5,1 - 5,4 pH (preglednica 4) (Čufar, 2006).

Preglednica 4: Kemična sestava bukovine (*Fagus sylvatica* L.) (Wagenfuhr, 1996).

Komponenta	Količina (%)
Lignin	11,70 – 22,7
Celuloza	33,7 – 46,6
Pentoze	17,8 – 25,5
Mineralne snovi	0,3 – 1,2
pH vrednost	5,1 – 5,4

3.1.2 Reagenti

Etilen glikol EG ($C_2H_6O_2$), je organska molekula (slika 12) proizvedena iz etena. Je brezbarvna, gosta strupena tekočina brez vonja in sladkega okusa. Vrelišče ima pri 197,60 °C, gostota znaša 1,1135 g/cm³ in se v poljubnem razmerju meša z vodo. Poglavitno uporabo etilen glikola predstavlja dodatek proti zmrzovanju hladilnih tekočin (antifriz). Uporablja se tudi kot topilo, kot mehčalec v industriji plastičnih mas, pri proizvodnji razstreliv in poliestrskih vlaken in kot surovina za pridobivanje etrov in estrov (Sevas Educational Society, 2015).

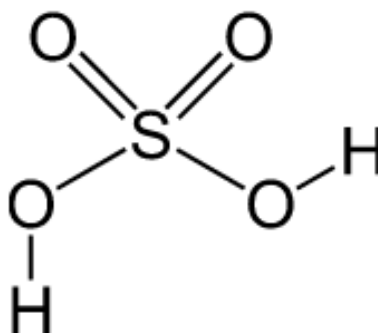


Slika 12: Strukturna formula etilen glikola.

3.1.3 Katalizator

Žveplova (VI) kislina (H_2SO_4), je zelo močna kislina in sodi med najpomembnejše kemijske surovine (slika 13). Je brezbarvna viskozna tekočina, ki se meša z vodo v vseh koncentracijah, pri čemer nastopi eksotermna reakcija. Zato se redčenje vedno izvaja z dodajanjem kisline v vodo in ne obratno. Gostota znaša 1,84 g/cm³, tališče ima pri 10 °C, vrelišče pa pri 337 °C. Pri stiku z lesom, tekstilom, papirjem, ogljikovodiki, kislina hitro odvzame vodo, posledica je pooglenitev. Zaradi svoje jakosti je v industriji močno razširjena in se uporablja za izdelavo: umetnih mas, pralnih sredstev, eksplozivov...

Uporablja se tudi kot elektrolit, sredstvo za rafiniranje mineralnih olj in obdelavo odpadnih voda (Prevor, 2015).



Slika 13: Strukturna formula žveplene (VI) kisline.

3.1.4 Dodatki v lepilni mešanici

3.1.4.1 Tanin

Uporabili smo smrekov (*Picea abies* L.) kondenzirajoči tanin (T), proizvajalca Tanin Sevnica.

3.1.4.2 Formalin

Izhodna surovina za sintezo formalina je naravni plin metan. Z oksidacijo iz metana pridobimo metanol in nato formaldehid. Formalin pa je vodna raztopina formaldehida.



Slika 14: Reakcija oksidacije metanola do formaldehida (Resnik, 1997).

Uporabljali smo 37 % ($\pm$ 0,5 %) formalin (F) proizvajalca NAFTA-PETROCHEM d.o.o., ki na domači internetni strani navaja lastnosti in tehnične specifikacije.

Formaldehid ali metanal (CH_2O) je organska kemijska spojina in najenostavnejši aldehyd, saj vsebuje -C=O karbonilno skupino. Formaldehid je brezbarven plin ostrega vonja z

vreliščem pri $-19,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Je zelo dobro topen v vodi, saj je pri $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ vodo možno nasičiti do te mere, da je masni delež plina večji od vode. Vsebuje tudi majhne količine stabilizatorja, običajno metanola (do 8,5 %), ki zavira oksidacijo in polimerizacijo in podaljšuje skladiščno dobo (preglednica 5).

Preglednica 5: Specifikacije formalina (Nafta-Petrochem, 2012).

Molekulska formula	CH_2O
Molekulska masa	30,03 g/mol
Videz	Brezbarven plin
Gostota	1 kg/m^3 , plin
Tališče	$-117\text{ }^{\circ}\text{C}$
Vrelišče	$-19,3\text{ }^{\circ}\text{C}$
Topnost (voda)	$> 100\text{ g/100 ml}$ ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Formaldehid se pretežno uporablja kot surovina za sintezo urea - , melamin – in fenol – formaldehidnih smol, ki se pretežno uporabljajo v lesni industriji, proizvodnji papirja in proizvodnji izolacijskih materialov. Nadalje se F uporablja za sintezo polifunkcionalnih alkoholov za industrijo barv in lakov. V manjših količinah pa tudi kot dezinfekcijsko in biocidno sredstvo ali kot sredstvo za balzamiranje in konzerviranje tkiv (Nafta - Petrochem, 2012).

3.2 METODE DELA

3.2.1 Izdelava utekočinjenega lesa

Uporabili smo preizkušen postopek utekočinjanja lesa z EG, povzet po Ugovšek in sod., (2010). Topilo EG se dobro obnese zaradi nizkega vrelišča, ki znaša 197,3 °C. V reaktor smo odtehtali 661,63g reagenta EG, dodal 3 % žvepleno kislino (19,85g) kot katalizator in 219,30g suhe zmlete topolovine (razmerje topol:topilo = 1:3).

Reaktor smo nato postavili na oljno kopel pri 180 °C za 120 min. Ker je bila zmes na začetku zelo gosta, smo nekoliko počakali z dokončno sestavo reaktorja in ročno mešali prvih 25 min. Ko se je viskoznost zmesi zmanjšala, smo dokončno sestavili reaktor in nadaljevali postopek utekočinjanja. S sestavo reaktorja smo vse novonastale hlape tekom reakcije prestregli in utekočinili. Dobljeno zmes smo nato filtrirali (pri izračunih smo upoštevali 3 % vlažnost filterskega papirja). Zaradi lažje filtracije smo dodali dioksan, ki kot redčilo razredči zmes in omogoči njeno lažjo filtracijo. Na filter papirju ostanejo višje molekularni ostanki, ki se ne uspejo utekočiniti. Filtrirne papirje z netopnim ostankom smo posušili in na podlagi mas izračunali delež utekočinjenega lesa (DUL) po enačbi (1).

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

DUL ...delež utekočinjenega lesa (%)

W_1 ... masa filtrirnega papirja z oborino (g)

W_2 ... masa filtrirnega papirja (g)

W_3 ... masa dodanega lesa (g)

Precejeni zmesi smo z rotavapiranjem s podtlakom pri 55° C odstranil ves dodani dioksan in vodo. Nato smo nadaljevali z odstranjevanjem EG pri 120° C in 8 mbar podtlaka, vse do zelene teže oz. do zelenega razmerja 1:1 (EG:UL).

UL smo zaradi večjih količin in časovnega razmika med eksperimenti izdelovali dvakrat. Izkoristek toplotno kemične reakcije je bil visok. V obeh primerih je znašal DUL 97 %. Izgube so posledica nepopolne reakcije utekočinjenja višjih kristalnih molekul in začetnih

izgub pred dokončno sestavo reaktorja. Višje neraztopljene kristalne molekule smo izločili med filtriranjem.

Po pregledu rezultatov smo se odločili za ponovna testiranja. Ob izdelavi druge šarže tekočega lesa, smo zaradi izredno počasnega izhlapevanja EG, postopek predčasno prekinili, čeprav nismo dosegli zahtevanega razmerja med EG in UL. Postopek smo ustavili pri razmerju 1:1.1, tako je imela druga šarža glede na prvo šaržo nekoliko večji delež EG.

3.2.2 Lepilne mešanice in lepljenje

V prvem delu, smo pripravili deset različnih lepilnih mešanic, po podanih masnih razmerjih (preglednica 6). Uporabili smo različne koncentracije UL, F in T. Primerjalno lepilo za kontrolni vzorec je bilo iz 100 % tekočega lesa. Za posamezno lepilno mešanico smo izdelali po 40 vzorcev.

Preglednica 6: Mešalne recepture lepilnih mešanic.

Lepilna mešanica	Delež(%)		
	UL	T	F
1	100	0	0
2	95	5	0
3	90	10	0
4	85	15	0
5	95	0	5
6	90	0	10
7	85	0	15
8	85	10	5
9	80	10	10
10	75	10	15

V drugem delu, smo preizkusili še dodatne lepilne mešanice (preglednica 7). Nova mešalna razmerja smo določili glede na dobljene rezultate prvega dela in želje po višjih trdnostih

lepilne zmesi. Razlikovale so se po višjih koncentracijah F in odsotnosti T, ki se je v prvem delu izkazal za neprimerne.

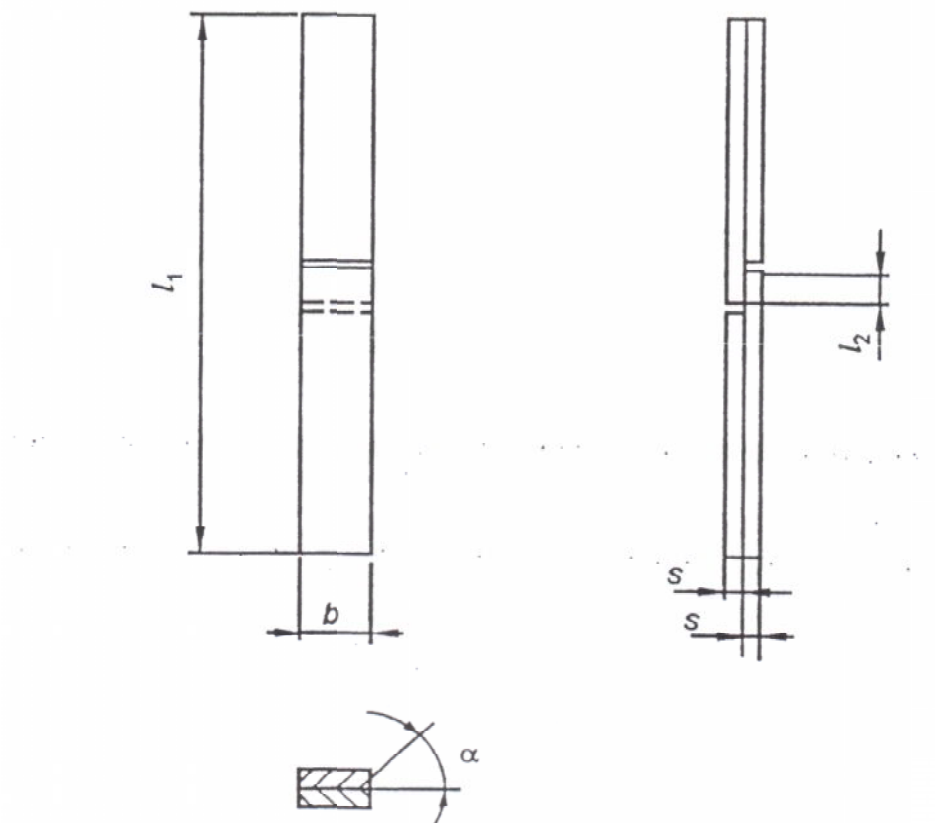
Preglednica 7: Mešalne recepture lepilnih mešanic v drugem delu raziskave.

Lepilna mešanica	Delež (%)	
	UL	F
11	80	20
12	70	30
13	60	40
14	50	50

Uporabili smo bukovne lamele debeline 5 mm, med katerimi smo izločili vse tiste z obarvanji, razpokami, zavito rastjo in ostalimi napakami, ki lahko vplivajo na rezultat raziskave. Skobljanje smo izvedli tik pred lepljenjem. Lepljenje je potekalo v klasični stiskalnici s kontaktnimi ogrevalnimi ploščami, pri temperaturi 180 °C in tlaku 0,6 MPa. Nanosi lepila so znašali 200 g/m², čas stiskanja pa 12 min.

3.2.3 Izdelava lamel in postopek testiranja

Iz bukovih zlepljenih plošč smo po standardu (SIST EN 205:2003) izdelali preizkušance, ki se uporabljajo za ugotavljanje natezno strižne trdnosti lepil za les (slika 15 in preglednica 8).



Slika 15: Skica preizkušanca za ugotavljanje natezno strižne trdnosti lepil za les po standardu (SIST EN 205:2003).

Preglednica 8: Dimenzije preizkušanca po standardu SIST EN 205:2003.

l_1	$150 \pm 5 \text{ mm}$
b	$20,0 \pm 0,2 \text{ mm}$
l_2	$10,0 \pm 0,2 \text{ mm}$
s	$5,0 \pm 0,1 \text{ mm}$
α	$30^\circ - 90^\circ$

Preizkušance smo sedem dni klimatizirali v predpisani standardni klimi s temperaturo 20 ± 2 °C in relativno zračno vlažnostjo 65 ± 5 %.

Nato smo opravili testiranja vzorcev po standardu (SIST EN 12765:2002) za razvrščanje duromernih lepil za les za nekonstruksijsko uporabo. Meritve so bile izvedene na trgalnem stroju Zwick Z005. Preko senzorjev se deformacije in sile zabeležijo v elektronski obliki. Z ugotovljeno strižno silo in izračunano lepilno površino smo vsakemu preizkušancu izračunali strižno trdnost lepilnega spoja po enačbi (2).

$$\tau = \frac{F_{maks.}}{A} = \frac{F_{maks.}}{l \times b} \quad \dots (2)$$

τ ...strižna trdnost (N/mm²)

$F_{maks.}$... maksimalna sila (N)

A ... testirana lepilna površina (mm²)

l ... dolžina lepilne površine (mm)

b ... širina lepilne površine (mm)

Poleg strižne trdnosti smo preizkušancem dodali še oceno loma. Posluževali smo se vizualnega ocenjevanja. Lom lahko poteka po lepilnem sloju ali po lesu. Določali smo deleže loma po lesu na testirani lepilni površini preizkušanca. Skupinam preizkušancem smo nato preračunali povprečne vrednosti.

4 REZULTATI

4.1 STRIŽNA TRDNOST SPOJEV LEPLJENIH Z RAZLIČNIMI MEŠANICMI UL, T IN F

V prvem delu smo testirali lepilne mešanice UL in različnih koncentracij T in F (preglednica 6). V prvem delu raziskave smo izvedli le del standardnega testiranja (preglednica 9) vključno do trajnostnega razred C3. Testiranja za trajnostni razred C4 nismo izvedeli, ker so bili spoji prešibki za tako oster način priprave.

Iz zlepljenih lamel smo izdelali strižne preizkušance. Nato smo jih razdelili v tri skupine in jih po standardu izpostavili predpisanim pogojem (preglednica 9). Po ustrezni pripravi smo preizkušance testirali, ugotovili strižno trdnost spoja ter rezultate primerjali z zahtevami standarda (preglednica 10).

Preglednica 9: Povzetek standarda za uvrščanje nekonstrukcijskih duromernih lepil v trajnostne razrede
SIST EN 12765:2002.

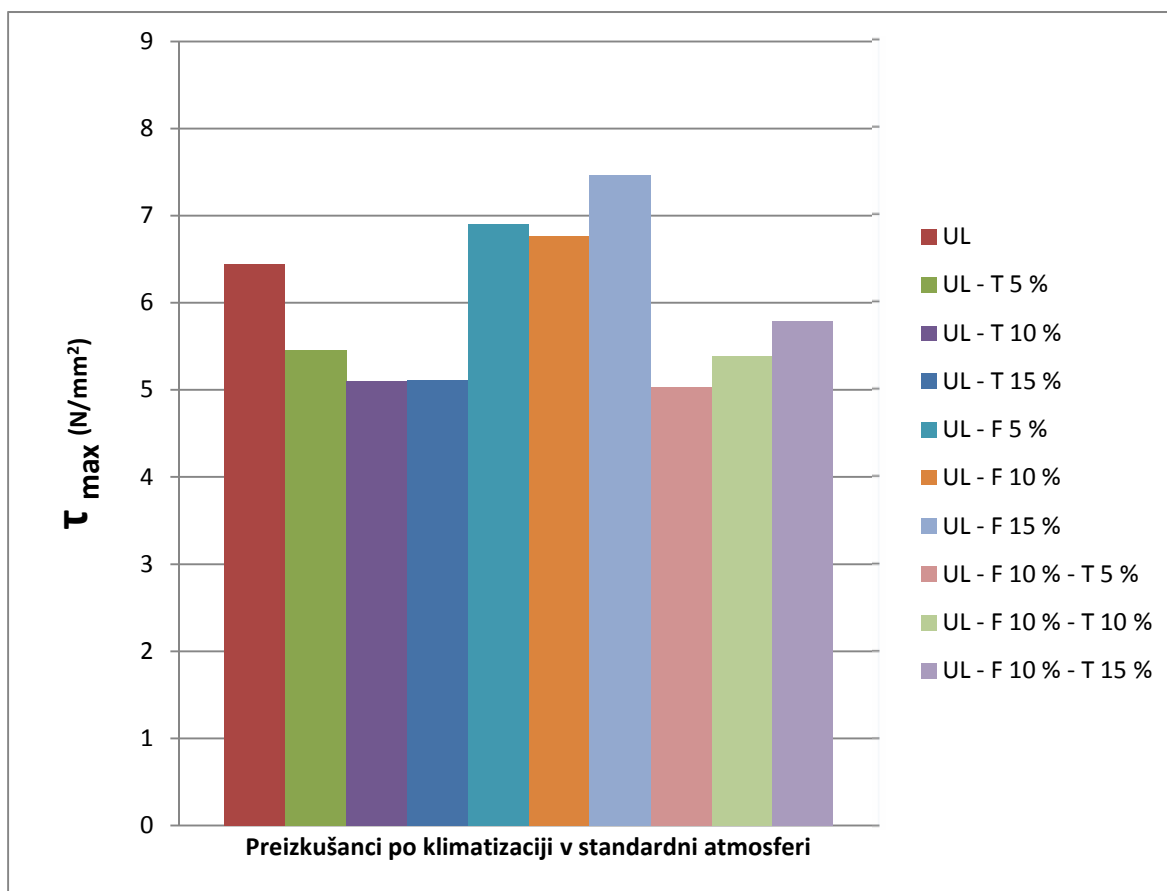
Način priprave		Trajnostni razred in zahtevana strižna trdnost (N/mm ²)			
Zap. št.	Trajanje in pogoji priprave preizkušancev	C1	C2	C3	C4
1	7 dni v standardni atmosferi	≥10	≥10	≥10	≥10
2	7 dni v standardni atmosferi 1 dan v vodi (20 ± 5) °C	-	≥7	≥7	≥7
3	7 dni v standardni atmosferi 3 ure v vodi (67 ± 2) °C 2 ure v vodi (20 ± 5) °C	-	-	≥4	-
4	7 dni v standardni atmosferi 3 ure v vreli vodi 2 ure v vodi (20 ± 5) °C	-	-	-	≥4

Preglednica 10: Maksimalne strižne trdnosti in deleži loma po lesu.

	Kakovost zlepljenih preizkušancev po klimatiziranju		Kakovost zlepljenih preizkušancev po enodnevnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi		Kakovost zlepljenih preizkušancev po tri urnem namakanju v (67 ± 2) °C vodi in dve urnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi	
Sestava lepilne mešanice	$\tau_{maks.}$ (N/mm ²)	Lom po lesu (%)	$\tau_{maks.}$ (N/mm ²)	Lom po lesu (%)	$\tau_{maks.}$ (N/mm ²)	Lom po lesu (%)
UL	6,45	83	0,65	52	0,69	54
UL - T5%	5,46	67	0,00	0	0,00	0
UL - T10%	5,10	50	0,00	0	0,00	0
UL - T15%	5,12	83	0,00	0	0,00	0
UL - F5%	6,90	81	0,66	41	0,53	50
UL - F10%	6,77	90	0,69	75	0,85	65
UL - F15%	7,47	96	0,86	63	1,22	58
UL - F10% - T5%	5,03	63	0,13	25	0,15	17
UL - F10% - T10%	5,39	91	0,00	0	0,00	0
UL - F10% - T15%	5,79	96	0,06	15	0,14	15

4.1.1 Kakovost zlepljenosti preizkušancev po klimatiziranju v standardni atmosferi

Prvo skupino preizkušancev smo testirali takoj po klimatiziranju v standardni atmosferi (preglednica 10 in slika 16). Ugotovili smo, da je lepilna mešanica UL - F dosegla najboljše trdnosti. S povečevanjem koncentracije F v mešanici UL - F lepila je naraščala tudi trdnost. Pri 15 % dodatku F v zmesi UL - F je znašala trdnost 7,47 N/mm² in predstavlja najvišjo izmerjeno vrednost prvega dela testiranja. Sledila je sorazmerno visoka trdnost kontrolnih preizkušancev 6,45 N/mm². Lepilo UL - T - F je doseglo podobne trdnosti kot UL - T. Pri lepilih UL - T, s povečevanjem koncentracij T znižujemo končno trdnosti lepilnega spoja. Pri UL - F - T pa je opazen porast trdnosti s povečevanjem koncentracij T. Deleži loma po lesu so bili visoki vedno vsaj 50 % in vse do 96 %.

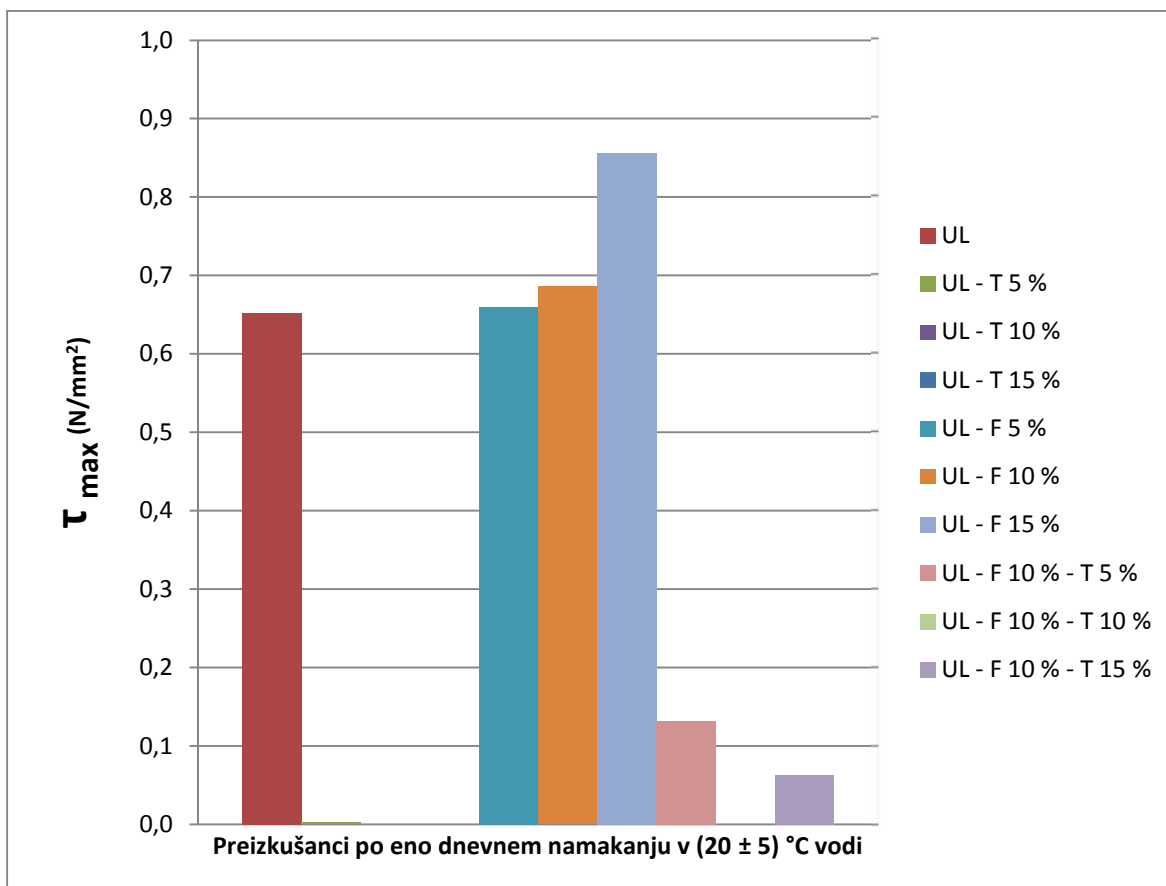


Slika 16: Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev po klimatiziranju v standardni atmosferi.

4.1.2 Kakovost zlepljenih preizkušancev po enodnevnem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi

Drugo tretjino klimatiziranih lamel smo za 24 h potopili v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodo in jih še mokre pred osušitvijo testirali (preglednica 10 in slika 17). Najvišje trdnosti so dosegla lepila UL - F brez dodatka T. Preizkušanci zlepljeni z UL - 15 % F dosežejo $0,86 \text{ N/mm}^2$, kar predstavlja najvišjo izmerjeno vrednost lepilnih mešanic v danih pogojih. Preizkušeni vzorci z nižjimi deleži F dosegaajo nižje trdnosti in so po kakovosti primerljivi s kontrolnimi vzorci iz UL. Vsi preizkušanci lepilne mešanice UL - T so že med postopkom namakanja razpadli. Prav tako tudi preizkušanci lepljeni z lepilno zmesjo UL - 10 % F - 10 % T razpadejo. Pri ostalih testirancih lepljenih z različnimi deleži UL - F - T uspemo izmeriti komaj opazne trdnosti. Deleže loma po lesu, smo objektivno ocenili le tistim vzorcem, ki niso razpadli med namakanjem. Deleže loma so pri preizkušancih UL, UL - F

visoki praviloma nad 50 %. Pri preizkušancih UL - F - T prevladuje lom po lepilnem sloju. Delež loma po lesu je pri UL - F 10 % - T 5 % 25 % pri UL - F 10 % - T 15 % pa le še 15 %.



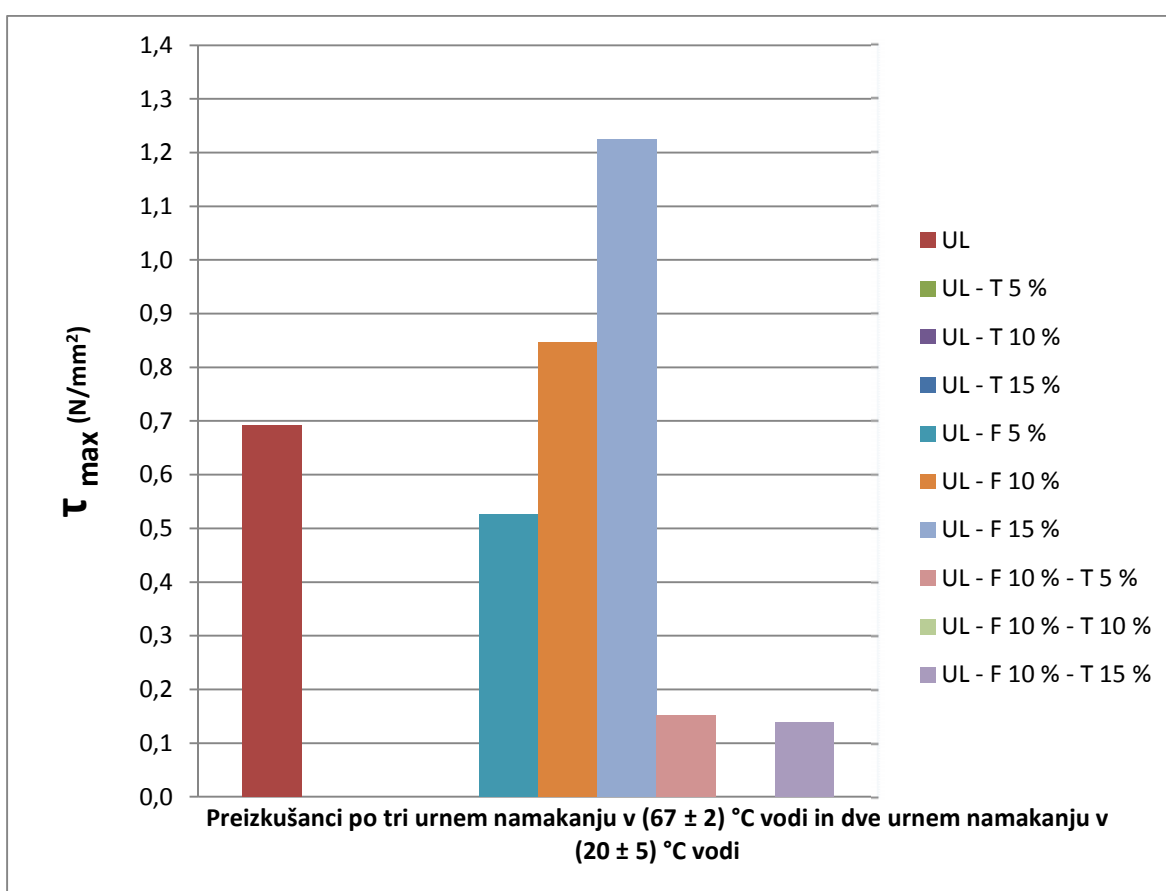
Slika 17: Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev po eno dnevem namakanju v (20 ± 5) °C vodi.

4.1.3 Kakovost zlepljenih preizkušancev po tri urnem namakanju v (67 ± 2) °C vodi in dve urnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi

Preostale vzorce smo podvrgli tri urnemu namakanju v topli vodi (67 ± 2) °C in nato še dve urnemu namakanju v hladni vodi (20 ± 2) °C (preglednica 10 in slika 18). Pridobljeni rezultati so tendenčno podobni tistim kot pri enodnevem namakanju v (20 ± 5) °C vodi. Najbolje se odrežejo testiranci UL - 15 % F, ki dosežejo $1,22 \text{ N/mm}^2$. Preizkušanci lepljeni z nižjimi koncentracijami F v UL - F lepilu dosegajo sorazmerno nižje trdnosti. Kontrolni vzorci dosegajo $0,69 \text{ N/mm}^2$ in so po trdnosti spoja uvrščeni med UL - 5 % F in

UL - 10 % F. vzorci lepljeni z kombinacijami UL - F - T razpadejo oz. dosegajo nizke trdnosti. Prav tako razpadejo vsi vzorci lepljeni z UL - T, ne glede na deleže T v lepilni zmesi.

Delež loma po lesu, se je objektivno ocenjeval le pri vzorcih, ki niso razpadli med namakanjem. Deleži loma po lesu so bili visoki glede na nizke trdnosti lepilnega spoja. Deleži loma so pri preizkušancih UL, UL - F še vedno visoki 50 % ali več. Pri preizkušancih UL - F 10 % - T 5 % pa le 17 % oz 15 % za preizkušance lepljene z UL - F10 % - T15 % pa le še 15 %.



Slika 18: Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev po tri urnem namakanju v $(67 \pm 2) ^\circ\text{C}$ vodi in dve urnem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi.

4.2 STRIŽNA TRDNOST SPOJEV LEPLJENIH Z UL IN POVEČANIMI DELEŽI F

Po pregledu pridobljenih rezultatov smo sklenili testiranja nadaljevati z lepilnimi mešanicami na osnovi UL in višjimi koncentracijami F (preglednica 7). Za potrebe novih lepilnih mešanic smo izvedli novo šaržo UL. Navkljub trudu po doseganju enakih karakteristik UL kot v prvem delu, smo zaradi zamudnega procesa rotavapiranja dosegli nekoliko višji delež topila EG v zmesi. UL, ki smo ga uporabili v drugem delu testiranja je imel razmerje 1:1,1 (UL : EG).

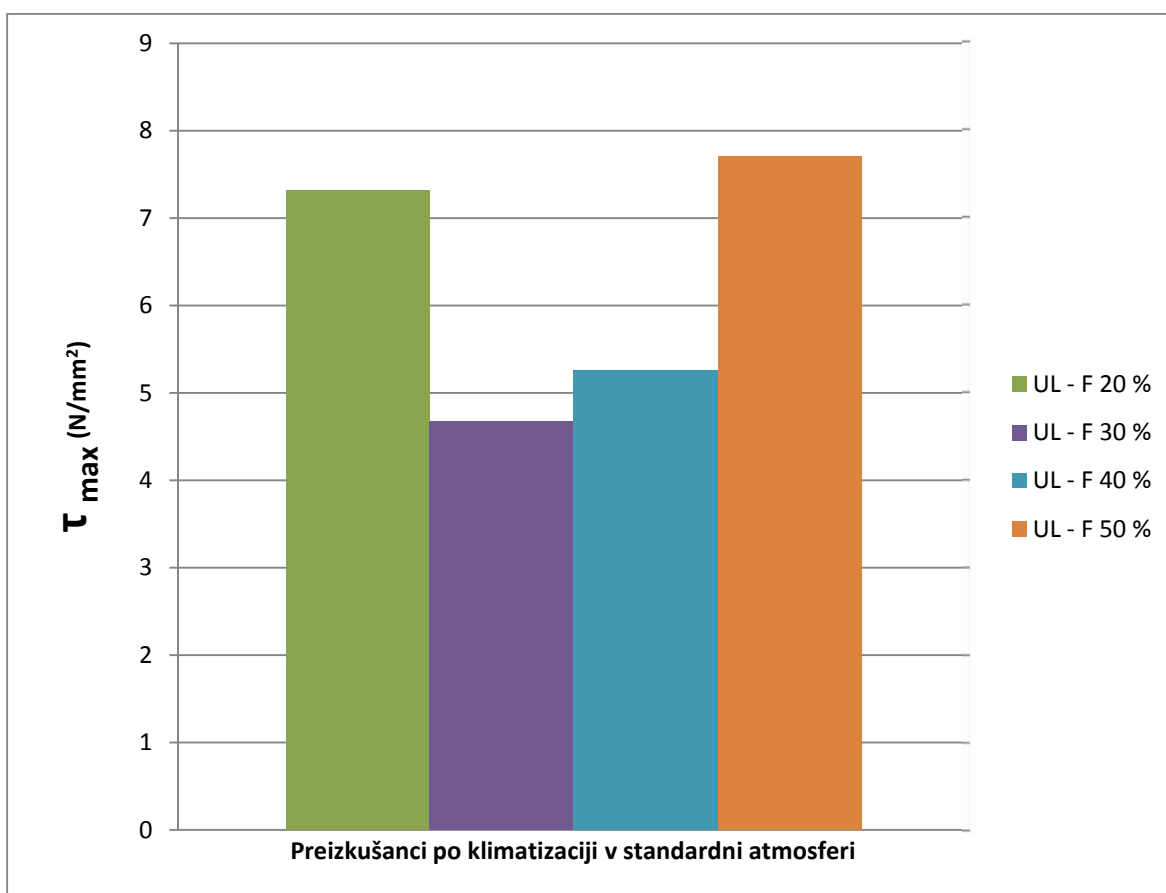
Standardno testiranje smo izvedli v celoti (preglednica 11), vključno s trajnostnim razredom C4 (preglednica 9).

Preglednica 11: Maksimalne strižne napetosti in deleži loma po lesu pri različnih količinah formaldehida.

Sestava lepilne mešanice	Kakovost zlepljenih preizkušancev po klimatiziranju		Kakovost zlepljenih preizkušancev po enodnevnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi		Kakovost zlepljenih preizkušancev po tri urnem namakanju v (67 ± 2) °C vodi in dve urnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi		Kakovost zlepljenih preizkušancev po tri urnem kuhanju in dve urnem namakanju v (20 ± 5) °C vodi	
	$\tau_{\text{maks.}}$ (N/mm ²)	Lom po lesu (%)	$\tau_{\text{maks.}}$ (N/mm ²)	lom po lesu (%)	$\tau_{\text{maks.}}$ (N/mm ²)	Lom po lesu (%)	$\tau_{\text{maks.}}$ (N/mm ²)	Lom po lesu (%)
UL - F20%	7,32	86	0,44	56	0,44	43	0,00	0
UL - F30%	4,67	73	0,06	2	0,00	0	0,00	0
UL - F40%	5,25	60	0,06	2	0,00	0	0,00	0
UL - F50%	7,71	92	1,21	38	1,12	56	0,53	31

4.2.1 Kakovost zlepljenosti preizkušancev s povečanimi deleži F, po klimatiziranju v standardni atmosferi

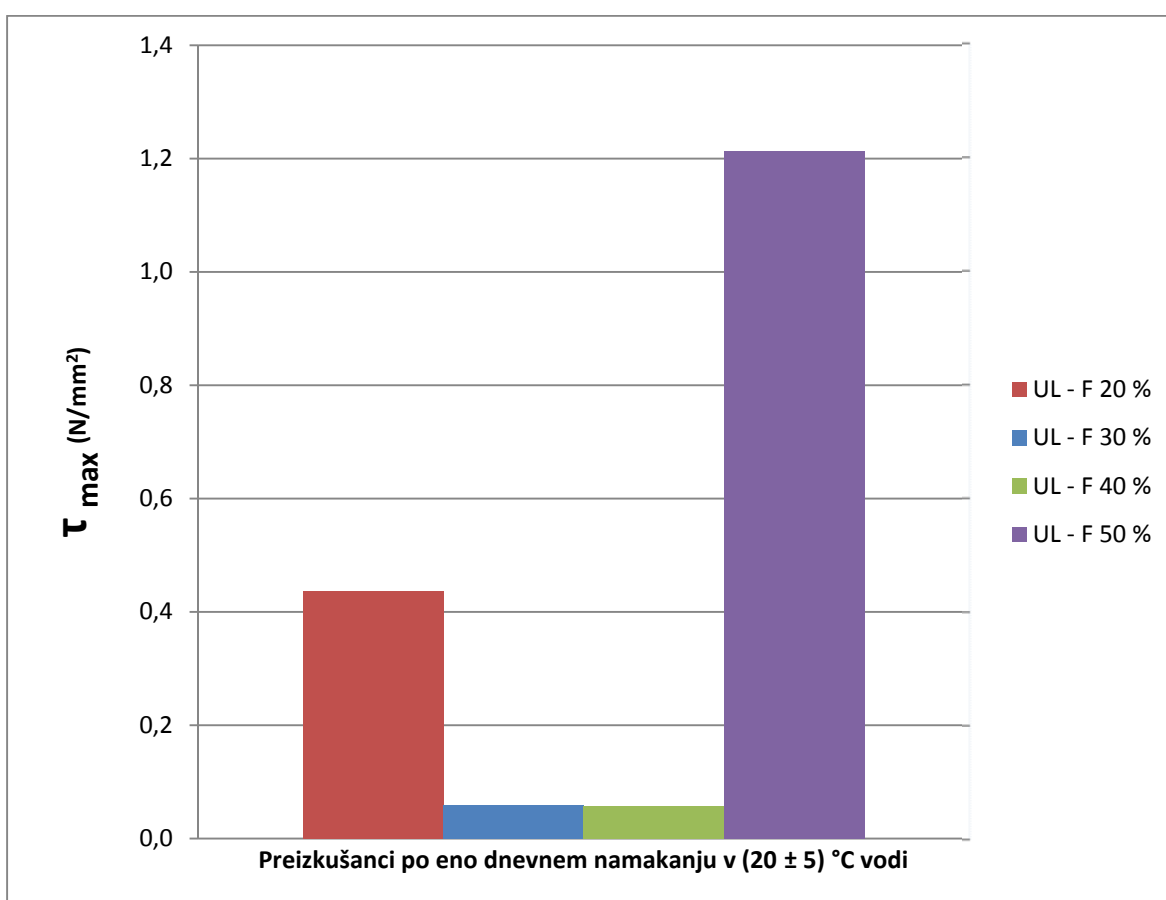
Preizkušanci testirani po klimatiziranju dosegajo najvišje trdnosti in lome po lesu (preglednica 11 in slika 19). Testiranci lepljeni z UL - 50 % F dosegajo $7,71 \text{ N/mm}^2$, nekoliko nižje trdnosti dosega lepilna mešanica UL - 20 % F ($7,32 \text{ N/mm}^2$), medtem ko so odstopanja 30 in 40 % mešanice večja in dosegajo nižje trdnosti. Lom po lesu je pri UL - 50 % F in UL - 20 % F visok (okoli 90 %), pri UL - 40 % F in UL - 30 % F pa nižji v skladu z izmerjenimi trdnostmi.



Slika 19: Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev s povečanimi deleži F, po klimatiziranju v standardni atmosferi.

4.2.2 Kakovost zlepljenih preizkušancev s povečanimi deleži F, po enodnevem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi

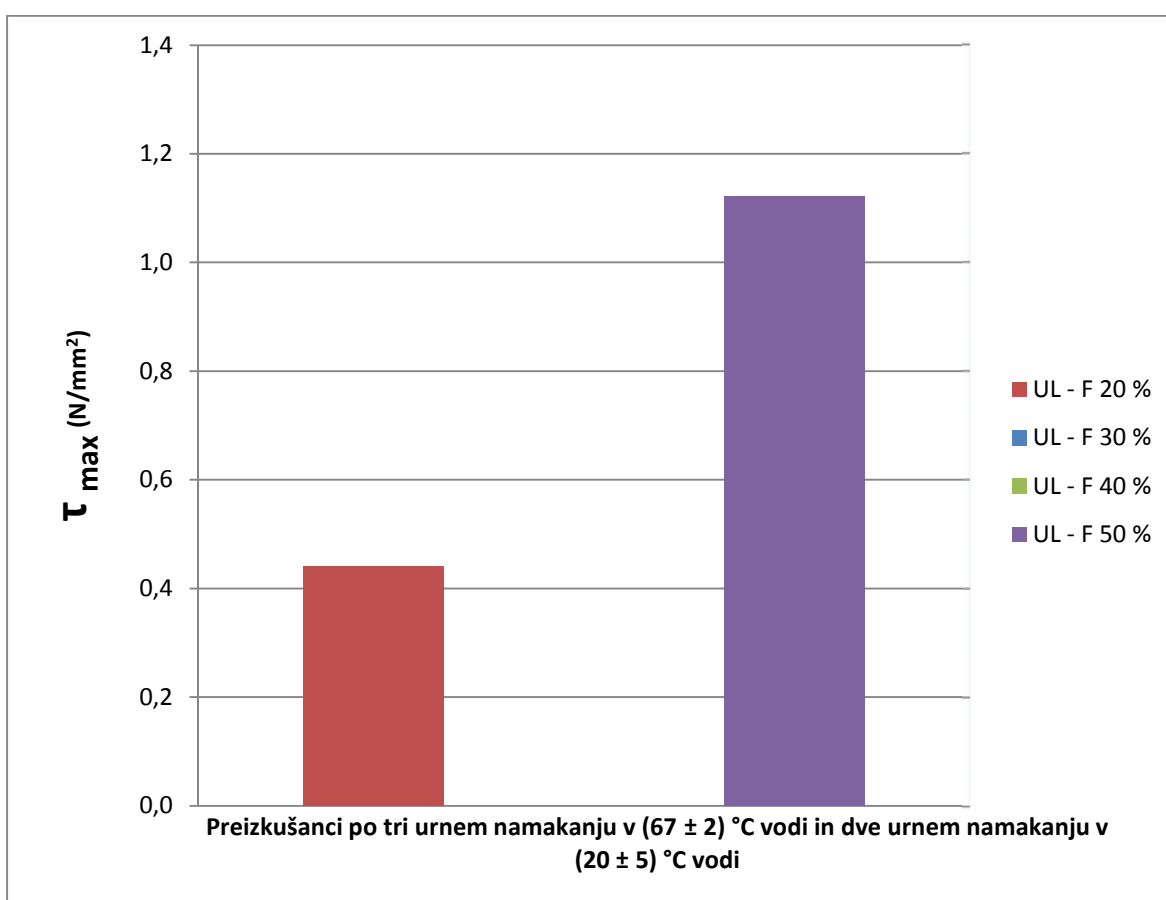
Po namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi, trdnosti preizkušancem močno upadejo (preglednica 11 in slika 20). Najvišje trdnosti dosegajo testiranci lepljeni z UL - 50 % F ($1,21 \text{ N/mm}^2$). Testiranci lepljeni z UL - 20 % F dosežejo $0,44 \text{ N/mm}^2$. Pri ostalih testirancih so izmerjene trdnosti minimalne prav tako so deleži loma po lesu zanemarljivi. Lom po lesu je pri UL - 20 % F 56 %, pri UL - 50 % F pa 38 %.



Slika 20: Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev s povečanimi deleži F, po eno dnevnem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi.

4.2.3 Kakovost zlepljenih preizkušancev s povečanimi deleži F, po tri urnem namakanju v $(67 \pm 2) ^\circ\text{C}$ vodi in dve urnem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi

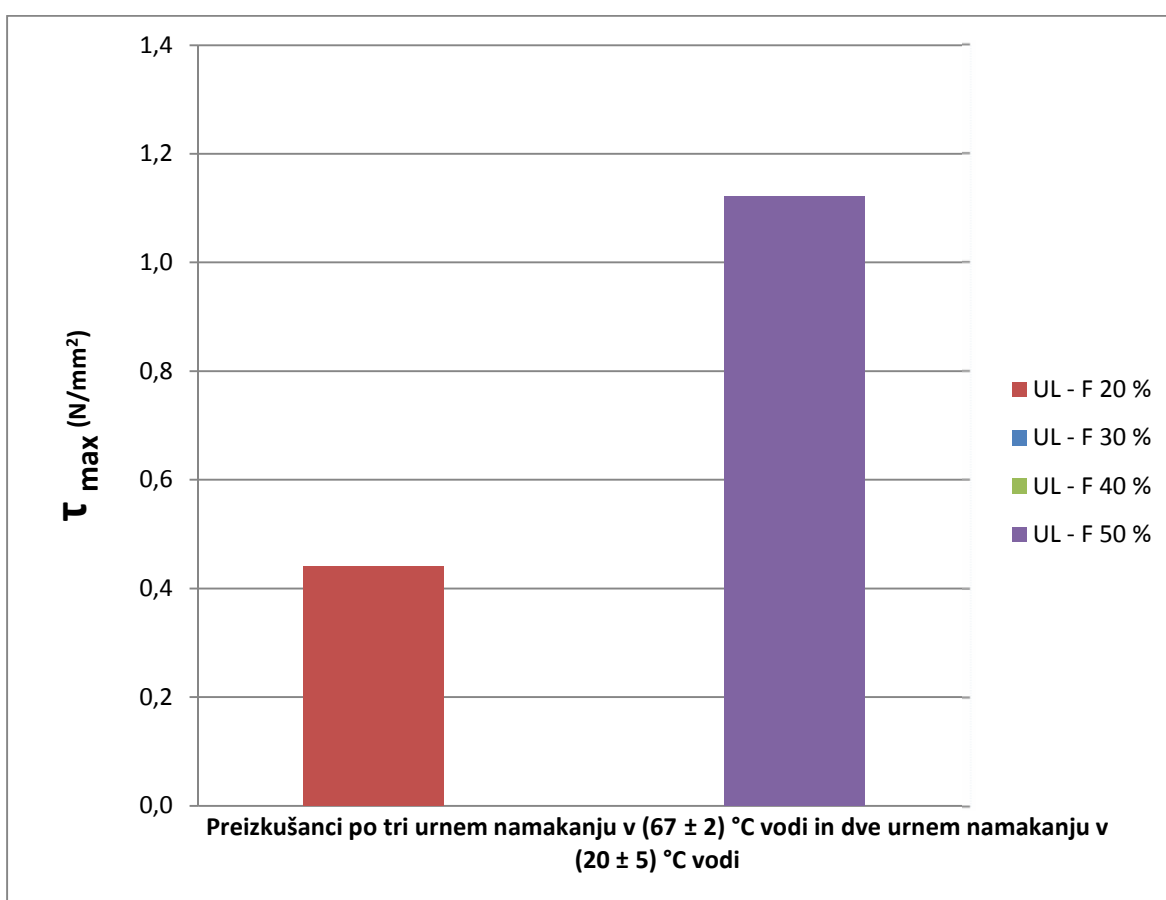
Trdnosti preizkušancev so zelo podobne tistim pri namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi (preglednica 11 in slika 21). Pri testiranci lepljeni z UL - 50 % F uspemo izmeriti $1,12 \text{ N/mm}^2$. Testiranci lepljeni z UL - 20 % F dosežejo $0,44 \text{ N/mm}^2$, enako trdnost kot pri testiranju po namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi. Ostali razpadejo v celoti. Lom po lesu je pri UL - 20 % F 43 %, pri UL - 50 % F pa 56 %.



Slika 21: Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev s povečanimi deleži F, po tri urnem namakanju v $(67 \pm 2) ^\circ\text{C}$ vodi in dve urnem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi.

4.2.4 Kakovost zlepljenih preizkušancev s povečanimi deleži F, po tri urnem kuhanju in dve urnem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi

Postopek priprave pred testiranje trajnostnega razreda C4 je preoster za večino lepilnih mešanic, ki razpadejo že med kuhanjem (preglednica 11 in slika 22). Le preizkušancem lepilne mešanice UL - 50 % F uspemo izmeriti nizko strižno trdnost $0,53 \text{ N/mm}^2$. Lom po lesu je 31 %.



Slika 22: Maksimalne strižne trdnosti preizkušancev s povečanimi deleži F, po tri urnem kuhanju in dve urnem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Po pregledu eksperimentalno dobljenih trdnostnih rezultatov smo ugotovili, da nobena uporabljena lepilna mešanica (preglednica 6 in 7), po standardu (SIST EN 12765:2002) za razvrščanje duromernih lepil za les za nekonstrukcijsko uporabo, ne zadostujejo niti najmanj zahtevnemu trajnostnemu razredu C1, ter da so testirana lepila kot taka neprimerna za nadaljnjo industrijsko ali komercialno uporabo.

5.1.1 Kontrolni vzorci

Kontrolni vzorec je bil iz 100 % UL in služi za ugotavljanje učinkov dodatkov v lepilni zmesi in posledično trdnosti. V razredu C1 dosega približno 65 % zahtevane trdnosti standarda. Po enodnevnem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi (razred C2) ali po tri urnem namakanju v $(67 \pm 2) ^\circ\text{C}$ vodi in dve urnem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi (razred C3) v povprečju dosega skoraj $0,7 \text{ N/mm}^2$. Visok upad trdnosti se verjetno skriva v dovzetnosti UL na vodo. Vendar kontrolni vzorci po trdnosti še vedno prekašajo vse lepilne mešanice, ki vsebujejo T.

5.1.2 Vpliv dodatka tanina

T se v kombinaciji s tekočim lesom izkaže kot neprimeren dodatek. S povečevanjem njegove koncentracije v lepilu, je opazna tendenca padanja trdnosti lepilnega spoja. Tako že z majhnim dodatkom T ne uspemo doseči trdnosti kontrolnega vzorca, ki je bil zlepljen le s UL. Zato sklepamo, da se T večinoma ne veže v lepilni spoj in deluje le kot polnilo, ki aktivno ne sodeluje pri zamreževanju.

Ne le, da se ne veže v lepilni spoj, tudi kot polnilo se slabo obnese. Opazen je trend upadanja trdnostnih lastnosti glede na količino dodanega T. Pri nadaljnjih standardnih testiranjih trajnostnih razredov, s predhodnim namakanjem v vodi razred (C2 in C3), dobimo še nižje trdnosti oz. preizkušanci z dodanim T razpadejo.

Če UL poleg T dodamo še F, dobimo lepilo z boljšimi lastnostmi. Testiranje po klimatiziranju, pokaže tendenco naraščanja trdnosti pri povečevanju količine T in enakem

deležu raztopljenega F v zmesi. Čeprav so trdnosti nižje od kontrolnega vzorca, pa sklepamo, da se F veže s T, saj se trdnost povečuje z zviševanjem koncentracije T.

Pri testiranju po enodnevnem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi oziroma po tri urnem namakanju v $(67 \pm 2) ^\circ\text{C}$ vodi in dve urnem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi smo zabeležili povečanje upada trdnosti glede na količino dodanega T. F dodatno utrdi lepilni spoj in poveča odpornost lepilnega spoja na vodo, vendar prevladuje močan vpliv T in posledično padca trdnosti lepilnega spoja. T glede na sorazmerni delež v lepilu znižuje trdnost utrjenega lepilnega spoja po namakanju. F skupaj s T ali UL tvori nekoliko obstojnejše vezi, ki v vodi ne razpadejo v celoti. To potrjujejo nizke izmerjene trdnosti lepilnega spoja UL - F - T po namakanju.

Med testiranjem preizkušancev po pogojih trajnostnih razredov C2 in C3 nismo opazili večjih razlik med trdnostnimi lastnostmi. Pri testiranju po tri urnem namakanju v $(67 \pm 2) ^\circ\text{C}$ vodi in dve urnem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ so preizkušanci dosegli podobne oz. nekoliko višje vrednosti kot po celodnevnem namakanju v $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ vodi. Z zvišanjem temperature vode se hitrost razpada po kemijskih zakonih pospešuje. Upoštevati pa je potrebno tudi časovno izpostavitve in ne le temperaturo vode.

T je torej neprimeren dodatek v preizkušanih lepilnih mešanicah. T kot polnilo poveča razdaljo med aktivnimi mesti in znižuje končno trdnost. Sočasno pospeši razpad lepilnega spoja ob prisotnosti vode.

Najverjetneje T aktivno ne zamreži s tekočim lesom. Utrjevanje T poteka v rahlo kislem okolju, vendar je zaradi negativne kislosti večinskega deleža UL, ta reakcija onemogočena. UL je namreč izredno kisel, saj je razpad sam po sebi kisel, kot katalizator pa dodajamo še močno žveplovo (VI) kislino. Posledično se T le delno veže in večinoma deluje kot polnilo ter tako zmanjšuje trdnost lepilnega spoja. Zato T ni primeren dodatek lepilom, ki temeljijo na večinskem deležu UL. Potrebno bi bilo spremeniti pH okolja utrjevanja, kar pa privede do manjše reaktivnosti večinskega UL. Predpostavljamo, da bi lepilo z večinskim deležem F in T in prisotnosti relativno majhnega deleža UL dosegalo višje trdnosti.

5.1.3 Vpliv dodatka formaldehida

Kot dodatek se je najbolje obnesel F. Kombinacije UL in F dosegajo višje trdnosti od kontrolnega vzorca. S povečevanjem deleža F v UL - F lepilu, trdnost lepilnega spoja narašča. Dodan F zmanjšuje dovzetnost lepilnega spoja na vodo, glede na delež F v lepilni zmesi.

Ker pa so bili deleži dodanega F razmeroma nizki, smo jih v nadaljevanju testiranj povečali (iz predhodnih 5, 10 in 15 % na 20, 30, 40 in 50 %). Trdnost preizkušancev lepljenih z UL - F narašča glede na koncentracije F. Moteč je upad trdnosti pri 30 in 40 % mešanici F in UL. Prav tako opazimo nižjo trdnost lepilnega spoja UL - 20 % F glede na trdnost lepilnega spoja UL - 15 % F, čeprav slednja vsebuje 5 % F več.

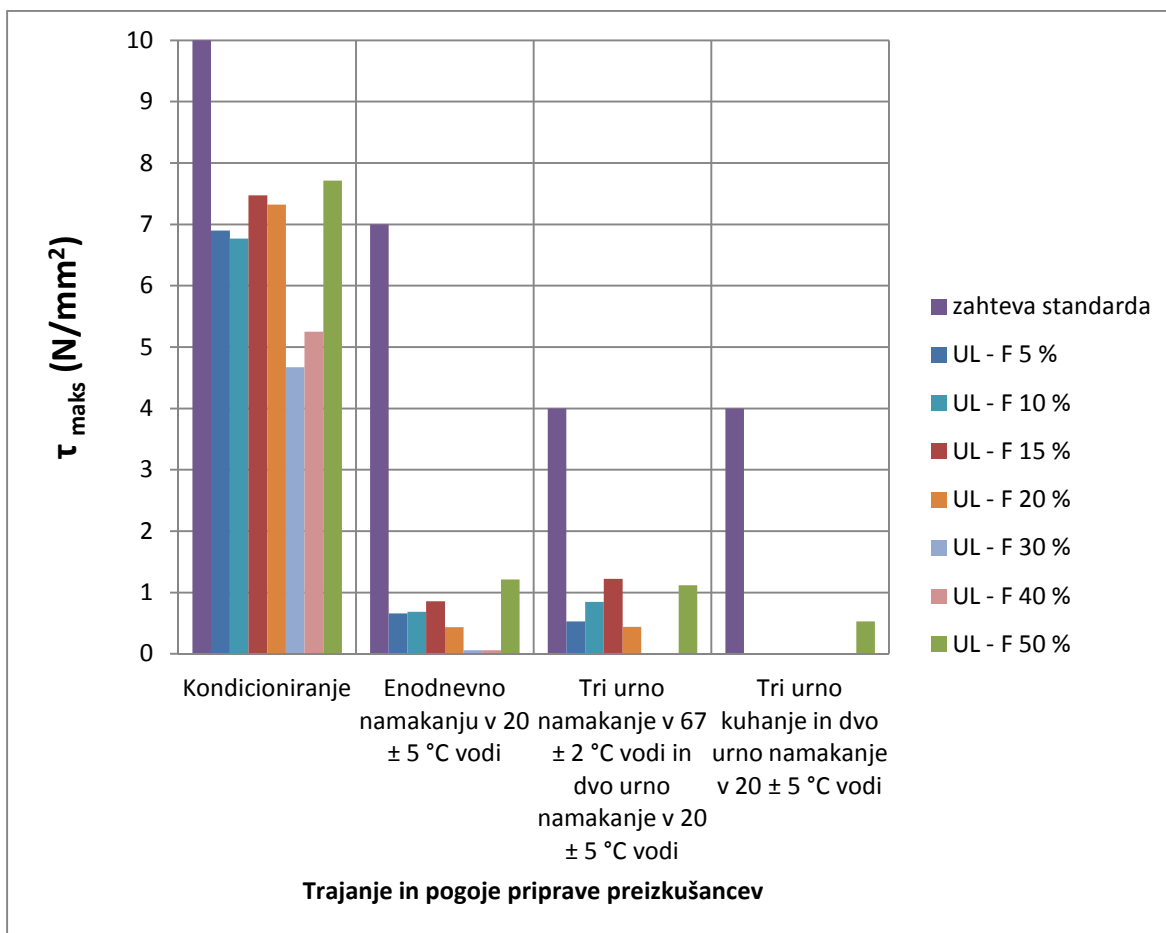
Odstopanja so posledica dveh vzrokov:

- Vzrok za visok padec trdnostnih lastnosti 30 in 40 % mešanice, je najverjetneje predolg odprti čas, po nanosu lepila na obdelovanec. F namreč močno hlapi kar bistveno vpliva na odprti čas lepila, zato se na površini lepilo hitro zasuši, zmanjša se penetracija in posledično trdnost. Ta lastnost je še posebej opazna z povečevanjem deleža F v lepilu.

Mešanica UL in 20 % F predstavlja prvo lepilno mešanico drugega dela, s katero smo najprej lepili. Med utrjevanjem 20 % mešanice v stiskalnici smo se lotili izdelave 30 in 40 % mešanic lepila, ter ju že nekoliko predčasno nanесли na površino bukovih lamel in ne tik pred stiskanjem. S tem smo podaljšali odprti čas, znižali reaktivnost lepila in povzročili upad strižnih trdnosti. Pri 50 % mešanici F je bil učinek izhlapevanja opazen že med mešanjem lepila, zato smo več pozornosti namenili, da smo lepilo na plošče nanесли tik pred stiskanjem. Menimo, da je bilo lepljenje prve in zadnje lepilne mešanice povsem ustrezno, medtem ko smo za 20 in 30 % mešanice UL - F uporabili predolg odprti čas. Posledično se je reaktivnost lepila zmanjšala in trdnosti so nižje.

- Menimo, da je vzrok za doseganje nižjih strižnih trdnosti lepilne mešanice UL - 20 % F, glede na mešanico UL - 15 % F iz prvega dela, v sestavi UL. Časovni razpon med eksperimenti in potrebna količina UL sta narekovala izdelavo le tega v dveh šaržah. UL, ki je bil uporabljen v drugem delu, je imel nekoliko večji delež topila

EG. Povečana količina topila negativno vpliva na končne trdnosti utrjenih lepil. Zato so vsi pridobljeni rezultati drugega dela nekoliko nižji, kot če bi uporabil UL enakih lastnosti kot v prvem delu.



Slika 23: Kakovost preizkušancev glede na količino dodanega formalina in kakovostne razrede.

Čeprav se UL z dodatkom F v testiranjih izkaže za najprimernejšega, še vedno ne dosega 80 % mejne vrednosti za najnižji razred C1.

5.1.4 Ocena loma

Vizualno smo na 25 % natančno ocenili delež loma po lesu za vsako testirano lamelo in jim po skupinah izračunali povprečja. Lom po lesu je bil razmeroma visok. Ta lastnost je pri lepilih cenjena, saj se navezuje na visoko adhezijo in kohezijo oz. na visoko strižno trdnost uporabljenega lesa. Za lamele smo uporabili bukovino, ki ima strižno trdnost nad 10 N/mm^2 vzporedno s potekom aksialnih elementov. Torej bi moral dobiti visoke strižne trdnosti, glede na visoki lom po lesu, vendar temu ni bilo tako. Vzrok visokega deleža loma po lesu je v degradaciji površine lepljencev. Ta nastopi zaradi kislosti lepila oz. večinske komponente UL. Najbolj je opazna degradacija ranega lesa, kamor lepilo zaradi velikih lumnov najlažje penetrira. Razpad najprej nastopi v medcelični steni, kjer je največ lignina in malo težje razgradljive kristalne celuloze. Degradacijo površine bi lahko zmanjšali še z znižanjem kislosti UL, vendar to ne pride v poštev, saj je reaktivnost UL odvisna od kislosti.

Iz rezultatov je razvidno zgoščevalno delovanje T kot polnila. Z dodatkom T lepilno mešanico zgostimo in ji preprečimo penetracijo in njeno vezavo v globino lesa. S tem pa zmanjšamo lom po lesu in tudi trdnost lepilnega spoja.

Pri lepilih z dodanim F je lom po lesu zelo podoben kontrolnemu vzorcu. V drugem delu je zaradi drugačne sestave lepila, z večjim deležem topila, prišlo do znižanja reaktivnosti lepila in posledično manjše degradacije lepilne površine. Povečani so tudi deleži F, ki razredči kisel UL. Predvsem pri 50 % mešanici je opazna nižja stopnja degradacije pri visoki trdnosti lepilnega spoja. Pri 30 in 40 % mešanici tudi nastopi nizka stopnja degradacije, glede na nizke trdnosti in dolge odprte čase sklepamo, da se je površina lamel že osušila zaradi hitrega izhlapevanja F.

5.2 SKLEPI

Na osnovi rezultatov opravljene raziskave smo prišli do naslednjih ugotovitev.

- Nobena od uporabljenih lepilnih mešanic ni dosegla minimalnih zahtevanih predpisanih trdnosti po standardu (SIST EN 12765:2002) za razvrščanje duromernih lepil za les za nekonstrukcijsko uporabo in so neprimerne za komercialno uporabo.
- Lepilo iz UL dosega 65 % minimalnih zahtev trajnostnega razreda C1. Dovzetnost lepilnega spoja lepljenega z UL na vodo je visoka.
- T kot dodatek ni primeren v lepilih kjer je poglavitna komponenta UL. Verjetno ne tvori vezi in prevzema vlogo polnila. Opazna je higroskopska narava T in posledično njihova visoka dovzetnost do vode.
- UL s kombinacijo F dosega najvišje trdnosti. S povečevanjem deleža F v lepilni zmesi se trdnost lepilnega spoja in odpornost na vodo povečuje.
- Pri lepilih, ki temeljijo na UL, nastopa visoka površinska degradacija, ki je posledica visoke kislosti.
- Lomi po lesu so visoki in niso v sorazmerju z nizkimi trdnostmi lepilnega spoja.
- Zelo pomembna je pravilna priprava UL. Že majhna odstopanja deleža topila v zmesi UL vpliva na končne trdnosti lepilnega spoja.

6 POVZETEK

Poizkušali smo narediti lepilo z večinskim deležem UL, kateremu smo dodali različne koncentracije T in F. UL smo proizvedli s postopkom utekočinjanja topolovine z EG. Preizkušance smo izdelali iz bukovih lamel in jih testirali na trgalnem stroju Zwick Z005. Meritve smo vrednotili po standardu (SIST EN 12765:2002) za razvrščanje duromernih lepil za les za nekonstrukcijsko uporabo.

Lepilo iz UL po testiranju dosega 64,5 % trdnosti razreda C1. Dosega višje trdnosti kot vsa lepila z dodanim T. Dovzetnost do vode je visoka, kar se kaže v upadu trdnosti po namakanju. Lomi po lesu so visoki in nesorazmerni s trdnostjo, vzrok je verjetno visoka degradacija površine.

Kombinacija UL in T se izkaže kot neprimerna. Z dodajanjem T, znižujemo trdnost lepilnega spoja. Po meritvah trdnosti lepilnega spoja v kombinaciji z UL ga lahko smatramo za polnilo. T ne sodeluje pri tvorbi lepilnega spoja in celo pospešuje njegov razpad ob prisotnosti vode. Vzrok je higroskopska narava taninov. Vpliv T je opazen že pri majhni koncentraciji v lepilnem spoju in z njihovo koncentracijo povečuje. Ker deluje kot polnilo, zmanjšuje lom po lesu, degradacijo lepilne površine in zgoščuje lepilno zmes.

Če UL in T dodamo še F se trdnost lepilnega spoja izboljša, vendar ne preseže trdnosti lepila iz UL. Naraščanje trdnosti s povečevanjem T v lepilni mešanici UL - F - T dokazuje tvorjenje vezi med F in T. F z svojim 10 % deležem vpliva na izboljšanje odpornosti lepilnega spoja na namakanje v vodi.

Z dodajanjem F mešanici UL izboljšajo trdnostne lastnosti. Poveča se odpornost proti vodi in temperaturi. Že z majhnimi deleži se izboljša trdnost lepilnega spoja, vendar navkljub povečevanju deleža F v lepilni zmesi ne dosežemo bistvenega izboljšanja trdnosti. Pri 50 % deležu F v zmesi UL - F dosežemo najvišjo izmerjeno vrednost opravljenih preizkusov. Trdnost znaša $7,72 \text{ N/mm}^2$, kar dosega le 77 % zahteve trdnosti razreda C1 in le za $1,27 \text{ N/mm}^2$ izboljša trdnost kontrolnega vzorca iz samega UL.

Z dodajanjem F razredčimo lepilno mešanico, s tem pa vplivamo na odprte čase lepilne mešanice. Zaradi hitrega izparevanja topila je lepljenje oteženo. Posledice se najverjetneje kažejo v odstopanju podatkov pri 20 % in 30 % mešanici F in UL.

Z raziskavo smo prišli do sklepa, da UL v podanih kombinacijah s T in F ne zmore zadostiti najnižjim zahtevam za nekonstrukcijska lepila za lepljenje lesa.

7 VIRI

- Bhat Sujata V., Nagasampagi B. A., Meenakshi S. 2008. Chemistry of natural products. New Dwlhi, Narosa publishing house. Fourth reprint: 605 str.
- Budija F., Tavzes Č., Zupančič K. L., Petrič M. 2009. Self-crosslinking and film formationability of liquefied black poplar. *Bioresurce Technology*, 100: 3316-3323
- Celzard A., Fierro V., Amara-Labat G., Pizzi A., Torero J. 2011. Flammability assessment of tannin-based cellular materials. *Polimer Degradation and Stability*, 96: 477-482
- Čufar K. 2006. Anatomija lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 142-144, 151
- Čuk N., Kunaver M., Jasiukaityte Grojzdek E., Medved S. 2012. Utekočinjevanje lesa s pomočjo ultrazvoka in izdelava ivernih plošč z uporabo lepilnih mešanic z dodanim utekočinjenim lesom. *Les*, 64, 5: 116-122
- Čuk N. 2008. Optimizacija utekočinjanja lesa različnih drevesnih vrst. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 68 str.
- Ebnesajjad S. 2008. Adhesives technology handbook. Norwich, New York, William Andrew Pub.: 363 str.
- Sevas Educational Society. 2015. Properties of ethylene. glycol.
http://www.sbioinformatics.com/design_thesis/Ethylene_Glycol/Ethyleneglycol_Properties&uses.pdf (8. 3. 2015)
- Gornik D., Tišler V. 1995. Taninska lepila. V: Lepila in lepljenje lesa. Mednarodno posvetovanje, Ljubljana, 8. nov. 1995. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: loč. pag.
- Grigsby W., Warners J. 2004. Potential of tannin extracts as resorcinol replacements in cold cure thermoset adhesives. *Holz Roh Werkst*, 62: 433-438

Hagerman A. E. 2011. The tanin handbook.

<http://www.users.muohio.edu/hagermae/> (9. 7. 2012)

Harborne J.B. 1988. The flavonoides Advances in Research Since 1980. London, Chapman and Hall: 659 str.

Hoong Y.B., Pizzi A., Tahir P.M., Pasch H. 2010. Characterization of Acacia mangiumpoly flavonoid tannins by MALDI-TOF mass spectrometry and CP-MAS ¹³C NMR. European Polimer Jurnal, 46. 1268-1277

Hudnik T. 2010. Razvoj lahkih ploščnih kompozitov s sredico iz utekočinjenega lesa. Diplomaska naloga. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 44 str.

Kržan A., Kunaver M. 2005. Microwawe heating in wood liquefaction. Jurnal of applied polymer science, 101, 2: 1051-1056

Kim S. 2009. Enviroment-frendly adhesives for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce formaldehyde and TVOC emisio. Bioresource Technology, 100: 744-748

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

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

Li K., Geng X., Simonsens J, Karchesy J. 2004. Novel wood adhesives from condensed tannins and polyethylenimine. International Jurnal of Adhesionand Adhesives, 24: 327-333

- Li X., Pizzi A., Cangemi M., Fierro V., Celzard A. 2012 Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams. *Industrial Crops and Product*, 37: 389-393
- Markovič D. 1998. Flavonoidi. Diplomsko naloga, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 32 str.
- Matamala G., Smeltzer W., Droguett G. 2000. Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark. *Orosion science*, 42: 1351-1362
- Nafta - Petrochem. 2012. Formalin.
<http://www.nafta-petrochem.si/sl/formalin> (9. 7. 2012)
- Ocampo L.M., Margarit I.C.P., Mattos O.R. 2004. Performance of rust converter based in phosphoric and tannic acids. *Corrosion science*, 46: 1515-1525
- Pipa R. 1997. Anatomija in tehnologija lesa. 3. Natis. Ljubljana, Lesarska založba: 46 str.
- Pizzi A. 1983. Tannin-based wood adhesives. V: *Wood adhesives-chemistry and technology*. Volume 1. New York, M. Dekker: 177-246
- Potisek Križ A. 2009. Vpliv deleža utekočinjenega lesa v urea-formaldehidnem lepilu na lastnosti ivernih plošč. Diplomsko naloga. Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 54 str.
- Pizzi A. 2008. Tannins: Major sources, properties and applications. V: *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Belgacem M. N. and Gandini A. (eds.). Oxford, Elsevier: 179-199
- Resnik J. 1997. Lepila in lepljenje lesa. 1. Ponatis. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 103 str.
- SIST EN 12765. Razvrstitev duromernih lepil za les za nekonstrukcijsko uporabo. 2002. 13 str.

SIST EN 205. Lepila - lepila za les za nekonstrukcijsko uporabo – Ugotavljanje natezno strižne trdnosti spojev s preklopom. 2003. 8 str.

Stefani P.M., Pena C., Ruseckaite R. A., Piter J. C., Mondragon I. 2008. Processing conditions analysis of Eucalyptus globulus plywood bonded with resorcinol-tannin adhesives. *Bioresource Technology*, 99: 5977-5980

Šernek M., Kariž M., Ugovšek A., Budija F., Petrič M. 2011. The strenght and durability of novel adhesives using liquefied wood. V: Caldeira F. (ur). *Minimizing the environmental impact of the forest products industries – 4th international conference on environment-friendly forest products: ECOWOOD 2010*. Porto, University Fernando Pessoa: 189-195

Šega B. 2005. Preizkušanje in razvrščanje lepil za les. *Les*, 57, 4: 101-105

Tišler V. 2002. Utekočinjen les in njegova uporaba. *Les*, 54: 281 – 284

Tišler V., Gorše B. 2001. Petstopenjska protitočna vodna ekstrakcija smrekove skorje. *Les*, 53, 10: 345-349

Torelli N. 2003. Ojedritev – vloga in proces. *Les*, 55, 11: 368-379

Ugovšek A., Kariž M., Šernek M. 2010. Bonding of wood with adhesive mixtures made of liquefied wood combined with tannin or phenolic resin, V: Ristić R., Madarević, Popović Z. (ur.). *Congress Abstracts of the »Future with forest« - First Serbian forestry congress*. Beograd, Serbia, 11-13 November 2010: 263-264

Ugovšek A., Pavlič M., Petrič M., Šernek M. 2012. Vpliv temperature in časa utrjevanja na površinske in kemijske lastnosti premaza iz utekočinjenega lesa. *Les*, 64, 5: 168-174

Ugovšek A., Šernek M. 2009. Naravni materiali za sodobno izdelavo lepil za les: Tanin, lignin in utekočinjen les. *Les*, 61, 11/12: 451-458

Ugovšek A., Šernek M. 2011. Vpliv vrednosti pH utekočinjenega lesa na strižno trdnost in trajnost zlepljenih spojev. *Les*, 2011, 63, 5: 232-237

Vek V., Oven P., Poljanšek V. 2012. Ekstrakcije in GC–MS analiza ekstraktivov v poškodovanem lesu bukovine (*Fagus sylvatica L.*). Les, 64, 5: 161-167

Wagenfuhr R. 1996. Holzatlas. Leipzig, Fachbuch Verlag: 688 str.

Yona A. M. C., Pori P., Kričej B., Kutnar A., Budija F., Tavzes Č., Petrič M. 2012. Bleaching of liquefied wood for the preparation of aesthetically manageable biomaterials. Les, 64, 5: 175-178

Zule J., Čufar K., Tišler V. 2011. Ekstraktivi v tkivih evropskega mecesna (*Larix decidua Mill.*). Les, 63 5: 170-175

Prevor. 2015. Sulphuric acid.

http://www.prevor.com/EN/sante/RisqueChimique/diphoterine/publications/media/Acide_sulfur_Ang_BD.pdf (26. 8. 2015)

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Milanu Šerneku in recenzentki doc. dr. Dominiki Gornik Bučar za pomoč in usmerjanje pri nastajanju diplomskega dela. Prav tako se zahvaljujem dr. Alešu Ugovšku za pomoč pri eksperimentalnem delu diplomske naloge.

Hvala tudi družini in vsem, ki so me podpirali pri izdelavi in dokončanju diplomske naloge.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Klemen TRATAR

**VPLIV DODANEGA TANINA NA LASTNOSTI
LEPILA IZ UTEKOČINJENEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2015