

Lijepljenje jelovine ligninskim ljepilom po klasičnom i VF-postupku

GLUING OF FIR WITH LIGNIN — BASED ADHESIVES USING THE CONVENTIONAL AND THE RF-METHOD

Mr. **Andrija Bogner**, dipl. ing.
Mr. **Vlatka Jirouš-Rajković**, dipl. ing.
Dr. **Vladimir Sertić**, dipl. ing.
Mr. **Hrvoje Turkulin**, dipl. ing.
Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

UDK 630*824.8

Prispjelo: 26. studenog 1992.
Prihvaćeno: 04. prosinca 1992.

Izvorni znanstveni rad

Sažetak

U radu je prikazan novi način lijepljenja jelovine aktiviranjem adhezijskih sila u drvu natrij-hidroksidom uz primjenu četiri vrste ljepila na bazi lignina. Pokus je proveden u klasičnom i VF-postupku stezanja (otvrdnjavanja). Uzorci su pokazali dobre početne čvrstoće i zadovoljavajuću vodootpornost.

Ključne riječi: lijepljenje jelovine — ljepila na bazi lignina — intenzifikacija otvrdnjavanja ljepila kondukcijom i pomoću VF-struje.

Summary

The study presents a new approach to the gluing of fir samples by the activation of adhesive forces in wood followed by the application of four types of lignin based adhesives. Conventional and RF curing methods were used in the experiment. The samples exhibited good initial strength and satisfactory water resistance.

Key words: Gluing of fir — lignin based adhesives — intensification of adhesive — curing by conduction and RF energy.

1. UVOD

Mnoga istraživanja u svijetu i kod nas usmjerena su u pronalaženje novih ljepila. Osnovne karakteristike novih ljepila trebale bi biti:

- niska cijena ljepila
- mogućnost jednostavnog postupka lijepljenja uz jeftinu opremu i mali utrošak energije
- da sirovska baza za proizvodnju bude jeftina, u dovoljnim količinama i po mogućnosti obnovljiva
- da imaju široku mogućnost primjene u drvenoj industriji
- da imaju dobra adhezivna svojstva
- da ne zagađuju okolinu.

Glavni razlog ovih istraživanja je bojazan od nestašice sintetičkih ljepila i njihova sva veća cijena. Od alternativnih ljepila koja se danas najviše istražuju možemo nabrojiti:

- ljepila na bazi tanina
- diizocijanatna ljepila
- ljepila na bazi lignina.

Tanin je polifenol i može se dobiti ekstrakcijom drva i kore nekih vrsta drveća. U novije vrijeme provode se istraživanja radi iznalaženja

mogućnosti njegove upotrebe kao ljepila ili sirovine za proizvodnju fenola, od kojeg bi se tada proizvodila fenolna ljepila. Problem je njegova niska reaktivnost, što se uglavnom rješava dodavanjem paraformaldehida i povišenjem temperature prešanja [4].

Diizocijanat se već industrijski upotrebljava kao vezivo za proizvodnju ploča. Prednosti ovog veziva su što ne zahtijeva skupu tehnologiju, što za otvrdnjavanje troši malo energije, dok su tehničke karakteristike ploča dobre. Negativne osobine, odnosno područja koja se istražuju, jesu problem prljanja ploča preše tijekom procesa prešanja, otvorenost cijanovih spojeva koji se razvijaju tijekom procesa, loše zapunjavanje sljubnica zbog niskog viskoziteta [4].

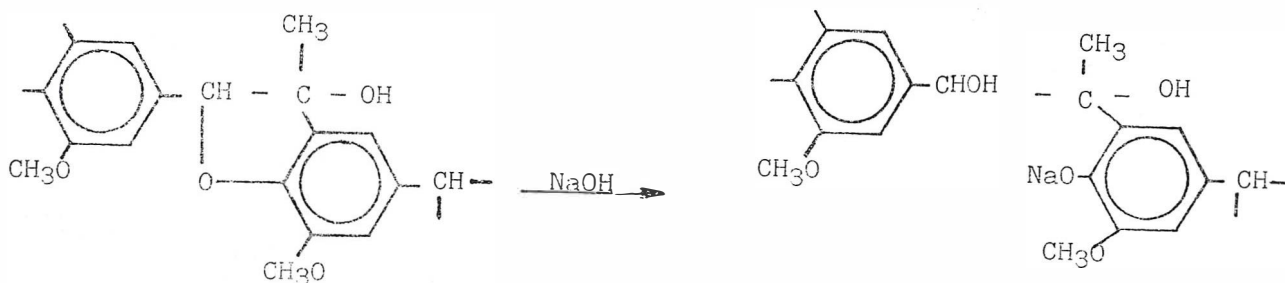
Lignin se dobiva kao nusprodukt u procesima proizvodnje celuloze. Na taj način u svijetu se danas proizvodi više od 50 milijuna tona lignina. Uporaba lignina može se podijeliti u četiri glavne skupine:

- lignin kao ostatak u drvenjači, polucelulozi i nebijeljenoj celulozi
- lignin kao gorivo
- lignin kao polimer
- lignin kao izvor nisko-molekularnih kemikalija.

Lignin se danas još uvijek uglavnom upotrebljava kao gorivo. Zbog toga istraživanja na području uporabe lignina široko su zastupljena, a ovim se israživanjem također željelo pronaći novo upotrebno područje lignina i na taj način njegova korisnija upotreba [13].

2. KEMIZAM MODIFIKACIJE POVRŠINE DRVA NATRIJ-HIDROKSIDOM

U reakciji NaOH s drvom dolazi do procesa delignifikacije. Ovaj proces odvija se cijepanjem kisikovih mostova u molekuli lignina po slijedećoj reakciji:

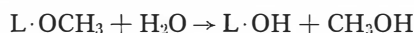


Slika 1. Reakcija delignifikacije pomoću NaOH

Fig. 1. Delignification of wood with NaOH

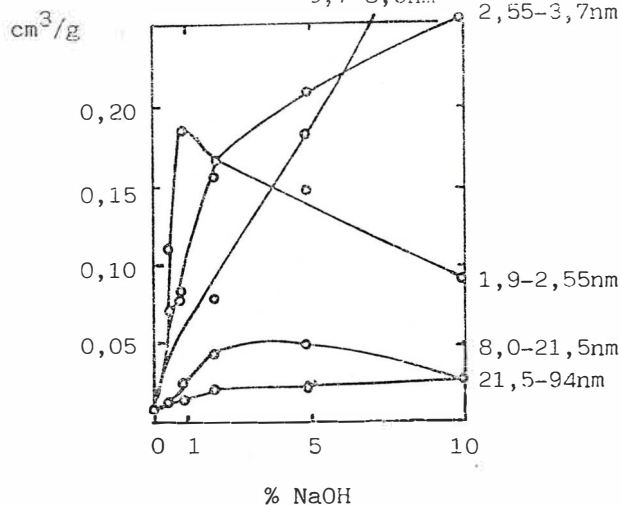
Na taj način iz lignina nastaju fenolati.

Nadalje se pod utjecajem hidrolize odcjepljuju metoksilne grupe iz lignina uz nastajanje fenolnih hidroksilnih grupa i metanola, kao što prikazuje reakcija:



Radi jednostavnosti s »L« je označen kompleks lignina.

Veličina kapilara



Slika 2. Efekt vodene otopine NaOH na volumen submikroskopskih kapilara brezovine prema istraživanjima Erinsh-a i Odintsov-a

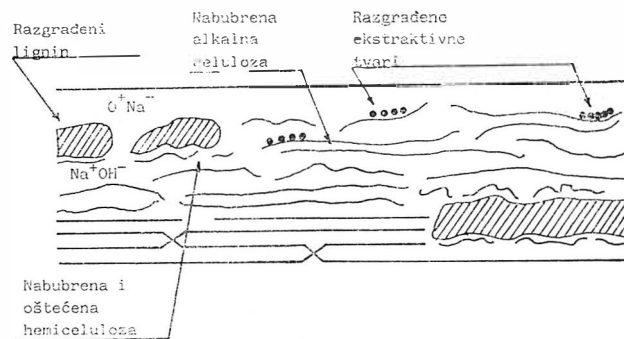
Fig. 2. Effect of aqueous sodium hydroxide on the volume of submicroscopic capillaries in birch according to Erinsh and Odintsov

Delignifikacija površine drva izaziva promjenu u submikroskopskoj strukturi sustava kapilara, jer je sada i micelarna struktura izložena alkalijskom djelovanju NaOH. Unutarnji volumen submikroskopskih kapilara doseže maksimalnu vrijednost od 0,8 cm³/g i površinu od 350—400 m²/g kod koncentracije NaOH od 10%. Ovo izaziva jako bubrenje površinskog sloja drva.

Povećanje volumena submikroskopskih kapilara raznih veličina pod utjecajem vodene otopine NaOH istraživali su prema [12] Erinsh i Odintsov 1967. i svoje rezultate su prikazali na dijagramu koji prikazujemo na slici 2.

Ovaj efekt važan je radi povećanja unutrašnje površine koja onda može sudjelovati u ad-

heziji. Drugi važan efekt je plastifikacija površinskog sloja drva, što omogućuje bolji kontakt sljubnica, dok je treći važan efekt modifikacije površine drva povećanje slobodne površinske energije stvaranjem alkalne celuloze i uklanjanjem lignina i ekstraktivnih tvari s površine. Spomenute promjene prikazane su na slici 3.

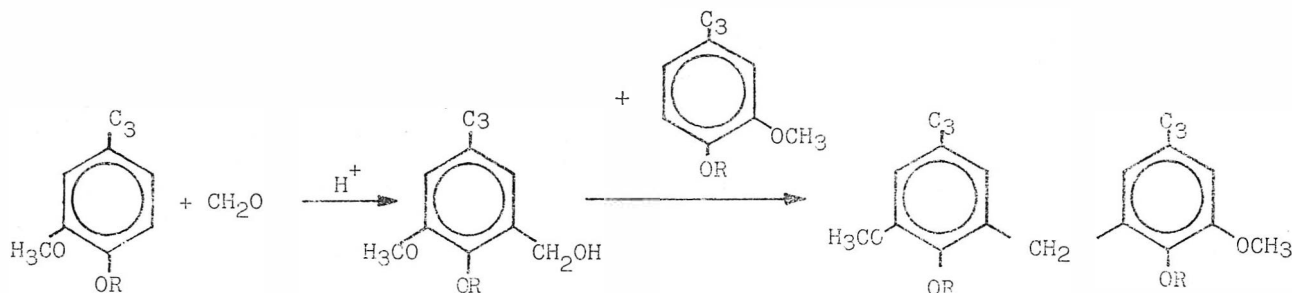


Slika 3. Shematski prikaz promjena na površini drva pod djelovanjem NaOH

Fig. 3. Schematic depiction of the effect of aqueous sodium hydroxide on the surface chemistry of wood

3. KEMIZAM LIJEPLJENJA DRVA LIGNINOM

Lignin je sastavljen od jedinica fenilpropana koje su međusobno povezane vezama ugljik — ugljik i ugljik — kisik. Kao glavni pratilac celuloze drva, prirodni lignin je higroskopian i nije topljiv u vodi, no kemijskom izolacijom lignina iz drva on postaje topljiv u vodi. Umrežavanjem



Slika 4. Reakcija umrežavanja lignina uz pomoć formaldehida

Fig. 4. Cross-linking of lignin by formaldehyde

molekula lignina preko ugljik — ugljik i eter veze smanjuje mu se sposobnost bubrenja i topljivost u vodi. Umrežavanje se postiže kondenzacijom ili u reakciji povezivanja radikala.

Formaldehid je dobro poznato sredstvo za umrežavanje, pa je radi toga i korišćen u ovom radu. Reakcija umrežavanja prikazana je na slici 4.

4. CILJ ISTRAŽIVANJA

Radi boljeg i racionalnijeg korišćenja drvene mase potrebno je istraživati nove procese lijepljenja koji će omogućiti nove i racionalnije procese prerade drva.

U finalnoj obradi drva povećava se udio lijepljenih elemenata i poluproizvoda zbog sve većeg pada kvalitete piljene građe, što je također jedan od razloga istraživanja novih tehnika lijepljenja koje će primjenjivati kvalitetna i jeftina ljepila, proizvedena od obnovljenih sirovina.

Cilj rada bio je istražiti neke mogućnosti lijepljenja jelovine ligninskim ljepilima uz prethodnu modifikaciju površine drva natrij-hidroksidom.

Istraživanje je provedeno na dva bitno različita postupka lijepljenja, ali s istim ligninskim ljepilima i sredstvima za modifikaciju sljubnica.

— U prvom postupku upotrijebljena je hidraulična preša sa zagrijanim pločama i prijenosom toplinske energije kondukcijom.

— U drugom postupku upotrijebljena je hidraulična protočna visokofrekventna preša za širinsko spajanje masiva.

5. MATERIJAL ZA ISTRAŽIVANJA

Istraživanja prvog postupka, provedena su na jelovim pločicama poluradijalne teksture, dimenzija $100 \times 100 \times 10$ mm. Pločice su držane u eksikatoru iznad prezasićene otopine soli $CaCl_2 \times 6H_2O$, kako bi se sadržaj vode u pločicama ujednačio na 8%. Sadržaj vode u pločicama kontroliran je električnim vlagomjerom RIZ-HGR-20, a vlaga zraka u eksikatoru psihrometrom.

Pločice upotrebljavane kod pokusa na VF-preši (drugi postupak) uzete su iz proizvodnje, dimenzija $400 \times 100 \times 22$ mm, a sadržaja vode 8%. Upotrebljeno je po 5 pločica za svaku vrstu ligninskog ljepila.

Za modifikaciju površine drva koristili smo se 3 M vodenom otopinom NaOH. Svrha modifikacije površine drva bila je povećanje površinske energije kako bi ligninska ljepila mogla bolje kvasiti i time ostvariti bolji kontakt drvnih polimera, jer su pored ostalog na površini kemijski modificirane ekstraktivne tvari koje bi mogle smetati u procesu lijepljenja. Drugi važan efekt su promjene u submikroskopskoj strukturi drva.

Vodena otopina NaOH plastificira drvo, što omogućuje bolji kontakt među sljubnicama. Na površini ostaje nabubrena alkalna celuloza, dok su lignin i ekstraktivne tvari razgrađene. Na taj način stvorena je vrlo reaktivna površina, pogodna za lijepljenje.

Za lijepljenje smo se koristili s četiri ligninska ljepila, pripremljena od sulfatnog crnog luga:

1. Sulfatni crni lug gustoće 38 Bé (u daljem tekstu ima oznaku A)
2. Ljepila pripremljena od crnog luga osušenog do konstantne mase i zatim otopljenog u formalinu (u daljem tekstu ima oznaku B)
3. Ljepilo pripremljeno od luga i formalina zagrijavanjem na $80^\circ C$ (u daljem tekstu ima oznaku C)
4. Ljepilo pripremljeno od lignina koji je izdvojen iz luga i zatim mu je dodan formalin (u daljem tekstu ima oznaku D)

U radu je rabljeno i resorcin-fenol-formaldehidno ljepilo, pripremljeno s dodatkom 5% katalizatora. Ovo ljepilo rabljeno je za komparaciju i u daljem tekstu ima oznaku RF, a proizvođač ljepila je CHROMOS — Zagreb.

6. METODA RADA

Od jelovih pločica dimenzija $100 \times 100 \times 10$ mm slijepljeno je u prvom procesu 35 uzoraka, iz kojih su kasnije izrađene probe za ispitivanje čvrstoće slijepljenog spoja na smik. Iz polovine uzo-

raka izrađena su, tri dana nakon lijepljenja, probe na kojima je zatim ispitana čvrstoća spoja na kidalici. Preostali dio uzoraka upotrijebljen je za ispitivanje vodootpornosti.

Uzorci su izrađeni na sljedeći način: Vodena otopina natrij-hidroksida nanosena je pomoću pipete od 2 ml po svakoj sljubnici, a nakon toga ravnomjerno je razmazana pomoću plastične lopatice. Reakcija NaOH na površini sljubnice trajala je 30 minuta. Odmah nakon toga na površinu sljubnice nanoseno je jedno od 4 preparata ligninskih ljepljiva u količini od 2 g. Ljepljivo je ravnomjerno razmazano po površini drva, a nakon toga izvršeno je prešanje. Resorcin-fenolno ljepljivo nanoseno je također u količini od 2 g po sljubnici.

Kompletan prikaz svih utjecajnih parametara dan je u tablici I.

Iz tablice I. vidljivo je da su uzorci s oznakama A, B, C i D imali modificiranu površinu s 3M vodenom otopinom NaOH, zatim je na površine sljubnica nanoseno ligninsko ljepljivo, a prešanje je izvršeno pod nešto oštrijim režimom.

Uzorci s oznakom LA imali su modificiranu površinu prije nanošenja ligninskog ljepljiva tipa D, dok uzorci s oznakom L nisu imali modificiranu površinu, a rabljena je također ligninsko ljepljivo tipa D.

Uzorci s oznakama LA, L i RF prešani su pod nešto blažim režimom, kao što je prikazano u tablici I. Uzorci s oznakom RF lijepljeni su resorcin-fenol-formaldehidnim ljepljivom i služili su za usporedbu.

Tri dana nakon lijepljenja od polovine uzoraka izrađene su probe za ispitivanje čvrstoće na

OZNAKE UZORAKA S PRIKAZOM STRAZIVANIH UTJECAJNIH PARAMETARA ZA PRVI PROCES LIJEPLJENJA

SPECIMEN GROUP IDENTIFICATION AND INVESTIGATED RELEVANT PARAMETERS FOR THE FIRST GLUING METHOD

Tablica I.

Table I.

Oznaka uzorka	Broj uzoraka	Vrsta drva	Vrsta ljepljiva	Modificirana površina s NaOH	Parametri prešanja		
					t (°C)	P _s (MPa)	(min)
A	5	JELOVINA	A	Da	150	2,0	30
B	5		B	Da	150	2,0	30
C	5		C	Da	150	2,0	30
D	5		D	Da	150	2,0	30
LA	5		D	Da	120	1,0	15
L	5		D	Ne	120	1,0	15
RF	5		RF	Ne	120	1,0	15

SREDNJE ČVRSTOĆE NA SMIK I NJIHOVE RAZLIKE

MEAN SHEAR STRENGTH VALUES AND THE SIGNIFICANCE OF THEIR DIFFERENCIES FOR VARIOUS SPECIMEN GROUPS

Tablica II.

Table II.

OZNAKA UZORKA	»SUHA« ČVRSTOĆA							»MOKRA« ČVRSTOĆA							SREDNJA ČVRSTOĆA (MPa)
	A	B	C	D	LA	L	RF	A	B	C	D	LA	L	RF	
»SUHA« ČVRSTOĆA	A					+	+		+				+	+	4,06
	B					+	+		+		+	+	+	+	3,88
	C					+	+		+			+	+		4,07
	D					+	+		+	+		+	+	+	4,93
	LA	+	+	+	+					+	+	+	+		2,73
	L	+	+	+	+				+		+	+		+	2,18
	RF					+	+		+	+			+	+	4,80
»MOKRA« ČVRSTOĆA	A					+	+		+		+	+	+		3,29
	B	+	+	+	+				+		+		+	+	2,04
	C					+	+		+			+	+		4,27
	D		+			+	+		+	+		+	+	+	5,13
	LA	+	+	+	+	+			+		+		+	+	1,26
	L	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+	—
	RF					+	+		+		+	+	+		3,76

* razlika srednjih čvrstoća je signifikantna

Razlike su ocijenjene na bazi najmanje signifikantne razlike, koja uz vjerojatnost pogreške od 5% iznosi 1,103

smik. Iz svake grupe uzoraka izrađeno je deset proba na kojima je ispitana čvrstoća lijepljenja na kidalici. Preostali uzorci su radi ispitivanja vodootpornosti tretirani potapanjem u vodi temperature 67 °C u trajanju od 3 sata, a zatim potapanjem u vodi temperature 20 °C u trajanju od 2 sata. Uzorci su zatim 24 sata sušeni na sobnoj klimi. Iz ovako tretiranih uzoraka izrađene su probe za ispitivanje čvrstoće na smik koja je ispitana na kidalici.

Parametri prešanja koje smo primjenjivali prilikom rada na VF-preši bili su frekvencija 13,56 MHz, anodna struja 2,5 A, vrijeme trajanja prešanja 1,5 min i specifični pritisak 1 MPa. Svi ostali parametri koji se odnose na ligninske preparate i modifikaciju površine isti su kao i u prvom procesu.

7. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Rezultati dobivenih srednjih čvrstoća na smik za prvi proces lijepljenja prikazani su u tablici II. U tablici je dan prikaz srednjih čvrstoća i njihova razlika koje su ocijenjene na osnovi najmanje signifikantne razlike, koja uz vjerojatnost pogreške od 5% iznosi 1,03.

Srednja čvrstoća na smicanje masivne jelovine u smjeru vlakana i kod sadržaja vode od 15% iznosi oko 5 MPa, a srednja »suha« čvrstoća jelovine lijepljene RF-ljepilom u ovom istraživanju iznosi 4,80 MPa, dok je »mokra« čvrstoća za isto ljepilo nešto manja, ali ta razlika nije signifikantna. Najveću »suhu« i »mokru« čvrstoću postigli su uzorci s oznakom D, no i ostali uzorci, osim uzoraka s oznakama L i LA postigli su dobre »suhe« čvrstoće. Nakon testiranja vodom kod uzoraka s oznakama A i B došlo je do smanjenja čvrstoće spoja, a kod uzoraka C i D došlo je do manjeg povećanja čvrstoće (razlika nije signifikantna), što se može objasniti relaksacijom unutarnjih naprežanja nakon tretiranja vodom. Uzorci s oznakom L razlijepili su se u toku tretiranja vodom. Nakon procesa lijepljenja na uzorcima s oznakama A, B, C i D primijećeno je neznatno smanjenje debljine zbog primjene visoke temperature i pritiska.

Drugi istraživani proces lijepljenja ovim ljepilima uz primjenu VF-energije nije pokazao zadovoljavajuće rezultate, jer je u procesu lijepljenja dolazilo do probijanja i paljenja uzoraka električnom iskrom, a spojevi su imali slabu čvrstoću.

8. ZAKLJUČAK

Istraživanje je pokazalo da se jelovina može dobro slijepiti aktiviranjem površine sljubnica vodenom otopinom NaOH i ligninskim ljepilima. Postignute su dobre »suhe« čvrstoće i zadovolja-

vajuća vodootpornost. Uzorci s oznakama C i D pokazali su veću »mokru« smičnu čvrstoću od uzoraka RF, koji su bili lijepljeni rezorcinfenolnim ljepilom, a kod uzoraka D ta je razlika signifikantna.

Iz rezultata istraživanja također je vidljivo da su uzorci kod kojih je ligninsko ljepilo bilo pripremljeno s formalinom pokazali veću vodootpornost. Za čvrstoću spoja važna je modifikacija površine s 3M vodenom otopinom NaOH, što se vidi po rezultatima čvrstoće uzoraka L kod kojih nije vršena modifikacija površina.

Primjena ovih ljepila zahtijeva i nešto oštrije režime lijepljenja, što dokazuje razlike u čvrstoći između uzoraka D i LA, jer je kod ovih uzoraka jedina razlika u parametrima prešanja, a veću čvrstoću ostvarili su uzorci D koji su prešani pod »oštrijim« režimima.

Istraživanja primjene VF-energije za lijepljenje jelovine ovim ljepilima nisu donijela zadovoljavajuće rezultate, jer je u procesu lijepljenja dolazilo do probijanja i paljenja, a spojevi su imali slabu čvrstoću. Ovakav rezultat može se objasniti činjenicom što su sredstva za aktiviranje površine sljubnica i ligninska ljepila proizvedena od sulfatnog crnog luga, te nisu dielektrikumi već naprotiv elektroliti koji dobro vode električnu struju, pa zbog toga vrlo brzo dostižu točku kritične jakosti električnog polja, nakon čega dolazi do probijanja električnom iskrom.

LITERATURA

- [1] Adler, E.: Lignin Chemistry — Past, Present and Future Wood Science and Technology (3) 169-250, 1977.
- [2] Christianesen, A. W.: A search for nondestructive acid catalyst for wood bonding Forest Products Journal Vol. 35, No. 9, 1985.
- [3] Erickson, J. R.: The Role of Adhesives in the Improved Use of Timber Resources J. Adhesion, 1985, Vol. 18 p. p. 273-280.
- [4] Harpole, G. B.: Comparison of Isocyanate and Phenol-Formaldehyde Bonding Costs, Wood Adhesives 1985.
- [5] Johns, W. E., June-kee, Woo: Surface Treatments for High-Density Fiberboard Forest Products Journal, May 1987, Vol 27, No. 2.
- [6] Johns, W. E., Thn Nguyen: Peroxyacetic Acid Bonding of Wood Forest Products Journal, Vol 27, No. 1, 1977.
- [7] Kelley, S. S., Young, R. A., Rammon, R. M., Gillespie, R. H.: Bond formation by wood surface reactions: Part III — Parameters affecting the bond strength of solid wood panels Forest Products Journal Vol. 33, No. 2, 1983.
- [8] Kelley, S. S., Young, R. A., Rammon, R. M., Gillespie, R. H.: Bond formation by wood surface reactions: Part IV — Analysis of furfuryl, alcohol, tannin and maleic acid bridging agents Journal of Wood Chemistry and Technology 2(3), 317-342 (1982).
- [9] Murmanis, L.: Microscopy of Acid — Activated Bonding in Wood Wood and Fiber Science, 15(3), 1983.
- [10] Rammon, R. M., Kelley, S. S., Young, R. A., Gillespie, R. H.: Bond Formation by Wood Surface Reactions: Part II Chemical Mechanisms of Nitric Acid Activation. J. Adhesion, 1982, Vol. 14, p. p. 257-282.
- [11] Raymond, A., Young, R. A., Rammon, R. M., Kelley, S. S., Gillespie, R. H.: Bond Formation by Wood Surface Reactions: Part I — Surface Analysis by ESCA Wood Science Vol. 14, No. 3, 1982.
- [12] Young, R. A., Fujita, M., River, B. H.: New approaches to wood bonding. A base-activated lignin adhesive system. Wood Science Technology 19, 363-381 (1985).
- [13] Sertić, V.: Integralno korišćenje drvene sirovine Bilten ZIDI br. 6, Zagreb 1985.