

Zamreževanje šelaka s citronsko in fosforno kislino za izboljšanje lepilnih lastnosti

Maks Brus¹, Klemen Kotnik¹, Luka Kramarič¹, Milan Šernek¹

¹ Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Ljubljana, Slovenija

E-naslov: maks.brus@bf.uni-lj.si

POUDARKI:

- Zahteve po zmanjševanju emisij formaldehida spodbujajo razvoj naravnih lepil.
- Šelak je naravni poliestar, ki ga je mogoče zamrežiti s citronsko kislino, da izpolni zahteve standarda za plastomerna lepila, uporabljena v suhih pogojih (D1).

VSEBINA:

Naraščajoče zahteve po zmanjšanju emisij škodljivih snovi predstavljajo poseben izziv na področju lepil za les. Čeprav imajo sintetična lepila odlične mehanske lastnosti in odpornost proti vodi, jih večina temelji na rakotvornem formaldehidu (urea, melamin, fenol itd.). Alternativa so naravna lepila, ki imajo praviloma nižjo trdnost, predvsem pa bistveno slabšo odpornost proti vodi. Primeri naravnih lepil so taninska, ligninska, proteinska in škrobna lepila ter lepila na osnovi šelaka. Z uporabo zamreževalcev je mogoče izboljšati lastnosti naravnih lepil, pri čemer je treba upoštevati, da morajo biti tudi zamreževalci naravni in netoksični. Šelak je naravni plastomerni poliestar, ki ga proizvajajo hrošči *Kerria lacca* in se uporablja kot politurni premaz za različne podlage ter v posebnih primerih kot lepilo. Naše pretekle raziskave so pokazale, da ima dobro trdnost, ki je blizu zahtevam standarda za plastomerna lepila v suhih pogojih (SIST EN 204:2016), vendar je odpornost proti vodi brez dodatnega zamreževanja nizka (Brus et al., 2026). Kot naravni zamreževalec se lahko uporablja citronsko kislino (CA), ki je obnovljiva, zdravju neškodljiva in tvori estrske vezi s hidroksilnimi skupinami (Chen et al., 2025; Feng et al., 2014; Šefc et al., 2009). Pogosto se k CA dodaja natrijev hipofosfit (NaH_2PO_2) kot katalizator, ki dehidrira CA v anhidrid in s tem pospeši reakcijo (Feng et al., 2014). V tej raziskavi smo z uporabo različnih analitskih metod (FTIR, DSC, ABES) proučili zamreževanje šelaka s CA kot zamreževalcem in fosforno kislino (H_3PO_4) kot katalizatorjem. Cilj je bil izboljšati mehanske lastnosti v suhem stanju in povečati odpornost proti vodi.

MATERIALI IN METODE:

MATERIALI

Uporabili smo šelak platina (Samson Kamnik d.o.o., Slovenija), citronsko kislino monohidrat (Carlo Erba Reagents SAS, Francija), etanol (Irij d.o.o., Slovenija) in fosforno kislino 85 % (Sigma Aldrich GmbH, Nemčija).

PRIPRAVA LEPILNE MEŠANICE

Lepilno mešanico smo pripravili z raztapljanjem šelaka v etanolu (60 % masni delež), nato pa smo dodali določeno količino zamreževalca (0, 10 in 20 %) ter določeno količino katalizatorja (0; 1,6; 6,7 in 13,3 %).

ZAMREŽEVANJE LEPILNE MEŠANICE

Za določitev učinkovitosti zamreževanja smo tri mešanice (SH, CA20 in CA20P13) segreli v pečici na določeno temperaturo (125, 150 in 175 °C) za določen čas (5, 10, 15, 30 in 60 min). Tako smo kasneje opravili meritve na utrjenem polimeru.

UGOTAVLJANJE KEMIJSKIH SPREMEMB

Za ugotavljanje kemijskih sprememb smo uporabili ATR-FTIR z napravo Perkin Elmer Spectrum Two in UATR nastavkom (PerkinElmer Inc., ZDA). Merilno območje je bilo 650–4000 cm^{-1} , z ločljivostjo 4 cm^{-1} in 16 posnetki na meritve.

TERMIČNA KARAKTERIZACIJA

Za določitev faznih sprememb in sprememb temperature steklastega prehoda smo uporabili Mettler Toledo DSC1/HP (Mettler Toledo, Švica). Meritve smo izvedli pri normalnem tlaku in nadtlaku 20 bar. Območje segrevanja je bilo od 20 °C do 200 °C s hitrostjo 10 °C/min in pretokom dušika 50 mL/min.

STRIŽNA TRDNOST PRI LEPLJENJU LESA

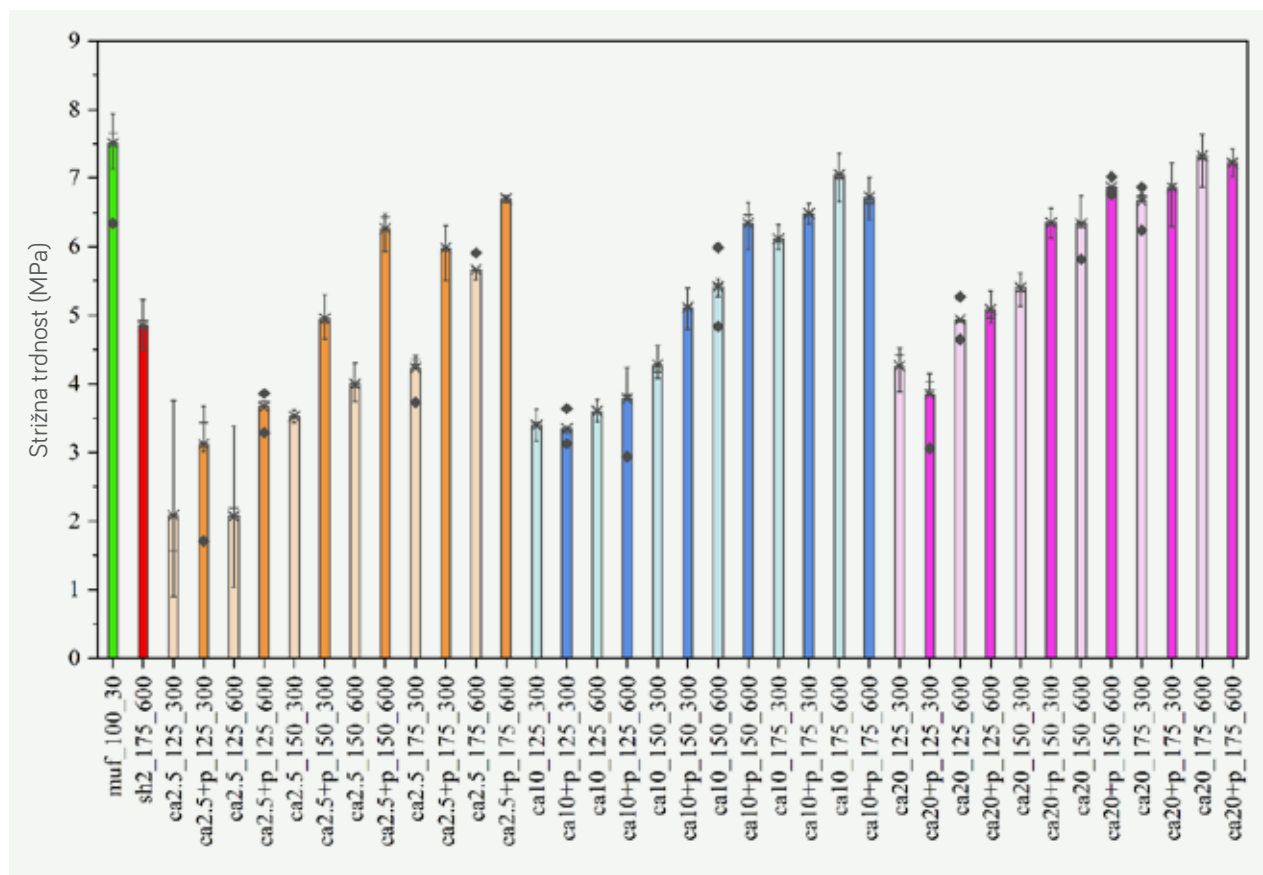
Strižno trdnost spojev z različnimi lepilnimi mešanicami smo določali s pomočjo sistema za avtomatizirano vrednotenje strižne trdnosti (ABES). Meritve smo izvedli pri dveh časih (5 in 10 min) ter treh temperaturah (125, 150 in 175 °C) za 9 različnih mešanic in kontrolo. Za 3 najbolj obetajoče kombinacije smo pripravili krivulje rasti strižne trdnosti pri 12 časih (od 15 s do 30 min). Strižno trdnost smo nato validirali z uporabo standardnega preizkusa strižne trdnosti za plastomerna lepila (SIST EN 204:2016 in SIST EN 205:2016).

UGOTOVITVE:

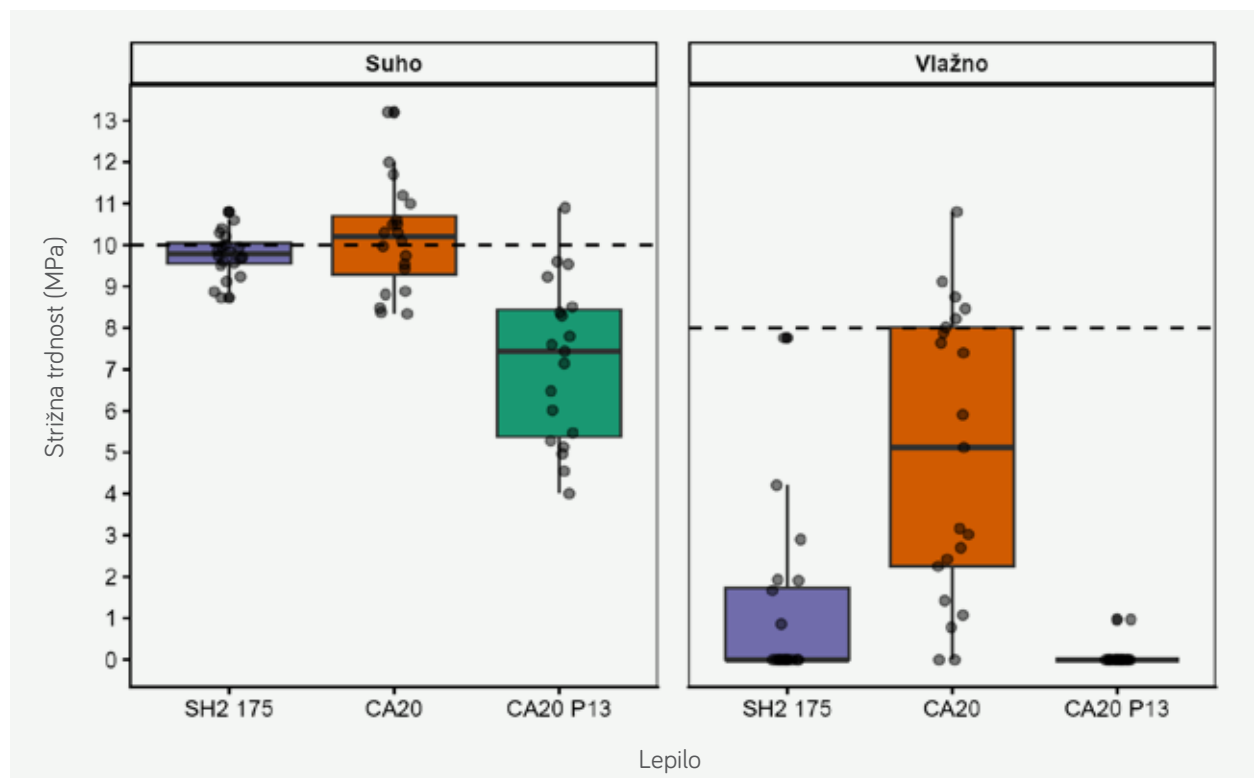
Ugotovili smo, da se z dodatkom CA v različnih koncentracijah povečuje trdnost lepilnega spoja, kar smo povezali z nastankom novih estrskih vezi, potrjenih s FTIR. DSC je pokazal, da z naraščajočo temperaturo zamreževanja narašča tudi temperatura steklastega prehoda, kar potrjuje

nastanek termično obstojnejšega polimera. Z ABES smo ugotovili, da najvišjo trdnost doseže mešanica CA20 (dodatek 20 % citronske kisline k šelaku) pri 175 °C ter da dodatek fosforne kisline povzroči zamreževanje pri nižjih temperaturah (slika 1). Mešanice z dodano fosforno kislino pri enakih pogojih dosežejo višje trdnosti, razen pri času 10 min in temperaturi 150 °C ter 175 °C. Validacija s standardnim testom je pokazala, da ima šelak zamrežen z 20 % CA trdnost nad 10 MPa, kar zadostuje zahtevam za plastomerna lepila v suhih pogojih (D1). Zaznana je bila tudi povečana vodoodpornost v primerjavi s kontrolo (slika 2). Za izboljšanje lastnosti je potrebna optimizacija parametrov lepilne mešanice ob upoštevanju reoloških lastnosti in zagotavljanju ustrezne penetracije lepila.

Slika 1: Strižna trdnost spojev s preklpom iz bukovih furnirjev, zlepljenih z različnimi lepili (MUF – kontrola melamin-urea-formaldehid, SH2 – kontrola šelak, CA-X – šelak z dodanimi X % citronske kisline, CA-X P-Y – šelak z dodanimi X % citronske in Y % fosforne kisline). Meritve prikazujejo rezultate pridobljene z metodo ABES.



Slika 2: Strižna trdnost spojev s preklpom iz bukovih lamel, zlepljenih z različnimi lepili (SH2 – kontrola šelak, CA20 – šelak z dodanimi 20 % citronske kisline, CA20 P13 – šelak z dodanimi 20 % citronske in 13 % fosforne kisline). Priprava 1 se nanaša na suhe pogoje, priprava 2 pa na izpostavljenost vodi po SIST EN 204:2016. Zahteve standarda za posamezno pripravo so označene s črtkano črto.



LITERATURA IN VIRI:

Brus, M., Jones, D., Gerardin, P., & Šernek, M. (2026). Shellac as a Renewable Bio-Based Adhesive for Wood Bonding: Toward Cleaner and Sustainable Material Solutions. *Cleaner Engineering and Technology*, 101194. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2026.101194>

European Committee for Standardization (CEN). (2016). EN 204:2016 – Classification of thermoplastic wood adhesives for non-structural applications. CEN.

European Committee for Standardization (CEN). (2016). EN 205:2016 – Adhesives – Wood adhesives for non-structural applications – Determination of tensile shear strength of lap joints. CEN.

Chen, J., Wu, J., Veldhuis, T., Picchioni, F., Raffa, P., & Koning, C. E. (2025). Mechanistic Study on Citric Acid-Based Esterification: A Versatile Reaction for Preparation of Hydrophilic Polymers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 13(1), 559–570. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c07569>

Feng, X., Xiao, Z., Sui, S., Wang, Q., & Xie, Y. (2014). Esterification of wood with citric acid: The catalytic effects of sodium hypophosphite (SHP). *Holzforschung*, 68(4), 427–433. <https://doi.org/10.1515/hf-2013-0122>

Šefc, B., Trajković, J., Hasan, M., Katović, D., Bischof Vukušić, S., & Frančić, M. (2009). Dimensional stability of wood modified by citric acid using different catalysts. *Drvna Industrija*, 60(1), 23–26

KLJUČNE BESEDE:

Naravna lepila, lepila za les, šelak, citronska kislina, zamreževanje

ZAHVALE:

Finančno je bila raziskava podprta s strani Javne agencije za znanstvenoraziskovalno in inovacijsko dejavnost RS (ARIS) v okviru raziskovalnega programa P4-0015.

CC BY SA · DOI 10.20315/SFS.191.15