

SPREMLJANJE UTRJEVANJA UTEKOČINJENEGA LESA IN LEPLJENJA LESA Z UTEKOČINJENIM LESOM

Monitoring of curing of liquefied wood and bonding of wood with liquefied wood

dr. Aleš Ugovšek^{1*}, prof. dr. Milan Šernek²

¹ M SORA d.d., Trg svobode 2, 4226 Žiri, Slovenija

² Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina C. VIII/34, 1000 Ljubljana, Slovenija

Ključne besede: lepilni spoj, lepilo, lepljen les, utekočinjen les, utrjevanje

Keywords: adhesive bond, adhesive, bonded wood, liquefied wood, curing

Abstract

Liquefied wood is a potential alternative to the synthetic adhesives which are used for the bonding of wood. Despite the ability of liquefied wood to self-crosslink, bonds formed during the bonding of wood with liquefied wood do not achieve sufficient shear strength and have poor resistance to water. For this reason the process of the curing of liquefied wood, the influence of various parameters on the shear strength of bonds, and the structure of bonds formed during the bonding were analyzed. It was found that the chemical curing of liquefied wood started after water and solvent had been removed from it. When bonding wood, the curing of liquefied wood takes place faster because, in addition to evaporation, the transition of both vaporous components from the liquefied wood to the lamellas also occurs. During the bonding of 5 mm thick beech lamellas with liquefied wood having a negative pH, at optimal bonding conditions (180 °C, 12 min), a specific type of bond was formed. It consisted of a central part of carbonized wood cells of the bonded lamellas and the cured liquefied wood, and a narrow layer of partly delignified wood cells at the border between the central part and bonded lamella.

Uvod

Sintetična lepila so poleg lesa ključni material pri proizvodnji lepljenih lesnih kompozitov. Večji del teh lepil je sintetiziranih iz naftnih derivatov, med katerimi je tudi potencialno kancerogen formaldehid. Naraščanje cene surove nafte, neobnovljivost tega vira, ekološka oporečnost in škodljivost nekaterih sintetičnih lepil

so razlogi, zaradi katerih je bilo v zadnjih desetletjih opravljenih mnogo raziskav na področju izdelave lepil iz naravnih in obnovljivih virov. Ta lepila lahko v grobem razdelimo na lepila na osnovi rastlin in njihovih produktov (Ugovšek in Šernek 2010a) ter materialov živalskega izvora (Ugovšek in Šernek 2010b). Med rastlinske produkte spadajo tudi produkti, pridobljeni iz lesa in sicer tanin, lignin in utekočinjen les (UL) (Ugovšek in Šernek 2009). UL je produkt solvolize lesa ob prisotnosti katalizatorja, pri čemer je med procesom utekočinjanja potrebna povišana temperatura. Med utekočinjanjem prihaja do depolimerizacije osnovnih komponent lesa, pri čemer najprej razpadejo lignin, hemiceluloze in amorfni del celuloze ter v kasnejši fazi kristalinični del celuloze (Zhang in sod. 2012).

Poleg kemijskih analiz utekočinjanja lesa so bile raziskave usmerjene tudi v uporabo UL za končne produkte. Največkrat se je UL uporabljal za sintezo fenol-formaldehidnih, poliuretanskih in epoksi smol (Wei in sod. 2004; Kishi in sod. 2011; Pan 2011), ogljikovih vlaken (Ma in Zhao 2010), t.i. lesne keramike (Hirose in sod. 2001), poliuretanskih pen (Alma in Shiraishi 1998), premazov za les (Budija in sod. 2009a; Budija in sod. 2009b; Ugovšek in sod. 2012) in lepil za lepljenje lesa. V slednjem primeru je bil UL uporabljen na tri različne načine: kot del sintetiziranega lepila (Maldaš in sod. 1997), kot del lepilne mešanice s komercialnim lepilom (Ugovšek in sod. 2010; Čuk in sod. 2011; Wu in Lee 2010) ali kot samostojen material za lepljenje lesa (Ugovšek in sod. 2011a; Ugovšek in Šernek 2013a; Ugovšek in sod. 2013). Pri lepljenju

* ales.ugovsek@gmail.com; tel: 04 50 50 241

lesa z UL kot samostojnim materialom se je s časom manjšala strižna trdnost suhih spojev (Šernek in sod. 2011), poleg tega pa so preskušanci izkazali slabo vodoodpornost (Ugovšek in sod. 2011b) kljub temu, da je UL sposoben samozamreženja (Budija in sod. 2009b).

Namen raziskav, ki so v tem prispevku povzete po že objavljenih raziskavah v tujih in domačih znanstvenih revijah, je bil spremljati proces utrjevanja UL, izboljšati strižno trdnost spojev z optimizacijo procesa utekočinjanja in parametrov lepljenja in ugotoviti razloge za nezadostno strižno trdnost ter slabo vodoodpornost spojev lesa, lepljenega z UL.

Materiali in metode

Utekočinjanje lesa

Za utekočinjanje lesa so bili uporabljeni manjši delci (do 0,237 mm) topolove (*Populus nigra* L.) žagovine, ki je bila pred tem posušena v laboratorijskem sušilniku (103 °C, 24 h). Utekočinjanje lesa je potekalo v 1000 mL steklenem reaktorju, in sicer 120 min pri 180 °C. Kot reagent za utekočinjanje je bil uporabljen etilen glikol (EG) (p. a., Sigma-Aldrich, Nemčija) in kot katalizator 97 % žveplove (VI) kislina (p. a., Sigma-Aldrich, Nemčija). Masno razmerje med topolovino in EG je bilo 1:3, dodatek žveplove kisline pa je znašal 3 % glede na maso EG. Parametri in količine materiala so bili izbrani in določeni na podlagi optimizacije procesa utekočinjanja (Ugovšek in sod. 2011a). Po končanem utekočinjanju je bil UL razredčen z zmesjo 1,4-dioksana in vode (masno razmerje 4:1) ter s pomočjo podtlaka prefiltriran preko filtrirnih papirjev (Sartorius filter disks, Grade 388). V nadaljevanju sta bila z rotavaporjem (Büchi rotavapor R-210) in vakuumsko črpalko (Vacuubrand, PC 3003 VARIO) pri 55 °C ter prilagojenem višanju podtlaka od 100 kPa do 1 kPa odstranjena 1,4-dioksan ter voda. Po odstranitvi 1,4-dioksana in vode je bil pri 120 °C in podtlaku 1 kPa odstranjen večji del EG. Masa UL je bila med odparevanjem EG spremljana gravimetrično. Tak utekočinjen les, s končnim masnim razmerjem med topolovino in EG 1:1, je bil uporabljen za nadaljnje raziskave.

Spremljanje utrjevanja utekočinjenega lesa

Proces utrjevanja UL je bil proučevan z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) pri dinamičnih temperaturnih pogojih, hitrosti segrevanja 10 °C/min ter ob preprihovanju z dušikom (Ugovšek in Šernek, 2013b). Meritve so bile opravljene s kalorimetrom HP DSC 1 (Mettler Toledo).

Kemijske spremembe, ki so nastale po utrjevanju UL, so bile proučevane s Fourierjevo transformacijsko infrardečo (FT-IR) spektroskopijo. Meritve so bile opravljene z FT-IR spektrometrom Spectrum One (Perkin-Elmer Instruments) v ATR tehniki (Ugovšek in sod. 2011a).

Reološki vidik utrjevanja UL je bil proučevan z reometrijo. Z reometrom Ares G2 (TA Instruments) ter uporabo aluminijastih in bukovih vzporednih diskov je bil na podlagi elastičnega strižnega modula primerjan proces utrjevanja UL, nanesenega med različne substrate (Ugovšek in Šernek 2013b).

Utrjevanje UL med procesom lepljenja 5 mm debelih bukovih (*Fagus sylvatica* L.) lamel pri različnih temperaturah lepljenja je bilo spremljano z dielektrično analizo (DEA). Z LCR metrom Agilent 4285A je bila izmerjena prevodnost in izračunana stopnja utrjenosti v odvisnosti od temperature spoja. Temperatura spoja je bila spremljana s termočlenom, povezanim z enoto Agilent 34970A (Ugovšek in Šernek 2013b).

Lepljenje lesa z utekočinjenim lesom

Bukove (*Fagus sylvatica* L.) lamele debeline 5 mm, dolžine 500 mm in širine 150 mm, so bile zlepljene z UL, pri čemer je nanos UL v vseh primerih znašal 200 g/mm². V tem delu raziskav je bil proučevan vpliv vrednosti pH UL (pH je bil prilagojen z dodajanjem 10 M vodne raztopine NaOH) ter temperature in časa lepljenja na strižno trdnost spojev, zlepljenih z UL (Ugovšek in Šernek 2013a). Lepljenje in strižni testi so bili izvedeni v skladu s standardom EN 205 (2003).

Zgradba spoja pri lesu, lepljenem z utekočinjenim lesom

Spoj, nastal med lepljenjem lesa z UL, je bil proučevan s svetlobno mikroskopijo (SM), FT-IR mikrospektroskopijo, elementno CNS (ogljik, dušik, žveplo) analizo in vrstično elektronsko (SEM) mikroskopijo. Za potrebe SM so bili izdelani preparati, ki so vsebovali zlepljeni lameli s spojem in so bili obarvani s kombinacijo barvil safranin in astra modro. Preparati so bili proučevani s svetlobnim mikroskopom Nikon Eclipse E800, video kamero Nikon digital sight DS-Fil in programsko opremo NIS-ELEMENTS BR 3.0 (Ugovšek in sod. 2013).

FT-IR mikrospektroskopska analiza je bila izvedena s pomočjo mikroskopa Multiscope FT-IR Microscope (Perkin Elmer), povezanega z FT-IR spektrometrom Spectrum One (Perkin Elmer) (Ugovšek in sod. 2013).

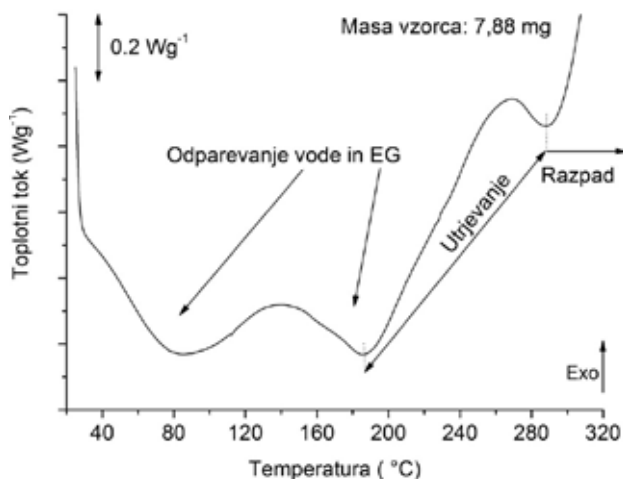
S CNS elementno analizo je bila z napravo LECO 2000-CNS analyser v helijevi atmosferi pri 1350 °C določena količina ogljika v lepljeni lameli, UL in formiranem spoju (Ugovšek in sod. 2013).

SEM mikroskopija je bila izvedena na vrstičnem mikroskopu JEOL 5500 LV. Površina vzorcev je bila napašena z zlatom z napravo SCD 005 Coll Sputter Coater (BAL-TEC) (Ugovšek in sod. 2013).

Rezultati in razprava

Utrjevanje utekočinjenega lesa

Potek utrjevanja UL je bil proučevan z DSC v temperaturnem območju med 25 °C in 320 °C (Slika 1). Ugotovljeno je bilo, da je utrjevanje UL sestavljeno iz dveh zaporednih faz – začetne fizikalne faze z odparevanjem vode in EG ter nadaljnje faze - kemijskega utrjevanja UL. Odparevanje obeh hlapnih komponent je izraženo v obliki dveh zaporednih endotermnih signalov. Kemijsko utrjevanje se je v proučevanem primeru začelo pri približno 185 °C, kar je na termogramu prikazano v obliki izrazitega eksotermnega signala, ki se zaključi pri približno 290 °C. Po tej temperaturi je utrjen UL pričel postopno razpadati. Signal z vrhom pri 140 °C, ki je opazen med obema endotermnima signaloma, ne predstavlja reakcije utrjevanja, ampak je del bazne linije odparevanja EG z vsebnostjo vode (Ugovšek in Šernek 2013b).

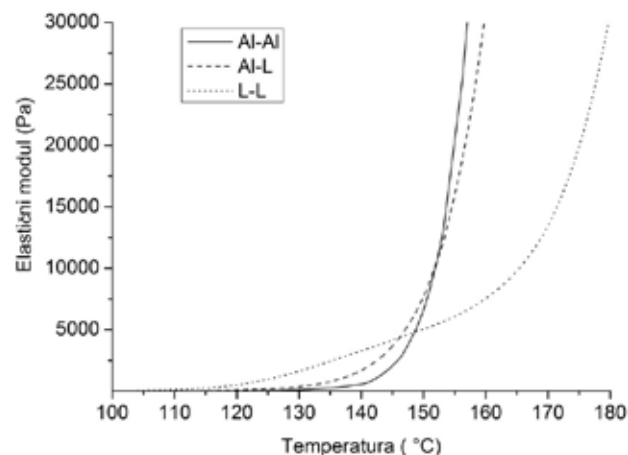


Slika 1: Termogram s fizikalnimi prehodi in kemijskimi spremembami, do katerih je prišlo med procesom utrjevanja UL (prirejeno po Ugovšek in Šernek 2013b)

Figure 1: Thermogram of physical transitions and chemical changes that occurred during the curing process of liquefied wood (according to Ugovšek and Šernek 2013b)

Med utrjevanjem UL je prišlo do sprememb v njegovi kemijski sestavi. Z FT-IR spektroskopijo je bilo na osnovi primerjave spektrov tekočega in utrjenega UL zaznati izrazitejše spremembe trakov pri valovnih številih 883 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} in 1120 cm^{-1} (Ugovšek in sod. 2011a). Zmanjšanje intenzitete trakov pri 883 cm^{-1} in 1050 cm^{-1} je bilo pripisano vezem v derivatih celuloze oz. njihovi degradaciji (Morohoshi 1991; Ibrahim in sod. 2006; Gierlinger in sod. 2008), medtem ko je bilo izginotje traku pri 1120 cm^{-1} pripisano zmanjšanju števila -OH skupin kot posledici izhajanja EG med utrjevanjem (Budija in sod. 2009b). Novonastala trakova pri 1020 cm^{-1} in 1090 cm^{-1} sta bila pripisana vibracijam C-O etrskih vezi (Budija in sod. 2009b), kot posledica nastanka novih komponent preko reakcije etrenja.

Reološki vidik utrjevanja UL je bil analiziran z reometrijo. Z uporabo vzporednih aluminijastih in lesenih diskov je bil dodatno proučevan vpliv substrata na utrjevanje UL (Slika 2).



Slika 2: Vpliv različnih substratov (Al – aluminij in L – les) na utrjevanje UL, ponazorjeno s spremembami elastičnega modula v odvisnosti od temperature

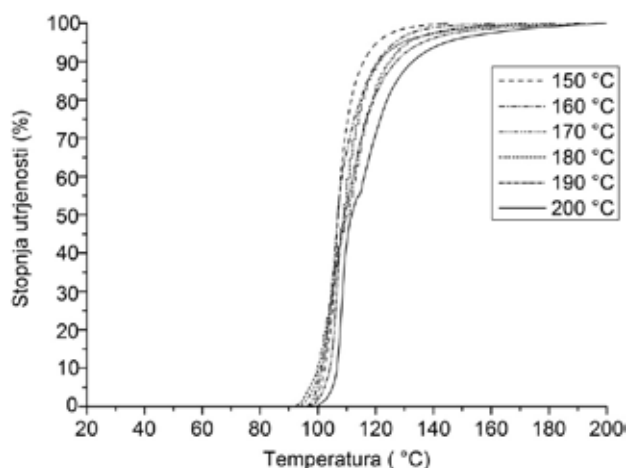
Figure 2: The influence of different substrates (Al - aluminium and L - wood) on curing of liquefied wood, presented by means of the changes of elastic modulus as a function of temperature

Iz temperaturnega izseka med 100 °C in 180 °C je razvidno, da substrat vpliva na pričetek utrjevanja UL. Najhitreje se je proces utrjevanja pričel med lesenima diskoma (~ 105 °C) in najkasneje med aluminijastima (~ 120 °C). Razlike so posledica intenzivnejše začetne fizikalne faze (oddajanje vode in EG) opisane pri utrjevanju UL z DSC, saj je bilo poleg odparevanja hlapnih komponent v primeru lesenih diskov prisotno tudi njihovo prehajanje iz UL v površino lesa (Ugovšek in Šernek 2013b). V nadaljevanju procesa utrjevanja je mogoče opaziti pospešen proces utrjevanja UL med aluminijastima diskoma in nekoliko počasnejši med lesenima. Slednje je bilo pripisano hitrejšemu segrevanju aluminijastih diskov zaradi boljše toplotne prevodnosti aluminija v primerjavi z lesom.

Podobno kot v primeru reometrije, se je utrjevanje UL med procesom lepljenja lesa pričelo pri temperaturi okoli 100 °C (Slika 3). Z DEA je bilo ugotovljeno, da se proces utrjevanja UL oz. formacije spoja pri vseh temperaturah stiskanja prične pri podobni temperaturi. To je bilo povezano s pričetkom odparevanja vode ter difuzije vode in EG iz UL v lepljene lamele. Iz rezultatov DEA ni mogoče določiti natančnega začetka kemijskega utrjevanja UL, je pa razvidno, da izhajanje vode in EG bistveno vpliva na pričetek utrjevanja UL in formacijo spoja med lepljenjem lesa (Ugovšek in Šernek 2013b).

Slika 3: Utrjevanje UL med lepljenjem 5 mm debelih bukovih (*Fagus sylvatica* L.) lamel pri različnih temperaturah lepljenja, prikazano s spremembami stopnje utrjenosti spoja v odvisnosti od njegove temperature

Figure 3: Curing of liquefied wood during the bonding of 5 mm thick beech (*Fagus sylvatica* L.) lamellas at different press temperatures shown by means of changes of degree of cure of bond line as a function of its temperature



Vpliv parametrov lepljenja na strižno trdnost zlepljenih spojev

Temperatura in čas stiskanja v vroči stiskalnici sta pri lepljenju lesa z lepili na osnovi naravnih materialov ena izmed pomembnejših parametrov in sta ključnega pomena za zagotavljanje zadostne strižne trdnosti lepljenih spojev (Li in sod. 2004; Geng in Li 2006; Wang in sod. 2008; D'Amico in sod. 2010). V raziskavah je bil proučevan vpliv obeh parametrov na kakovost lepljenja ter dodatno še vpliv vrednosti pH UL na trdnost spojev (Preglednica 1). Opažena sta bila namreč sorazmerno visok delež loma po lesu ob nizki

strižni trdnosti ter poškodbe površin lamel, ki so bile med lepljenjem v stiku z UL (Ugovšek in sod. 2011b). Ugotovljeno je bilo, da višanje vrednosti pH UL pri 15 min lepljenju lesa pri 200 °C negativno vpliva na strižno trdnost spojev. Pri lepljenju z UL z začetno negativno (neg.) vrednostjo pH so bile izmerjene vrednosti okoli 7 N/mm², medtem ko so se v primeru višjih vrednosti pH trdnosti bistveno znižale oziroma so preskušanci razpadli še pred testiranjem. Slednje je bilo pripisano zmanjšani reaktivnosti UL. Negativna vrednost pH je kljub splošnemu nepoznavanju tega pojava logična, saj je pH definiran kot negativni desetiški logaritem aktivnosti H⁺ ionov v raztopini ($\text{pH} = -\log[a(\text{H}^+)]$). V primeru snovi z molarnostjo ≥ 1 je torej njihova vrednost $\text{pH} \leq 0$ (Ugovšek in Šernek 2011).

Poleg vpliva vrednosti pH UL je bil ugotovljen tudi vpliv temperature in časa stiskanja. Izmerjene strižne trdnosti so se večale z višanjem temperature in daljšanjem časa lepljenja. Na podlagi rezultatov je bilo ugotovljeno, da sta optimalna temperatura in čas lepljenja za zagotavljanje maksimalne strižne trdnosti okoli 7 N/mm² pri lepljenju 5 mm bukovih lamel z UL z neg. vrednostjo pH 180 °C in 12 min (Ugovšek in Šernek 2013a). V vseh primerih je bil opažen visok delež loma po lesu, ki je bil prisoten zaradi specifične zgradbe spoja, opisane v poglavju 3.3.

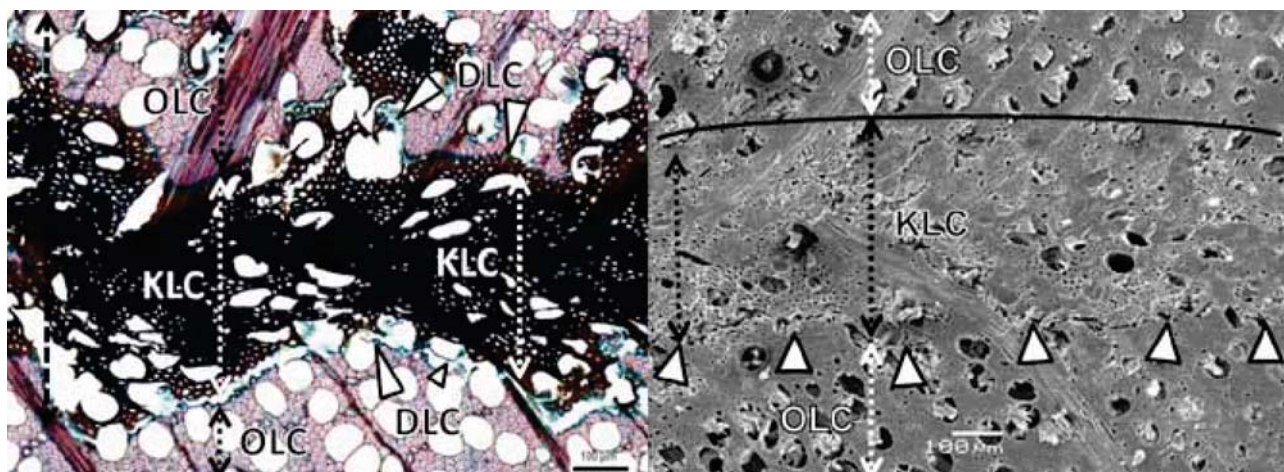
Zgradba spoja

Zgradba spoja, nastalega med lepljenjem bukovih lamel z UL, je bila zelo netipična v primerjavi s spoji, nastalimi pri lepljenju lesa s sintetičnimi lepili ali v primerjavi z modelom spoja, ki ga je predstavil Marra (1992). Pri formiranem spoju ni bilo opaziti lepilnega filma ter tipične stične površine med lepilom in lepljencem, celice lepljenih lamel, ki so bile v stiku z UL, pa so bile vidno poškodovane (Slika 4).

VPLIV VREDNOSTI pH UL			VPLIV TEMPERATURE LEPLJENJA			VPLIV ČASA LEPLJENJA		
Vrednost pH UL (200 °C, 15 min)	Strižna trdnost (N/mm ²)	Lom po lesu (%)	Temperatura lepljenja (neg. pH, 15 min)	Strižna trdnost (N/mm ²)	Lom po lesu (%)	Čas lepljenja (neg. pH, 180 °C)	Strižna trdnost (N/mm ²)	Lom po lesu (%)
neg.	7,0 (0,9)	85 (24)	150 °C	4,6 (0,8)	88 (18)	3 min	0 (0)	0 (0)
0,24	4,3 (1,8)	23 (28)	160 °C	5,7 (0,7)	85 (27)	6 min	1,6 (2,1)	15 (17)
1,63	3,9 (1,1)	0 (0)	170 °C	5,5 (1,0)	78 (32)	9 min	5,1 (0,9)	65 (38)
2,80	0 (0)	0 (0)	180 °C	6,8 (0,7)	100 (0)	12 min	7,2 (0,5)	100 (0)
5,20	0 (0)	0 (0)	190 °C	6,9 (0,4)	100 (0)	15 min	6,3 (0,4)	93 (17)
			200 °C	6,5 (0,7)	100 (0)	18 min	7,0 (1,0)	100 (0)

Preglednica 1: Vpliv vrednosti pH UL ter temperature in časa stiskanja na strižno trdnost spojev, testiranih po 7 dneh klimatiziranja pri standardnih pogojih ((20 ± 2) °C in 65 % relativne zračne vlažnosti) (prirejeno po Ugovšek in Šernek 2013a)

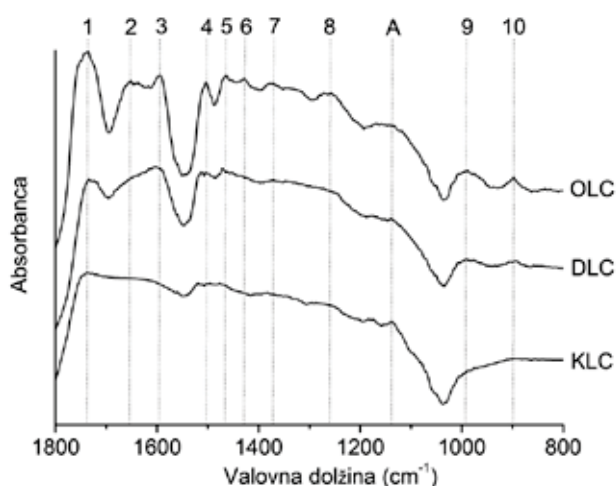
Table 1: Influence of pH value of liquefied wood, press temperature and pressing time on the shear strength of bonds tested after 7 days of conditioning in standard climate (20 ± 2 °C and 65% relative humidity) (according to Ugovšek and Šernek 2013a)



Slika 4: Spoj lesa, lepljenega 15 min pri 200 °C z UL, zgrajen iz centralnega dela delno karboniziranih lesnih celic (KLC) in šibkega sloja delno delignificiranih lesnih celic (DLC) na meji med KLC in originalnimi lesnimi celicami lepljene lamele (OLC), kjer je prihajalo do razpok (levo – slika spoja, pridobljena s svetlobno mikroskopijo, desno – slika spoja, pridobljena z vrstično elektronsko mikroskopijo) (prirejeno po Ugovšek in sod. 2013)

Figure 4: The bond of wood bonded for 15 min at 200 °C with liquefied wood, consisting of the central part of partially carbonized wood cells (KLC) and a weak layer of partly delignified wood cells (DLC) on the border between KLC and original wood cell of bonded lamellas (OLC), where the cracks occurred (left – microscopic image of bond obtained by light microscopy, right - microscopic image of bond obtained by scanning electron microscopy) (according to Ugovšek et al. 2013)

Pri nižjih temperaturah (150 °C) in krajših časih lepljenja (6 min pri 180 °C) so se celice lamel, ki so bile v stisku z UL, delno delignificirale (modro obarvane celice – DLC). Pri temperaturah 180 °C in več ter časih lepljenja 12 min in več, pa so bile te celice delno karbonizirane (KLC). Na meji med lepljeno lamelo (originalne lesne celice – OLC) in KLC je ostal ozek pas DLC, kjer je prihajalo do razpok (Ugovšek in sod., 2013). Delna delignifikacija in delna karbonizacija sta bili dokazani z FT-IR mikrospektroskopijo (Slika 5) in CNS elementno analizo.



Slika 5: Izsek FT-IR spektrov lepljene lamele (OLC), delno delignificiranega sloja (DLC) in spoja z delno karboniziranim tkivom (KLC) na območju valovnih števil med 1800 cm⁻¹ in 800 cm⁻¹ (prirejeno po Ugovšek in sod., 2013)

Figure 5: Part of the FT-IR spectra of bonded lamella (OLC), the delignified layer (DLC) and a bond with partially carbonized tissue (KLC) at the wavenumber range between 1800 cm⁻¹ and 800 cm⁻¹ (according to Ugovšek et al., 2013)

Na podlagi sprememb trakov pri spektrih OLC, DLC in KLC je bilo potrjeno, da je prišlo do delne delignifikacije oz. degradacije lignina, kar je na spektrih vidno v obliki znižanja intenzitete trakov, označenih s številkami 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 (Faix 1991; Pandey in Pitman 2003). Poleg tega je prišlo še do degradacije hemiceluloz, opazne z znižanjem intenzitete traku 1 (Pandey in Pitman 2003; Pan in sod. 2007) in amorfnega dela celuloze ali polisaharidov (znižanje intenzitete traku 10) (Michell 1990, Fackler in sod. 2011). Na delno karbonizacijo je opozoril nastanek traku A na spektru KLC, ki je karakterističen za pirone, ki nastajajo pri procesu karbonizacije (Ahmad in sod. 2007).

Delna karbonizacija je bila dodatno potrjena s CNS elementno analizo z določitvijo deleža ogljika v lepljeni lameli (45,1 %), UL (47,1 %) in nastalem spoju s KLC (51,5 %). Delež ogljika v nastalem spoju je bil večji tako v primerjavi z deležem v lameli kot tudi z deležem v UL, kar potrjuje, da je med lepljenjem bukovih lamel z UL prišlo do delne karbonizacije spoja (Ugovšek in sod. 2013). Nezadostna strižna trdnost spojev (~ 7 N/mm²), slaba vodoodpornost in visok delež loma po lesu so bili pripisani specifični zgrabi spoja s šibkim členom v obliki ozkega pasu delignificiranih celic, kjer je prihajalo do razpok v spoju.

Sklep

Utekočinjen les zaradi svoje sestave, ki temelji na uporabi naravnega materiala – lesa, predstavlja alternativo sintetičnim lepilom za uporabo pri lepljenju lesa in lesnih kompozitov. Kljub njegovi sposobnosti samozamreženja pa spoji pri lesu, lepljenem z uteko-

činjenim lesom, ne dosegajo zadostne strižne trdnosti, pri čemer je prisoten visok delež loma po lesu, spoji pa so slabo vodoodporni. V raziskavah je bil spremljan potek utrjevanja utekočinjenega lesa ter vpliv različnih parametrov lepljenja na strižno trdnost spojev, z analizo zgradbe spoja pa so bili ugotovljeni razlogi za naštete pomanjkljivosti nastalih spojev.

Z diferenčno dinamično kalorimetrijo je bilo ugotovljeno, da utekočinjen les utrjuje v dveh fazah. V začetni fizikalni fazi je bilo prisotno odparevanje vode in topila (etilen glikol), temu pa je po ~ 185 °C sledilo kemijsko utrjevanje. Pri lepljenju lesa je porozna površina omogočala še dodatno prehajanje vode in topila, s čimer je bila skrajšana fizikalna faza in je utrjevanje nastopilo hitreje. Za lepljenje 5 mm debelih bukovih lamel z utekočinjenim lesom, ki je imel negativno vrednost pH, so bili določeni optimalni parametri lepljenja in sicer temperatura lepljenja 180 °C in čas lepljenja 12 min. Pri teh pogojih je bila dosežena strižna trdnost ~ 7 N/mm², po namakanju v hladni vodi pa so se spoji večinoma razslojili. Razlog za nezadostno trdnost in slabo vodoodpornost je bil pripisan specifični zgradbi spoja. Ta je bil zgrajen iz centralnega delno karboniziranega tkiva celic lepljene lamele in utrjenega utekočinjenega lesa ter ozkega sloja delno delignificiranih celic lesa na meji med osrednjim delom in lepljeno lamelo. V tem delu je zaradi degradacije lignina prihajalo do razpok in šibkega člena v nastalem spoju.

Zahvala

Prispevek je nastal v okviru temeljnega raziskovalnega projekta J4-2177 »Razvoj okolju prijaznih lepil iz obnovljivih rastlinskih polimerov« ter raziskovalnega programa P4-0015 »Les in lignocelulozni kompoziti«, ki ju financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost RS. Avtorja se zahvalujeta prof. dr. Mihi Humarju, dr. Francu Budiji, dr. Andrijani Sever Škapin in dr. Mirku Karižu za pomoč in sodelovanje pri raziskavah.

Viri:

- Ahmad A. L., Loh M. M., Aziz J. A. 2007. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption. *Dyes and pigments*, 75, 2: 263-272
- Alma M.H., Shiraishi N. 1998. Preparation of polyurethane-like foams from NaOH-catalyzed liquefied wood. *European journal of wood products*, 56, 4: 245-246
- Budija F., Bradeško D., Kričej B., Tavzes Č., Sever Škapin A., Petrič M. 2009a. Priprava in karakterizacija dvokomponentnega poliuretanskega površinskega sistema na vodni osnovi iz utekočinjenega topolovega lesa. *Les*, 61, 5: 274-281
- Budija F., Tavzes Č., Zupančič-Kralj L., Petrič M. 2009b. Self-crosslinking and film formation ability of liquefied black poplar. *Biore-source technology*, 100: 3316-3323
- Čuk N., Kunaver M., Medved S. 2011. Properties of particleboards made by using an adhesive with added liquefied wood. *Materiali in tehnologije*, 45, 3: 241-245
- D'Amico S., Hrabalova M., Müller U., Berghofer E. 2010. Bonding of spruce wood with wheat flour glue-Effect of press temperature on the adhesive bond strength. *Industrial crops and products*, 31: 255-260
- EN 205. Adhesives - Wood adhesives for non-structural applications - Determination of tensile shear strength of lap joints. 2003: 13 str.
- Fackler K., Stevanic J.S., Ters T., Hinterstoisser B., Scwanninger M., Salmén L. 2011. Localisation and characterisation of incipient brown-rot decay within spruce wood cell walls using FT-IR imaging microscopy. *Enzyme and microbial technology*, 47: 257-267
- Faix O. 1991. Classification of lignins from different botanical origins by Ft-Ir Spectroscopy. *Holzforchung*, 45: 21-27
- Geng X. L., Li K.C. 2006. Investigation of wood adhesives from kraft lignin and polyethylenimine. *Journal of adhesion science and technology*, 20: 847-858
- Gierlinger N., Goswami L., Schmidt M., Burgert I., Coutand C., Rogge T., Schwanninger M. 2008. In situ FT-IR microscopic study on enzymatic treatment of poplar wood cross-sections. *Bio-macromolecules*, 9, 8: 2194-2201
- Hirose T., Fan T. X., Okabe T., Yoshimura M. 2001. Effect of carbonization temperature on the basic properties of woodceramics impregnated with liquefied wood. *Journal of materials science*, 36, 17: 4145-4149
- Brahim M., Alaam M., El-Haes H., Jalbout A. F., de Leon A. 2006. Analysis of the structure and vibrational spectra of glucose and fructose. *Eclética química*, 31, 3: 15-21
- Kishi H., Akamatsu Y., Noguchi M., Fujita A., Matsuda S., Nishida H. 2011. Synthesis of epoxy resins from the alcohol-liquefied wood and the mechanical properties of the cured resins. *Journal of applied polymer science*, 120, 2: 745-751
- Li K., Geng X., Simonsen J., Karchesy J. 2004. Novel wood adhesives from condensed tannins and polyethylenimine. *International journal of adhesion and adhesives*, 24: 327-333
- Ma X.J., Zhao G.J. 2010. Preparation of carbon fibers from liquefied wood. *Wood science and technology*, 44, 1: 3-11
- Maldas D., Shiraishi N., Harada Y. 1997. Phenolic resol resin adhesives prepared from alkali-catalyzed liquefied phenolated wood and used to bond hardwood. *Journal of adhesion science and technology*, 11, 3: 305-316
- Marra A. A. 1992. *Technology of wood bonding: principles and practise*. Van Nostrand Reinhold, New York: 454
- Michell A. J. 1990. 2nd-Derivative Ft-Ir spectra of native celluloses. *Carbohydrate research*, 197: 53-60
- Morohoshi N. 1991. Chemical characterisation of wood and its components. V: *Wood and cellulosic chemistry*. Hon D.N.-S. in Shiraishi N. (Ur.), Marcel Dekker, Inc., New York in Basel: 331-392
- Pan H. 2011. Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review. *Renewable & sustainable energy reviews*, 15, 7: 3454-3463
- Pan H., Shupe T. F., Hse C. Y. 2007. Characterization of liquefied wood residues from different liquefaction conditions. *Journal of applied polymer science*, 105, 6: 3740-3746
- Pandey K.K., Pitman A.J. 2003. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International biodeterioration & biodegradation*, 52:151-160
- Šernek M., Kariž M., Ugovšek A., Budija F., Petrič M. 2011. The strength and durability of novel adhesives using liquefied wood. V: *Proceedings of Ecowood 2010, Minimizing the environmental impact of the forest products industry*. Caldeira F. (Ur.), University Fernando Pessoa, Porto, Portugal: 189-195
- Ugovšek A., Šernek, M. 2009. Naravni materiali za izdelavo sodobnih lepil za les: tanin, lignin in utekočinjen les. *Les*, 61, 11-12: 451-458
- Ugovšek A., Kariž M., Šernek M. 2010. Bonding of beech wood with an adhesive mixture made of liquefied wood and phenolic

resin, V: Németh R., Teischinger A. (ur), Proceedings of the "Hardwood Science and Technology" - The 4th conference on hardwood research and utilisation in Europe. Sopron, Madžarska, 17-18 Maj 2010: 64-68

- Ugovšek A., Šernek M. 2010a. Naravni materiali za izdelavo sodobnih lepil za les: rastline in njihovi produkti. Les, 62, 1: 10-16
- Ugovšek A., Šernek M. 2010b. Naravni materiali za izdelavo sodobnih lepil za les: materiali živalskega izvora. Les, 62, 7-8: 327-332
- Ugovšek A., Šernek M. 2011. Vpliv vrednosti pH utekočinjenega lesa na trdnost in trajnost zlepljenih spojev. Les, 63, 5: 232-237
- Ugovšek A., Budija F., Kariž M., Šernek M. 2011a. The influence of solvent content in liquefied wood and of the addition of condensed tannin on bonding quality. Drvna industrija, 62, 2: 87-95
- Ugovšek A., Kariž M., Šernek M. 2011b. Bonding of wood with adhesive mixtures made of liquefied wood combined with tannin or phenolic resin. V: Ristić R. (ur.), Medarević, M. (ur.), Popović Z. (ur.). Congress Proceedings. Beograd: University, Faculty of Forestry: 1516-1524
- Ugovšek A., Pavlič M., Petrič M., Šernek M. 2012. Vpliv temperature in časa utrjevanja na površinske in kemijske lastnosti prema za iz utekočinjenega lesa. Les, 64, 5: 168-174
- Ugovšek A., Šernek M. 2013a. Effect of pressing parameters on the shear strength of beech specimens bonded with low solvent liquefied wood. Journal of adhesion science and technology, 27, 2: 182-195
- Ugovšek A., Sever Škapin A., Humar M., Šernek M. 2013. Microscopic analysis of the wood bond line using liquefied wood as adhesive. Journal of adhesion science and technology, 27, 11: 1247-1258
- Ugovšek A., Šernek M. 2013b. Characterisation of the curing of liquefied wood by rheometry, DEA and DSC. Wood science and technology, 47: 1099-1111
- Wang W. H., Zhang X. Q., Li X.P. 2008. A novel natural adhesive from rice bran. Pigment & Resin Technology, 37: 229-233
- 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
- Wu C. C., Lee W. J. 2010. Curing and thermal properties of copolymer epoxy resins prepared by copolymerized bisphenol-A and epichlorohydrin with liquefied Dendrocalamus latiflorus. Polymer journal, 42, 9: 711-715
- Zhang H. R., Pang H., Shi J. Z., Fu T. Z., Liao B. 2012. Investigation of liquefied wood residues based on cellulose, hemicellulose, and lignin. Journal of applied polymer science, 123, 2: 850-856