

PROTEINSKA LEPILA NA OSNOVI SOJE, KRVI IN KAZEINA NEKOČ IN DANES PAST AND PRESENT PROTEIN ADHESIVES BASED ON SOY, BLOOD AND CASEIN

Doroteja VNUČEC¹, Milan ŠERNEK², Andreja KUTNAR³, Andreja GORŠEK⁴

(1) Oddelek za lesarstvo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Rožna dolina, Cesta VIII/34, 1000 Ljubljana, Slovenija, doroteja.vnucec@gmail.com

(2) Oddelek za lesarstvo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Rožna dolina, Cesta VIII/34, 1000 Ljubljana, Slovenija, milan.sernek@bf.uni-lj.si

(3) Fakulteta za matematiko, naravoslovje in informacijske tehnologije, Univerza na Primorskem, Glagoljaška 8, 6000 Koper, Slovenija; Inštitut Andrej Marušič, Univerza na Primorskem, Muzejski trg 2, 6000 Koper, Slovenija, andreja.kutnar@upr.si

(4) Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija, andreja.gorsek@um.si

IZVLEČEK

V članku je podan pregled razvoja proteinskih lepil na osnovi soje, krvi in kazeina. Članek obravnava formulacije in tehnologije lepljenja teh proteinskih lepil iz obdobja 1930–1960 ter današnje komercialne formulacije. V tem obdobju so bile namreč poraba ter tehnološke izboljšave proteinskih lepil na vrhuncu. Pri obravnavi današnjih formulacij in tehnologij lepljenja je poudarek na sojinih lepilih, saj se le-ta uporabljajo v industriji lepljenja dekorativnih vezanih, ivernih in vlaknenih plošč ter parketa. Kazein se danes uporablja le še v lepilih za protipožarna vrata, medtem ko se živalska kri v lepilih ne uporablja več. Proteinska lepila iz obdobja 1930–1960 sicer ne ustrezajo zahtevam današnjih standardov in se zato več ne uporabljajo, so pa vse opisane tehnologije še vedno uporabne in se lahko ponovno uvedejo, če bodo svetovni viri nafte usahnili.

Ključne besede: proteinska lepila, les, soja, kri, kazein, formulacije, tehnologija lepljenja

ABSTRACT

This paper reviews the development of protein adhesives, specifically soy, blood, and casein adhesives. It addresses the formulations and bonding technologies of these protein adhesives from 1930 to 1960, and current commercial formulations. Between the 1930s and 1960s the consumption and technological refinements of protein adhesives were at their peak. Addressing current formulations and bonding technologies, the emphasis is on the soy adhesives, since they are used in industry of decorative plywood, particleboard, fibreboard, and engineered wood flooring. Today, casein is used only in adhesives for fire-resistant wood doors, while animal blood is no longer utilised in adhesives. Although the formulations from 1930 to 1960 do not meet current standards and are no longer used today, all described technologies are still usable and may be reintroduced if the world's crude oil resources are dried up.

Key words: protein adhesives, wood, soy, blood, casein, formulations, bonding technology

GDK 824.41(045)=163.6
DOI 10.20315/ASetL.112.4

Prispelo / Received: 8. 11. 2016
Sprejeto / Accepted: 27. 12. 2016

1 UVOD

1 INTRODUCTION

Uporaba lepil pri izdelavi lesnih izdelkov sega vse do egipčanske, grške in babilonske civilizacije. Z eksperimentiranjem so se ljudje naučili, da lahko nekateri naravni materiali ali ekstrakti razvijejo z lesom dovolj močne vezi, tako da pri porušitvi pride do loma v lepljenem materialu in ne po lepilnem spoju. Ta opazovanja so pripeljala do razvoja lameliranega papirusa, furniranega dekorativnega lesa ter sestavljanja pohištva in glasbenih instrumentov (Lucas, 1926).

Večina takratnih lepil na osnovi naravnih surovin ne ustreza zahtevam današnjih standardov, saj je njihova odpornost proti vlagi in vodi prenizka. Glavne surovine za izdelavo lepil so bili škrob, kri in kolagenski ekstrakti iz živalskih kosti in kože (Lambuth, 2003).

Nekoliko kasneje so odkrili lepilne lastnosti mlečnih proteinov in ekstraktov ribje kože, medtem ko se je uporaba rastlinskih proteinov v lepilih začela veliko kasneje (Johnson, 1923).

Trajnost lepil je bila vedno problematična. Lepila iz škroba in proteinov so bila trajna v popolnoma suhem okolju, niso pa bila odporna proti vodi in plesni (Lambuth, 2003). Sčasoma so razvili toplotno utrjujoča lepila na osnovi krvi in kazeina, ki so bila nekoliko bolj vodoodporna, pa vendar je bila njihova trajnost omejena s takratno tehnologijo. To je omejilo uporabo lepil na proizvode, namenjene strogo notranji uporabi ali vsaj zunanji uporabi v pokritih prostorih (Lambuth, 2003). Od sredine devetnajstega stoletja se je znanje o bolj učinkovitem dispergiranju in denaturiranju proteinov zelo poglobljalo (Perry, 1944; Salzberg, 1962). Re-

zultat so bile znatne izboljšave v uporabnosti, kvaliteti lepilnih spojev in vodoodpornosti proteinskih lepil. Kljub temu pa so bila lepila še vedno premalo trajna za zunanjo uporabo. Potrebe po novih izdelkih med prvo svetovno vojno so privedle do razvoja lepil na osnovi kemijsko-denaturirane toplotno-stabilizirane krvi, ki so bila veliko bolj vodoodporna. Ta lepila so se med drugim uporabljala za sestavljanje lameliranih lesenih propelerjev za letala (Allen in Truax, 1920).

V zgodnjih dvajsetih letih dvajsetega stoletja so bila razvita prva fenol-formaldehidna (FF) in urea-formaldehidna (UF) lepila (Saunders, 1973; Knop in Scheib, 1979). Te duromerne lepilne smole so bile primerne za zunanjo uporabo, vendar so počasi utrjevale in jih je bilo težko uporabljati. Potrebe po novih izdelkih med drugo svetovno vojno so sprožile hiter razvoj teh in drugih sintetičnih lepilnih smol v smislu odpornosti proti vodi in vremenu (Arneson, 1946, cit. po Lambuth, 2003). Tehnologija proteinskih lepil se je razvijala samo za namen notranje uporabe. Sintetične lepilne smole so zaradi vse večje porabe izgubljale ceno in tako v roku desetih let postale široko dostopna lepila. Medtem so proteinska lepila, predvsem zaradi kombinacije nizke cene in sposobnosti hladnega utrjevanja, ali alternativno zaradi zelo hitrega vročega utrjevanja (dvakrat hitrejša od utrjevanja FF lepil), ostala v uporabi za lepljenje proizvodov, namenjenih notranji uporabi (U.S. Department of Commerce, 1948, cit. po Lambuth, 2003). To se je nadaljevalo v 1960-ta, ko je cena petrokemijskih lepil (FF, UF, resorcinol-formaldehidnih (RF), polivinil acetatnih in emulzijskih akrilnih lepil) postala tako nizka, da so le-ta popolnoma izrinila proteinska lepila. FF in UF smole so nadomestile lepila na osnovi krvi, soje in škroba v vseh vezanih in kompozitnih ploščah; RF smole so nadomestile kazeinska lepila pri lameliranem lesu; polivinil acetatna in emulzijska akrilna lepila so nadomestila skoraj vsa kolagenska lepila (iz živalskih in ribjih kosti/kože) v pohištvu, glasbenih instrumentih in pri notranji montaži (Forest Products Laboratory, 1987). Kljub temu se je omejena in specializirana uporaba proteinskih lepil, predvsem v kombinaciji s sintetičnimi formaldehidnimi smolami, nadaljevala (Lambuth, 2003). Z razvojem brez-formaldehidnega, bolj vodoodpornega lepilnega sistema na osnovi sojinih proteinov in sintetične polimerne smole (Li in sod., 2004; Li, 2007) se je v ZDA leta 2005 začela uporaba sojinega lepila v industriji dekorativnih vezanih plošč (United Soybean Board, 2012). Nadaljnji razvoj tega lepila je pripeljal do njegove uporabe v proizvodnji parketa ter ivernih in vlaknenih plošč (Allen in sod., 2010; Wescott in sod., 2010).

V nadaljevanju so opisana proteinska lepila za les, to so lepila na osnovi soje, krvi in kazeina. Poudarek je na sojinih lepilih, saj sestavljajo veliko večino današnjih komercialno dostopnih proteinskih lepil. Predstavljene so formulacije ter tehnologije lepljenja današnjih komercialnih sojinih lepil, poleg tega pa so predstavljena tudi najpogosteje uporabljana proteinska lepila iz obdobja 1930–1960. Takrat so bile namreč njihova poraba in tehnične izboljšave na vrhuncu (Lambuth, 2003). Ta proteinska lepila sicer večinoma ne ustrezajo zahtevam današnjih standardov za odpornost lepil proti vlagi in vodi. Kljub temu pa so še vedno uporabna in industrijsko odobrena na vseh, v nadaljevanju opisanih področjih uporabe (Lambuth, 2003). Ta proteinska lepila se lahko hitro ponovno uvedejo, če bodo svetovni viri nafte usahnili, kar bi vodilo v pomanjkanje sintetičnih lepil za potrebe lesne industrije.

2 SOJINA LEPILA

2 SOY ADHESIVES

Kot smo že omenili, se je največ sojinih lepil porabilo med letoma 1930 in 1960, nato pa so jih izpodrinila sintetična lepila. Učinkovitost in cena teh sojinih lepil se v današnjem času namreč ne more primerjati s sintetičnimi lepili (Frihart, 2016). V zadnjem času so »zelena revolucija« in nekatere nezaželene lastnosti sintetičnih lepil (kot so npr. emisije formaldehida pri UF lepilih) vodile do povečanega interesa za bio-lepila in s tem do razvoja novih formulacij sojinih lepil, ki imajo trdnost primerljivo s sintetičnimi lepili in so tudi cenovno ugodna.

V raziskavah na področju uporabe bio-polimerov v lepilih za les so se v zadnjih desetih letih največ uporabljali rastlinski proteini, saj jih je mogoče proizvajati v zadostni količini za lepila za les in imajo razumno ceno. Najpogosteje se uporablja soja zaradi njene nizke cene in dostopnosti (Frihart in Birkeland, 2014). Kot surovina za proizvodnjo lepil za les se uporablja sojina moka, saj se za prehrano ljudi ne porabi v celoti (Frihart, 2015). Čeprav na tematiko lepil na osnovi sojinih proteinov najdemo ogromno literature (Liu and Li, 2002; 2007; Li in sod., 2004; Amaral-Labat in sod., 2008; Huang in Li, 2008; Wescott in Birkeland, 2008; Liu in sod., 2010; Jang in sod., 2011; Lin in sod., 2012; Wescott in Birkeland 2012; Gu in sod., 2013; Wescott in Birkeland, 2013; Kim in Sun, 2014; Zhu in Damodaran, 2014; Jang in Li, 2015; Vnučec in sod., 2015), le-ta zaradi visoke trdnosti lepilnih spojev v suhih razmerah, nizke cene surovine in različnih možnosti modifikacije sojinih proteinov še vedno ponujajo izredne možnosti za raziskave, kako izboljšati odpornost sojinih lepil proti vlagi

in vodi. Ker se sojini proteini večinoma kombinirajo s sintetičnimi materiali, ostaja veliko možnosti za razvoj bio-lepil izključno na osnovi obnovljivih virov (Vnučec in sod., 2017). Izziv na tem področju je izboljšanje odpornosti lepilnih spojev proti vlagi in vodi. Sojina lepila so pred-polimerizirana lepila in potrebujejo trdnost in fleksibilnost za premostitev nabrekanja in krčenja lesa ter povzročitev loma po lesu (Frihart, 2016). Ta izziv v veliki meri ostaja pri izdelavi nizko cenovnega sojinega lepila z zadostno kohezivno močjo.

2.1 Viri in priprava surovin

2.1 Source of raw materials and preparation

Sojini kalčki so zaradi visoke vsebnosti trigliceridnega olja in jedilnih proteinov v primerjavi z drugimi rastlinami zelo pomemben kmetijski pridelek za civilizacije v zmernem podnebnem pasu. V zadnjem času pridelava sojinih kalčkov hitro narašča z 205 Mt leta 2004 na 306 Mt leta 2014 (FAOSTAT, 2017a) zaradi povečane porabe sojinega olja v prehrani ljudi in industrijskih kemikalijah (Vnučec in sod., 2017). Proizvodnja sojinega olja je narasla z 31 Mt leta 2004 na 46 Mt leta 2014 (FAOSTAT 2017b). Za izdelavo uporabnih proizvodov iz sojinih kalčkov le-te najprej oluščijo in nato ekstrahirajo olje (Lambuth, 2003). Ekstrakcija olja je lahko mehanska ali z uporabo topil (npr. s heksanom). Najpogostejši postopek ekstrakcije olja je ekstrakcija s heksanom, katere glavni produkt je sojino olje in stranski produkt so sojini kosmiči. Preostanek heksana se iz kosmičev, ki so namenjeni za prehrano ali za uporabo v industriji, odstrani s postopkom »flash desolventizing system« (sistem hitrega odstranjevanja topila). To je postopek sušenja oz. odstranitve topila iz sojinih kosmičev s prepihanjem s hlapi topila, v tem primeru heksana. Sojini kosmiči hitro prehajajo skozi sistem prepihanja, zato se ne segrejejo na visoko temperaturo in posledično je denaturacija sojinih proteinov minimalna (Vavlitis in Milligan, 1993). Produkt so beli kosmiči, ki se nato zmeljejo v sojino moko.

Vsebnost proteinov v brez-oljni sojini moki dosega okrog 50 % in je odvisna od vira (Frihart, 2014). Druge glavne sestavine sojine moke so ogljikovi hidrati (okoli 38 %) in pepel (okoli 6 %) (Smith in Circle, 1972; Berk, 1992; Utsumi in sod., 1997). Vlažnost po obdelavi je zelo nizka in je navadno manjša od 10 %. Za izdelavo proteinskega lepila se uporabljajo frakcije 0,149 mm, kar pomeni, da se surova sojina moka predhodno fino zmelje (Berk, 1992).

V komercialnih formulacijah se kot surovina za izdelavo sojinih lepil najpogosteje uporablja sojina moka zaradi njene nizke cene v primerjavi z ostalima izdelkoma (koncentratom sojinih proteinov (KSP) in izolatom

sojinih proteinov (ISP)). V raziskavah pa se pogosto uporabljata tudi KSP in ISP. Za proizvodnjo KSP, ki vsebuje več kot 70 % proteinov, se uporablja ekstrakcija z etanolom, s katero odstranimo topne ogljikove hidrate (Sun, 2005). ISP vsebuje več kot 90 % proteinov in se pridobiva z uporabo izoelektrične točke proteinov. Pri tem postopku se od proteinov loči večina netopnih in topnih ogljikovih hidratov.

2.2 Formulacije

2.2 Formulations

Sojina moka se v vodi omoči in nabrekne, vendar ne dispergira, zato je v takšni obliki ni mogoče uporabiti kot lepilo. Omočena sojina moka se deloma dispergira v skoraj vsaki organski ali anorganski bazi. Za popolno dispergiranje sojine moke je potrebna močna baza, kot je natrijev hidroksid. Sojino moko je pred alkalno modifikacijo treba omočiti z navadno vodo. Če je pri prvi omočitvi prisotna baza, se suha sojina moka trajno zgrudi, kar pomeni, da grudice med pripravo lepila ne razpadejo in so prisotne v pripravljenem lepilu. Medtem ko so formulacije iz obdobja 1930–1960 temeljile na alkalni modifikaciji sojinih proteinov (Lambuth, 2003), se v današnjih formulacijah večinoma uporabljajo drugi modifikatorji (npr. sečnina) (Wescott in Birkeland, 2008). Dodajajo se tudi zamreževalci, ki reagirajo z lesom in proteini, in tako izboljšajo trdnost in vodoodpornost lepila. Sojina lepila se uporabljajo za lepljenje parketa, ivernih in vlaknenih plošč. Trenutno se jih največ porabi za proizvodnjo dekorativnih vezanih plošč (za notranjo uporabo) (Frihart, 2016).

2.2.1 Današnje komercialne formulacije

2.2.1 Current commercial formulations

Li in sod. (2004) ter Li (2007) so razvili lepilni sistem s sojinimi proteini in petrokemijskim zamreževalcem poliamidoamin epiklorohidrinom (PAE - komercialno ime Kymene®). To lepilo je bilo prvotno sestavljeno iz ISP in PAE, za komercialne namene pa se namesto ISP uporablja sojina moka. Prvotna formulacija tega lepila je temeljila na alkalni modifikaciji sojine moke. Sojina moka se je najprej dispergirala v destilirani vodi, nato pa še alkalno modificirala z natrijevim hidroksidom pri pH 10 in temperaturi 50 °C. Koncentrat te mešanice se je nato zmešal s PAE. Alkalna modifikacija v kombinaciji s PAE se je zaradi kratkega časa uporabnosti lepila izkazala za neprimerno (Frihart in sod., 2010). Nadaljnje raziskave so pokazale, da sečnina učinkovito denaturira sojine proteine in omogoči močnejše interakcije denaturiranih proteinov z lesom in zamreževalcem (Wescott in Birkeland, 2008). Tehnologija uporabe PAE v sojinih lepilih se je razvijala naprej in patentirane so

številne različice teh lepil (Wescott in Birkeland, 2008; 2010; 2012; 2013; Brady in sod., 2013; Varnell in sod., 2013; Allen in sod., 2014).

Tehnologija uporabe PAE v sojinih lepilih se je v ZDA začela komercialno uporabljati leta 2005 za proizvodnjo vezanih plošč za notranjo uporabo (Allen in sod., 2010; Wescott in sod., 2010). Ta tehnologija se je, z namenom uporabe v drugih lesnih kompozitih, ki zahtevajo lepila z drugačnimi lastnostmi, razvijala dalje (Wescott in sod. 2010). Za lepljenje furnirja je na primer potrebno lepilo z višjo viskoznostjo, kar prepreči pregloboko penetracijo in preboj lepila na zunanjo površino, kot za lepljenje iveri in vlaken, kjer se lepilo nanaša z brizganjem. Tako so razvili nove, izboljšane formulacije sojinih lepil, imenovane Soyad® (Frihart in sod. 2010), ki se uporabljajo tudi pri proizvodnji parketa, ivernih plošč in vlaknenih plošč srednje gostote (MDF) (Allen in sod., 2010; Wescott in sod., 2010, Solenis; 2016). Nove generacije lepil Soyad® imajo številne prednosti, kot so visoka vsebnost suhe snovi, daljši čas uporabnosti in možnost nakupa pripravljene lepila (Frihart in sod., 2010). Čeprav je vsebnost suhe snovi visoka in sicer od 40 % do 60 % (prva generacija < 40 %), je viskoznost relativno nizka (od 300 mPas do 5000 mPas, prva generacija od 15.000 mPas do 100.000 mPas), kar omogoča nanos lepila z brizganjem. Imajo podaljšan čas uporabnosti ter skladiščenja, kar omogoča ustreznejšo uporabo in prodajo že pripravljene lepila. Pred tem znanstvenim prebojem so se sojina lepila (tudi prva generacija Soyad®) pripravljala neposredno pred lepljenjem, v proizvodnji lesnih kompozitov, kar je zahtevalo investiranje podjetja v opremo za pripravo lepila. V naslednji stopnji razvoja so iz dvo-komponentnih lepil razvili eno-komponentna, kar omogoča njihovo takojšnjo uporabo. Lepila so zelo učinkovita, lepljeni lesni kompoziti pa imajo trdnost primerljivo ali celo boljšo od kompozitov, lepljenih z UF-smolami.

Na Kitajskem se za proizvodnjo MDF in vlaknenih plošč visoke gostote (HDF) ter za proizvodnjo parketa uporabljata lepila SOYBABY® in OZERO® (Yang in sod., 2011). Lepilo SOYBABY® je bolj vodoodporno od UF-lepil. Obe lepila pa imata pomanjkljivost, in sicer je pomanjkljivost SOYBABY® lepila povezana z visoko temperaturo lepljenja (višja od 170 °C), medtem ko ima OZERO® zelo visoko viskoznost (višjo od 50.000 mPas) (Yang in sod., 2011). Proliat™ se uporablja za lepljenje vezanih in ivernih plošč (Cargill, 2016).

2.2.2 Formulacije iz obdobja 1930–1960

2.2.2 Formulations from 1930 to 1960

V formulacijah iz obdobja 1930–1960 so se za dispergiranje sojine moke uporabljale baze. Tako glede na

uporabo močne ali šibke baze ločimo močno in šibko alkalna sojina lepila, katerih formulacije ter postopke priprave je opisal Lambuth (2003). Za izdelavo sojinega lepila z maksimalno kakovostjo lepilnega spoja je bilo treba sojino moko dispergirati v močni bazi, kot sta natrijev hidroksid ali trinatrijev fosfat (Brother in sod., 1940, cit. po Lambuth, 2003). Te disperzije so imele pH vrednost nad 12. Čeprav je bil proces alkalne disperzije bistven za lepljenje, je alkalna hidroliza sčasoma povzročila postopen razpad proteinov. Posledica razpada proteinov je bila postopna izguba viskoznosti in s tem lepilne funkcionalnosti, zato je bil čas uporabnosti teh sojinih lepil le od 6 h do 12 h od priprave (Lambuth, 2003).

Močno alkalna sojina lepila so bila, v nanešenem filmu, skoraj brezbarvna, med utrjevanjem pa so razgrajevala les, na površini lesa pa so se pojavili rdečkasto-rjavi madeži (Truax, 1929). V primeru potrebe po brezbarvnem lepilnem spoju je treba omočeno sojino moko dispergirati v manj močni bazi, kot sta npr. kalcijev hidroksid ali amoniak (Davidson in Laucks, 1931). Trdnost lepilnih spojev, lepljenih s šibko alkalnimi sojinimi lepili, je precej manjša od trdnosti lepilnih spojev, lepljenih z močno alkalnimi disperzijami (Lambuth, 2003).

Formulacije močno in šibko alkalnih sojinih lepil so vsebovale tudi protipenilec, in sicer borovo ali dizelsko olje. Za ohranjanje viskoznosti in s tem podaljšanje časa uporabnosti ter za izboljšanje vodoodpornosti se uporablja sveže hidrirano apno (kalcijev hidroksid ali alternativno natrijev borat ali mononatrijev fosfat), pri močno alkalnih formulacijah pa se lahko uporablja še natrijev silikat (Laucks in Davidson, 1928). Poleg omenjenih dodatkov pa so dodajali še biocidna sredstva, ki so zagotovila večjo odpornost proti nastanku plesni pri izpostavitvi visoki vlažnosti. Brez zaščite so tudi toplotno utrjena sojina lepila splesnela, ko se je vsebnost vlage v lepljenem lesu približala 20 % (Douglas Fir Plywood Association, 1952, cit. po Lambuth, 2003).

Mešanje teh sojinih lepil je bilo zelo preprosto. Sojino moko so najprej omočili z navadno vodo. Kot pri vseh proteinskih lepilih je morala biti prva mešanica gosta, da so se razgradile vse obstoječe grudice suhega praha. Ko se je sojina moka enakomerno omočila, se je nadaljeval postopek redčenja in alkalnega dispergiranja. Odvisno od namena uporabe je bilo dodajanje vode prilagojeno različnim viskoznostim v širokem razponu, in sicer od 500 mPas do 25.000 mPas pri 25 °C. Za lepila za briketiranje in lameliranje papirja je bila običajna viskoznost od 500 mPas do 5000 mPas, medtem ko je bila za lepila, namenjena za hladno stiskanje vezanih plošč, primerna viskoznost od 10.000

mPas do 20.000 mPas (Golick in Galber, 1946). Viskoznosti formulacij za vroče stiskanje so bile v območju od 5000 mPas do 25.000 mPas.

Močno alkalna sojina lepila so se uporabljala za lepljenje vezanih plošč, namenjenih za notranjo uporabo (U.S. Department of Commerce, 1948, cit. po Lambuth, 2003) ter za sestavljanje montažnih lesenih gradbenih elementov (Arneson, 1946, cit. po Lambuth, 2003). Njihove glavne prednosti so bile zelo nizka cena, zmožnost lepljenja skoraj vseh suhih lesnih površin ter utrjevanje pri vročem in hladnem stiskanju.

Šibko alkalna sojina lepila so se pogosto uporabljala kot vezivo za brikete iz lesa, oglja in drugih delcev, ki imajo sposobnost absorpcije. Še posebej uporabna so bila za lameliranje papirja in lesa, kjer je potreben brezbarven lepilni spoj in minimalno nabrekanje lepilnega filma pri izpostavljenosti visoki vlažnosti (Sheeran, 1957). Ta lepila niso bila primerna za konstrukcijsko uporabo zaradi slabše trdnosti (Lambuth, 2003).

2.3 Nanos in lepljenje

2.3 Application and bonding

Sojina lepila z nizko viskoznostjo (npr. za briketiranje) se običajno nanašajo z brizganjem, medtem ko se lepila za lameliranje papirja ali lesa navadno nanašajo z valjčkom ali lopatico (Lambuth, 2003). Lepila za lepljenje vezanih plošč in masivnega lesa, ki imajo višjo viskoznost, so omejena na nanašanje z nanašalnim valjem ali z ekstrudiranjem. Ekstrudiranje je brizganje segretega lepila na premikajočo se površino lepljenca. Lepilo se pred brizganjem segreva z namenom znižanja viskoznosti, kar omogoči njegovo brizganje. Pri lepljenju majhnih površin se lahko sojino lepilo enostavno nanese s čopičem.

Velika prednost proteinskih lepil je možnost vročega in hladnega lepljenja/stiskanja, saj imajo ta lepila pod tlakom sposobnost vročega in hladnega utrjevanja. Proteinska lepila razvijejo lepilno trdnost predvsem z izgubo vode iz lepilnega filma in absorpcijo te vode v les. To zahteva daljši čas, kot ga dopušča valjčno stiskanje, zato se je pri lepljenju lesnih proizvodov le-to izkazalo za neuspešno (Lambuth, 2003). Kratko intenzivno stiskanje iz lepilnega spoja iztisne še tekočo lepilno mešanico, zato je stiskanje prekratko za izgubo vode iz lepilnega spoja in njeno absorpcijo v les ter posledično za želiranje lepila. Izjema je lameliranje papirja na papir ali papirja na les z uporabo mehkega gumijastega valja ali krtačnega valja (Stillinger in Williams, 1955). Takšno lepljenje je pri hitri valjni proizvodnji izvedljivo, saj suh papir zelo hitro absorbira vodo iz še neutrenjenega proteinskega lepilnega filma.

2.3.1 Tehnologije lepljenja za formulacije iz obdobja 1930–1960

2.3.1 Bonding technology for formulations from 1930 to 1960

Hladno stiskanje se je uporabljalo v proizvodnji vezanih plošč iz lesa iglavcev (Lambuth, 2003). Pri hladnem stiskanju pod tlakom med 1,2 MPa in 1,4 MPa so lepila dosegla zadostno trdnost v času med 15 min in 20 min in so lahko lepljenje odstranili iz vpenjalne naprave brez nevarnosti delaminacije. Utrjevanje se je nato zaključilo v naslednjih 6 h do 12 h med skladiščenjem lepljencev pri sobni temperaturi. Zaprti čas je znašal 5 min, skupni čas sestave vezane plošče ni smel preseči 25 min. Nanos lepila je bil odvisen od debeline jedrnega/srednjega furnirja in je znašal od 305 g m⁻² do 367 g m⁻². Temperatura furnirja je morala biti nižja od 43 °C, njegova vlažnost pa nižja od 8 %, kar je veljalo tudi za vroče stiskanje. Pri vročem stiskanju sta bila temperatura in čas stiskanja odvisna od debeline plošč in števila lepljenih slojev. Temperatura stiskanja se je gibala v razponu od 110 °C do 132 °C, čas stiskanja pa od 3 min do 11 min. Specifični tlak stiskanja je moral biti najmanj 1,4 MPa. Nanos lepila je bil odvisen od debeline jedrnega/srednjega furnirja in je znašal od 195 g m⁻² do 245 g m⁻². Skupni čas sestave za eno stiskanje ni smel preseči 15 min.

3 LEPILA NA OSNOVI KRVI IZ OBDOBJA 1930–1960

3 BLOOD ADHESIVES FROM 1930 TO 1960

Lepila na osnovi krvi so se v obdobju med 1930 in 1960 pogosto uporabljala za lepljenje dekorativnih vezanih plošč. Še pogosteje so se uporabljala kot dodatki drugim proteinskim lepilom (predvsem sojinim) in FF-smolam. Lepila na osnovi krvi so FF-lepilnim smolam dodajali z namenom znižanja cene ali kot dodatek za penjenje (Monsanto Company, 1968, cit. po Lambuth, 2003; Nylund, 1987, cit. po Lambuth, 2003). Kasneje je v teh aplikacijah krvne proteine nadomestila sojina moka, saj je stroškovno konkurenčnejša, preprečuje neprijetne vonjave in je varnejša za uporabo (United Soybean Board, 2012). Danes se krvni proteini v lepilih za les verjetno ne uporabljajo več (Frihart, 2016).

3.1 Vir in priprava surovin

3.1 Source of raw materials and preparation

Osnovna surovina za lepila na osnovi krvi je bila živalska kri, posušena z razprševanjem (Lambuth, 2003). Sušenje z razprševanjem je postopek, pri katerem disperzijo krvi, ki mora imeti ustrezno nizko viskoznost, razpršimo skozi šobo v drobne kapljice. Površina tekoče disperzije je tako mnogo večja ter

omogoča hitrejšo in učinkovitejšo izhlapevanje vode iz kapljic, ko le-te pridejo v stik s segretim sušilnim plinom v sušilni komori. Tako nastanejo majhni trdni delci krvi. Praktično vsi proteini v živalski krvi, vključno s serumskim albuminom in globulinom ter hemoglobinom, so se lahko dispergirali v uporabno lepilo (Meyer, 1950). Fibrin (snov za strjevanje krvi) so zaradi nestabilnosti v raztopini včasih pred sušenjem odstranili z agitacijo ali acidifikacijo. Agitacija fibrina lahko poteka na dva načina, to je z mešanjem krvi s sterilno leseno palčko ali s stresanjem steklenice s krvjo, ki vsebuje steklene kroglice. Fibrin se prime na leseno palčko ali se nabere na steklenih kroglicah. Posušena kri je bila, razen preostale vsebnosti vlage, v bistvu 100 % aktivno proteinsko lepilo.

Za uporabo v lepilih je bila najprimernejša goveja in prašičja kri, uporabljala pa se je tudi ovčja in konjska (Lambuth, 2003). Kri perutnine zaradi visoke vsebnosti lizina ni bila primerna surovina za izdelavo lepil in se je skoraj izključno uporabljala kot dodatek krmi ali kot vezivo. Razlike v viskoznostih lepil so bile velike in odvisne od vrste posušene krvi. Goveja kri je imela najvišje vrednosti, medtem ko je imela perutninska najnižje vrednosti. (Drugge in Hine, 1960). Na viskoznost in vsebnost vode so vplivali starost živali, prehrana, aktivnost in drugi dejavniki. Zato so posušeno topno kri za industrijske namene navadno mešali v velikih količinah, da so zagotovili povprečne in ponovljive lastnosti lepilnih formulacij.

Pri sušenju krvi z razprševanjem so proteini ohranili topnost v vodi, niso pa se denaturirali (Lambuth, 2003). Razvoj tega postopka sušenja je omogočil zbiranje, procesiranje in shranjevanje krvi za kasnejšo uporabo. Spreminjanje procesnih pogojev, kot so temperatura, trajanje določene stopnje procesa in vlažnost, je vplivala na topnost krvi v vodi (Lambuth, 1967). Raztopini krvi so včasih pred sušenjem dodajali denaturante, kot je glioksal, ki so spremenili lastnosti lepila kot npr. viskoznost in stabilnost med skladiščenjem (Karjala in Dering, 1967). Topnost posušene krvi je bilo mogoče nadzorovati. Z natančnostjo $\pm 5\%$ so lahko pripravili posušeno kri s topnostjo v območju od 20 % do 95 %. Posušena kri s topnostjo, nižjo od 20 %, ni bila primerna za uporabo, saj so jo lahko ponovno raztopili samo v močno alkalni raztopini, ki pa je razgradila velik del lepilnih proteinov. Takšno nadzorovanje območja topnosti posušene krvi je omogočalo formuliranje lepil različnih uporabnosti in učinkovitosti. Na splošno je veljalo, da nižja kot je topnost posušene krvi, večja je granulacija/zrnavost suhe krvi in vsebnost vode v alkalni disperziji (Sheeran, 1959). Na primer, lepila na osnovi krvi s topnostjo med 20 %

in 40 % so bila odlična za hladno stiskanje zaradi zrnate sprejemljivosti proteinov (Meyer, 1950). Pri vročem stiskanju pa so takšna lepila tvorila lepilne spoje, ki so bili dobro odporni proti vodi in plesni ter skoraj primerni za zunanjo uporabo. Za primerjavo je posušena kri z visoko topnostjo v območju od 85 % do 93 % omogočala zelo gladke alkalne disperzije z nekoliko nižjo vsebnostjo vode. Takšni posušeni krvi z visoko topnostjo so za doseganje primerne zrnavosti navadno dodajali sojino moko. Za doseg takšne funkcionalne sprejemljivosti gradnikov so lahko uporabljali tudi polnilo na celulozni osnovi, kot je lesna moka ali moka iz lupine oreščkov.

3.2 Formulacije

3.2 Formulations

Posušeno kri so najprej omočili ali ponovno raztopili v navadni vodi in nato izpostavili enemu ali več korakom alkalnega dispergiranja. V ta namen so vodni disperziji krvnih proteinov dodali močno (natrijev hidroksid) ali srednje močno bazo (hidrirano apno) ali pa po korakih najprej srednje močno in nato še močno bazo. V nasprotju z rastlinskimi proteini so krvni proteini z visoko topnostjo omogočali visoko trdnost lepilnih spojev tudi pri dispergiranju v srednje močnih bazah, kot sta hidrirano apno in amoniak (Forest Products Laboratory, 1936, cit. po Lambuth, 2003). Primer formulacije takšnega lepila je opisal Lambuth (2003). Ta lepila so bila, še posebej z dodanim denaturantom (npr. paraformaldehidom), najbolj dostopna vodoodporna lepila v tistem času (Truax, 1929). Čas uporabnosti takšnega lepila je bil od 6 h do 8 h (od priprave). Utrjevala so z vročim in hladnim stiskanjem, vroče stiskanje pa je omogočalo trajnejše lepilne spoje.

Lambuth (2003) je predstavil tudi primere tipičnih formulacij lepil na osnovi krvi z nizko topnostjo, ki so se uporabljala za lepljenje vezanih plošč za notranjo uporabo. Medtem ko se je za omočenje krvi z nizko topnostjo (20 %) uporabljala hladna voda (16–21 °C), pa se je za omočenje krvi z visoko topnostjo (90 %) uporabljala topla voda s temperaturo 63 °C, ki je med mešanjem lepila povzročila koagulacijo krvi in znižala njeno topnost (U.S. Plywood Corporation, 1952, cit. po Lambuth, 2003). Ta lepila so prav tako utrjevala z vročim in hladnim stiskanjem. Za doseganje standardov za vezane plošče v letih od 1930 do 1960 tem lepilom navadno ni bilo treba dodajati biocidov ali denaturantov.

Posebna skupina denaturantov za krvne proteine, ki so se primarno uporabljali s krvjo z višjo topnostjo, so bile alkalne FF-smole. Šibko alkalne FF-smole z nizko molekulsko maso so povzročile granulacijo dispergiranih krvnih proteinov brez večjega vpliva na

viskoznost, običajno so jo le malo znižale (Carmichael, 1945). Močno alkalne FF-smole z visoko stopnjo pretvorbe, kot so smole, ki so se uporabljale za lepljenje vezanih plošč, so ob neskrbni uporabi navadno povzročile hitro zgostitev in želiranje disperzij (Ash in Lambuth, 1954; Cone, 1959). Smole s srednjo stopnjo pretvorbe in srednjo alkalnostjo skoraj niso imele vpliva na dispergirano kri. Te interakcije so izkoriščali za formuliranje lepil na osnovi krvi in smol v različnih kombinacijah za različno uporabo vročega stiskanja (Lambuth, 2003).

Lepila na osnovi krvi so uporabljali tudi kot dodatek FF-lepilnim smolam. Te smole so bile primerne za vroče stiskanje vezanih plošč ali furniranje, izdelki pa so bili primerni za zunanjo uporabo (Monsanto Company, 1968, cit. po Lambuth, 2003). Tudi v majhnih dodanih količinah je živalska kri skrajšala čas vročega stiskanja od 20 % do 30 % v primerjavi s samostojno uporabljeno FF-smolo.

Živalsko kri so uporabljali tudi kot sredstvo za penjenje FF-lepil (Nylund, 1987, cit. po Lambuth, 2003). Za takšno uporabo je bila najbolj primerna kri s topnostjo 80 %. Ta lepila so se uporabljala za proizvodnjo vezanih plošč na avtomatiziranih proizvodnih linijah. Lepilo se je mešalo s posebno visoko hitrostjo in prehajalo skozi sistem, ki je v mešanico vpihal zrak, kar je z zelo finimi zračnimi mehurčki znižalo gostoto lepila (Lambuth, 2003). Lepilo z nizko gostoto se je nato brizgalo na površine furnirja, ki so se potem sestavile in vroče stisnile v vezano ploščo, primerno za zunanjo uporabo. Največja prednost takšnega lepila so bili občutno nižji stroški. V primerjavi s konvencionalno uporabo FF-lepil je prihranek znašal do 25 %.

3.2.1 Lepila na osnovi soje in krvi

3.2.1 Soy-blood based adhesives

Med letoma 1940 in 1960 so bila lepila na osnovi sojinih proteinov v kombinaciji s krvnimi proteini najpogosteje uporabljena veziva za izdelavo konstrukcijskih vezanih plošč za notranjo uporabo (U.S. Department of Commerce, 1948, cit. po Lambuth, 2003). Topna živalska kri, predhodno posušena z razprševanjem, je bila precej draga, vendar je vsebovala proteine, ki so bili zelo učinkoviti za lepljenje. Lepila na osnovi sojine moke v kombinaciji s topno živalsko krvjo so imela najboljše lastnosti vsakega posameznega materiala (Cone in Galber, 1934). Cena je bila zmerna, rahlo zrnata sprejemljivost gradnikov zaradi sojine moke je bila idealna za lepljenje lesnih izdelkov. Časi vročega stiskanja so bili tudi do 1 min krajši od tistih, ki so bili potrebni za utrjevanje sojinih lepil. Lepilni spoji pa so bili zaradi duroplastičnih lastnosti krvi bistveno bolj vodood-

porni kakor tisti, ki so bili zlepljeni s čistimi sojinimi lepili (Lambuth, 2003). Velika prednost je bila, da je za izdelavo učinkovitega lepila bilo treba tako sojine kot krvne proteine najprej omočiti v nevtralni vodi, nato pa dispergirati v močni bazi. Sojini in krvni proteini so bili kompatibilni v vseh razmerjih, kar je omogočilo razvoj lepil z različno ceno in učinkovitostjo. Sestavine in priprava formulacij mešanih sojinih lepil z nizko in visoko vsebnostjo krvi, ki so se uporabljala med letoma 1940 in 1960, je opisal Lambuth (2003).

Lepila na osnovi krvi ter mešana lepila na osnovi soje in krvi so pripravljali praktično v enakem zaporedju in na enak način kot sojina lepila (Lambuth, 2003). Vse formulacije je opisal Lambuth (2003). Razponi viskoznosti lepil na osnovi krvi ter mešanih lepil na osnovi soje in krvi so bili nekoliko nižji, običajno od 5000 mPas do 8000 mPas za formulacije, namenjene za vroče stiskanje, in od 8000 mPas do 20.000 mPas za gostejša in bolj zrnasta lepila, namenjena za hladno stiskanje. Lepila je bilo mogoče uporabiti takoj po pripravi. Pri sobni temperaturi so bila uporabna od 6 h do 8 h.

3.3 Nanos in lepljenje

3.3 Application and bonding

Lepila na osnovi krvi so na lesne površine nanašali z nanašalnim valjem, lopatico ali z ekstrudiranjem (Lambuth, 2003). Nanos z brizganjem ni bil mogoč, saj bi za takšen postopek nanašanja lepila le-to morali razredčiti pod mejo viskoznosti, ki bi omogočala ustrezen nastanek lepilnega spoja. Glavna prednost alkalno dispergiranih lepil na osnovi krvi pred drugimi lesnimi lepili, razen sintetičnih RF-smol, je bila njihova občutljivost za toploto, kar je omogočalo izredno kratek čas utrjevanja pri vročem stiskanju (Estep in sod., 1959). Časi stiskanja lepil na osnovi krvi so znašali polovico časa stiskanja komercialnih FF-smol za lepljenje vezanih plošč. Prav tako so bili časi stiskanja dosti krajši kot pri sojinih lepilih. Temperatura in čas stiskanja sta bila odvisna od debeline plošč in števila lepljenih slojev. Specifični tlak stiskanja je moral biti najmanj 1,2 MPa. Nanos lepila je znašal od 171 g m⁻² do 244 g m⁻² in je bil odvisen od debeline furnirja. Skupni čas sestave ene plošče pred stiskanjem ni smel preseči 16 min. Temperatura furnirja je morala biti nižja od 43 °C, njegova vlažnost pa nižja od 8 %. Takšni pogoji vročega stiskanja so bili primerni za vse formulacije lepil na osnovi krvi ter tudi za mešana lepila na osnovi soje in krvi, ki so vsebovala vsaj polovico krvi kot aktivne proteinske sestavine.

Lepila na osnovi krvi ter mešanice na osnovi soje in krvi, ki so imela ustrezno visoko viskoznost in zr-

navost, so lahko hladno stisnili enako kot sojina lepila. Takšna lepila so morala vsebovati okoli 5 % biocida (glede na vsebnost suhe snovi), da so zadostila standardom za odpornost proti plesnim (Douglas Fir Plywood Association, 1952, cit. po Lambuth, 2003).

4 KAZEINSKA LEPILA IZ OBDOBJA 1930–1960

4 CASEIN ADHESIVES FROM 1930 TO 1960

Lepilne lastnosti kazeinske skute iz mleka so odkrili že pred stoletji. Kazeinski proteini, zmešani s preprosto bazo, kot je hidrirano apno, so postali pomembno lepilo za pohištvo, za platna renesančnih slik ter vezivo za barvne pigmente (Spellacy, 1953; Salzberg, 1962). Kazeinska lepila so se zaradi zelo dobre trdnosti in tudi vodoodpornosti uporabljala v industriji lepljenega konstrukcijskega lesa (Lambuth, 2003). Kazeinskim lepilom so za izboljšanje določenih lastnosti, kot je hitrejša izguba vode iz neutrenega lepilnega spoja in absorpcija te vode v les, dodajali sojino moko. Največja prednost teh mešanih lepil na osnovi soje in kazeina je ohranjanje močne adhezije v primeru gorenja vse dokler ne zoglejijo (Lambuth, 2003). Zato se še danes uporabljajo za lepljenje protipožarnih vrat (Frihart, 2016).

4.1 Vir in priprava surovin

4.1 Source of raw materials and preparation

Kazein se pridobiva iz posnetega mleka z obarjanjem z anorgansko kislino (navadno HCl ali H_2SO_4) pri pH 4,5. Lahko pa se posnetemu mleku dodajajo bakterije (sirilo), ki pretvarjajo laktozo (mlečni sladkor) v laktozno kislino, kar obori kazein. Obarjana proteinska skuta se spere s toplo ali hladno vodo (odstranjevanje kisline) in nato posuši in zmelje. Cena industrijskega kazeina je odvisna od svetovne porabe mleka in njegovih proteinov, zato močno variira skladno s spremembami v ponudbi in povpraševanju po mlečnih izdelkih.

4.2 Formulacije

4.2 Formulations

Za pripravo lepil so uporabili delce mletega kazeina velikosti od 250 μm do 500 μm (Sutermeister in Brown, 1939). Pri večjih delcih ($> 500 \mu m$) je obstajala možnost nepopolnega dispergiranja kazeina med pripravo lepila, medtem ko so pri manjših delcih ($< 250 \mu m$) pri omočenju opazili nagnjenje k tvorjenju grudic. Pri kazeinskih lepilih v suhi obliki, ki so bila najpogosteje uporabljena vrsta kazeinskih lepil, je bilo predhodno oljenje suhih sestavin zelo pomemben korak pri proizvodnji lepila. Preprečevalo je navlažitvev alkalnih soli v suhi mešanici, ki bi med skladiščenjem povzročila prezigodnji vpliv baze na kazein. Oljenje je upočasnilo

tudi raztapljanje teh soli v vodi med mešanjem lepila, kar je omogočilo, da so se kazeinski delci v razmeroma nevtralni vodi omočili brez nastanka grudic.

Formulacije kazeinskih lepil so vsebovale tudi hidrirano apno. Visoka vsebnost apna (več kot 30 % mase suhega kazeina) je sicer omogočala visoko vodoodpornost utrjenega lepilnega spoja, vendar je močno skrajšala čas uporabnosti pripravljenega lepila (Forest Products Laboratory, 1961). Če je bila vsebnost apna nižja od 10 %, je bil čas uporabnosti lepilne mešanice podaljšan. Tudi trdnost lepljencev v suhih razmerah je bila visoka, vendar je bila odpornost proti vlagi zmanjšana (Forest Products Laboratory, 1961). Zato je večina komercialnih formulacij vsebovala med 15 % in 25 % apna, kar je omogočalo doseganje sprejemljivih lastnosti (Higgins in Plomley, 1950, cit. po Lambuth, 2003).

Prav tako kot pri krvnih in sojinih proteinih je bila največja adhezija kazeina dosežena le s popolnim dispergiranjem proteinskih molekul v močno alkalni vodni raztopini, kot je raztopina natrijevega hidroksida (Sutermeister in Brown, 1939). Natrijevega hidroksida ni bilo mogoče uspešno dodajati v suhi lepilni pripravek, saj je močno higroskopen. Zato je bila formulacija pripravljena tako, da se je natrijev hidroksid proizvedel med pripravo lepila. Suha mešanica je vsebovala kalcijev hidroksid in alkalne soli, kot so natrijev fluorid, natrijev karbonat in trinatrijev fosfat. Le-te so med mešanjem reagirale in tvorile natrijev hidroksid ter netopne kalcijeve soli.

Viskoznost in sprijemljivost gradnikov kazeinskih lepil so nadzorovali z dodajanjem denaturantov, kot so žveplove spojine, darovalci formaldehida in kompleksne kovinske soli (Sutermeister in Brown, 1939; Salzberg, 1962). Eden ali več izmed omenjenih denaturantov se je pogosto uporabljal v proizvodnji za izravnavo naravne variabilnosti kazeina in proizvodnjo lepil z enotnimi lastnostmi. Z zmerno denaturacijo se je izboljšala tudi vodoodpornost utrjenih kazeinskih lepil.

Za odpornost kazeinskih lepil proti plesnenju je bilo treba dodajati fungicid (U.S. General Services Administration, 1955, cit. po Lambuth, 2003). Dodajali so pripravljeno topno sol (npr. natrijev ortofenilfenat in natrijev pentaklorofenat), ki ni vplivala na alkalno ravnovesje suhe lepilne mešanice, ki je bilo potrebno za popolno dispergiranje kazeina.

Tipično formulacijo suhega kazeinskega lepila je predstavil Lambuth (2003). Suhe sestavine so se intenzivno mešale v primernem mešalniku, medtem ko se je protipenilec (borovo ali dizelsko olje) dodajal z brizganjem, kar je zagotovilo enakomerno porazdelitev. Dodatek dimetilol uree, ki je denaturant proteinov, so prilagajali glede na zeleno viskoznost lepila. Za

pripravo lepila se je suha lepilna mešanica zmešala z vodo v razmerju 1:2. Končna viskoznost lepila, pri sobni temperaturi, je morala biti v območju od 4000 mPas do 8000 mPas.

4.2.1 Lepila na osnovi soje in kazeina

4.2.1 Soy-casein based adhesives

Tipično formulacijo lepila na osnovi soje in kazeina je predstavil Lambuth (2003). Prav tako kot pri čistih kazeinskih lepilih so se vse sestavine, vključno z disperzijskimi sredstvi, zmešale v suhi obliki, ki jo je bilo treba zmešati z vodo. Enotno oljenje vseh sestavin med mešanjem je bilo ključnega pomena, saj je upočasnilo raztapljanje alkalnih sestavin, dokler se sojina moka in kazein nista omočila v skoraj pH-nevtralnem mediju. Nato so se raztopila še alkalna sredstva. Močne alkalne disperzijske razmere so nastopile z reakcijo natrijevih soli s hidriranim apnom, katere produkti so *in situ* natrijev hidroksid in netopne kalcijeve soli (Salzberg, 1962). Natrijevega hidroksida, ki je bil potreben za te močno alkalne disperzije, zaradi njegove higroskopnosti ni bilo mogoče dodajati v suho mešanico. Te zaporedne reakcije raztapljanja in dispergiranja so zahtevale svoj čas, zato je moralo lepilo po prvem mešanju z vodo stati 15 min. Nato ga je bilo treba pred dodajanjem vode ponovno premešati. Drugi dodatek vode so prilagajali glede na želeno viskoznost, ki je bila običajno nekje med 4000 mPas in 8000 mPas (Lambuth, 2003). Čas uporabnosti pri notranjih temperaturah je bil od 4 h do 6 h.

4.3 Nanos in lepljenje

4.3 Application and bonding

Kazeinska lepila so zaradi njihove gostote in lepljivosti navadno nanašali enostransko z valjčkom, lopatico ali z ekstrudiranjem (Lambuth, 2003). Ustrezno omočenje in prenos lepila sta se pojavila pri združenju lepilnih površin. Lepljivost alkalno dispergirane kazeina je omogočala dolg čas sestavljanja in otežila odstranitev. Dolgi odprti/zaprta čas sestavljanja, od 1 h do 2 h, je bil še posebej zaželen v industriji lepljenega konstrukcijskega lesa (npr. lepljenega lameliranega lesa), ko je bilo treba v stiskalnico zložiti večje število lesenih elementov in jih poravnati (Mark, 1942). Lepilni spoji so utrjevali z izgubo vode iz lepilnega spoja in absorpcijo te vode v les ter z različnimi kemijskimi reakcijami proteinov že pri sobni temperaturi, zato je bilo mogoče vroče in hladno lepljenje (Forest Products Laboratory, 1961). Vroče stiskanje ni omogočilo znatnega izboljšanja trajnosti kazeinskih lepil, zato se je pogosto uporabljalo hladno stiskanje. Lepila so dosegla polovico svoje suhe trdnosti v 3 h in popolno trdnost v času od 6

h do 8 h (pri sobni temperaturi). Odpornost lepilnega spoja na vlago in vodo se je izboljševala še nekaj dni (Forest Products Laboratory, 1950, cit. po Lambuth, 2003).

Mešanje sojine moke z mletim in presejanim kazeinom je omogočalo razvoj različnih proteinskih lepil, ki so večinoma utrjevala pri hladnem stiskanju (Dunham in Bradshaw, 1931a; 1931b). Alkalno dispergirani kazein je sicer omogočil močnejše in vodoodporne hladno-utrjujoče lepilne spoje z lesom, vendar je njegova lepljiva konsistenca preprečevala hitro izgubo vode, ki je bila potrebna za hladno stiskanje brez vpenjanja z jeklenimi nosilci in vijaki. Kombiniranje kazeina z ustrežno količino sojine moke je omogočalo uporabo procesa hladnega stiskanja brez vpenjanja. Ta proces stiskanja je bil uporaben za lepljenje lesa iglavcev, ni pa bil primeren za gostejši les listavcev zaradi prepočasne absorpcije vode v les. Pri postopku vpenjanja je moral biti les vpet z jeklenimi nosilci in vijaki od 4 h do 6 h, trdnost tako lepljenih izdelkov je bila odlična. Nanos so določali na podlagi izkušenj in je bil običajno od 245 g m⁻² do 345 g m⁻². Takšne mešane formulacije so se izkazale za učinkovite za lepljenje vezanih plošč na lesene okvirje vrat s kratkimi cikli hladnega stiskanja, tako da je proizvodnja vrat uporabljala ta proteinska lepila od leta 1950 (Forest Products Laboratory, 1954). Pri požaru namreč ta lepila ohranijo močno adhezijo vse dokler lepilni spoji ne zoglejijo.

5 ZAKLJUČEK

5 CONCLUSION

V današnjem času se v lesni industriji pogosteje kot proteinska lepila uporabljajo sintetična lepila. Čeprav so se proteinska lepila za lepljenje lesa uporabljala več stoletij, pa prej uporabljana tehnologija večinoma ni konkurenčna današnji proizvodnji sintetičnih lepil. Veliko formulacij je bilo občutljivih za določen vir proteinov, kar je zahtevalo veliko časa za potrebna prilaganja. Stopnja proizvodnje v procesu lepljenja je bila večinoma nizka. Poleg tega so bili svojevrsten izziv viri surovin z različnih lokacij ter daljše skladiščenje, še posebej za lepila na osnovi krvi in ribje kože.

Uporaba proteinskih lepil za lepljenje lesa je danes zelo omejena. Čeprav so se kazeinska lepila uporabljala za izdelavo konstrukcijskega lepljenega lameliranega lesa in trajnost ni bila vprašljiva, ta lepila najverjetneje ne bi zadostila današnjih standardov za trajnost lepljenega lameliranega lesa. Kazeinska lepila se še vedno uporabljajo za nekatere izdelke, kot so protipožarna vrata, pri čemer gre najverjetneje za mešanico lepila na osnovi soje in kazeina. Lepila na osnovi krvi so pogosto uporabljali za izboljšanje lastnosti drugih

proteinskih lepil in FF-smol. Danes se lepila na osnovi krvi najverjetneje ne uporabljajo več.

V zadnjem času se v raziskavah bio-lepil večinoma uporabljajo rastlinski proteini, največkrat sojini proteini, nekaj raziskav je narejenih tudi na osnovi proteinov iz drugih virov, kot npr. oljna repica in pšenični gluten (Nordqvist in sod., 2012; D'Amico in sod., 2013; Yang in sod., 2014). Čeprav so se do 1960-ih za lepljenje vezanih plošč za notranjo uporabo porabile ogromne količine močno alkalnega sojinega lepila, to lepilo danes ni konkurenčno sintetičnim lepilom in tudi ne novejšim formulacijam sojinih lepil tako po učinkovitosti kot ceni. Obsežne raziskave na sojinih lepilih (Li in sod., 2004; Li, 2007; Wescott in Birkeland, 2008; 2010; 2012; 2013; Brady in sod., 2013; Varnell in sod., 2013; Allen in sod., 2014) so pripeljale do razvoja bolj trajnih, vodoodpornih sojinih lepil, ki se danes uporabljajo v industriji za lepljenje dekorativnih vezanih plošč, parketa, ivernih in vlaknenih plošč.

SUMMARY

The use of adhesives in wood products dates back to Egyptian, Greek and Babylonian civilizations. First adhesives were made of starch, blood and collagen extracts obtained from animal bones or hides. Somewhat later the adhesive properties of milk proteins and fish skin extracts were discovered, while the use of vegetable proteins in adhesives began much later. Adhesives based on starch or proteins have always been problematic in terms of their durability. They were able to maintain long-term strength in dry conditions, but had very poor water/moisture and mold resistance. The necessity for weather resistant products determined during World War I has led to the development of protein adhesives, based on chemically-denatured, heat-set blood protein, with improved water and moisture resistance. In the early 1920s, the first phenol-formaldehyde (PF) and urea-formaldehyde (UF) adhesives were developed. They exhibited long exterior durability, but had long curing time and were somewhat difficult to use. The urgencies of World War II have caused further development of these and other synthetic resins in terms of their water/moisture and weather resistance, and have left the protein adhesive technology to evolve for interior applications. The protein adhesives remained in use for interior products due to their unique combination of low cost and cold curing capability, or alternatively very short hot-curing time. The synthetic adhesives became more and more widely used and cheaper, and in the 1960s they replaced the protein adhesives also in interior applications. However, limited and specialized applications for protein

adhesives, mainly in combination with synthetic formaldehyde resins, continued till this very day.

Between the 1930's and 1960's the protein adhesives, specifically soy, blood, and casein adhesives, were the most widely used adhesives for wood bonding. All their formulations were based on the alkaline dispersibility of proteins. The raw material (soy flour, animal blood, or casein protein) was first wetted with water and afterwards dispersed in an alkali. Complete aqueous dispersion of protein molecules, and the maximum adhesion strength, was obtained with a solution of strong alkali such as sodium hydroxide. However, the alkaline hydrolysis decreased the viscosity and functionality over storage time of 6 h to 12 h. To maintain the viscosity of soy adhesives and to prolong their working life, the hydrated lime and sodium silicate solutions were added. They also improved water resistance of the cured bond-line. Such high-alkali soy adhesives were nearly colourless in an applied film, but caused a reddish-brown stain on wood surface when cured. Therefore, the soy flour was dispersed in medium-strong alkaline solution like hydrated lime or ammonia, when colourless bond-line was needed. These low-alkali soy adhesives resulted in considerably lower bond strength. Both formulations also contained a pine or diesel oil anti-foaming agent and a preservative. High-alkali soy adhesives had the advantage to cure by hot or cold pressing, and were used for bonding softwood plywood, and for assembling prefabricated wooden building components. Low-alkali soy adhesives were used for briquetting of wood, charcoal, and other absorbent particles, and also for paper and softboard laminating. Soy adhesives intended for briquetting had low viscosity from 500 mPas to 5,000 mPas and were applied by spraying technique. The adhesives for paper and softboard laminating also had low viscosity and were applied with curtain coater, knife, or indirect roller technique. Higher viscosity adhesives (up to 25,000 mPas) intended for plywood and lumber assembly were limited to application by spreader roll or extrusion. For very small surfaces the application by brush was possible.

Animal blood used for adhesive was mainly spray-dried beef or hog blood. During spray drying, the solubility of blood proteins was controlled within $\pm 5\%$ in the range from 20 % to 95 %. Highly-soluble blood protein yielded strong adhesive bond-lines also when blood was dispersed in moderate-alkaline solution such as hydrated lime or ammonia. Especially with the addition of a denaturant paraformaldehyde, these adhesives were the most water- and moisture-resistant adhesives until the development of PF adhesives. The

formulations utilizing low-soluble blood were used for bonding interior-grade plywood. Generally, the blood adhesives had the ability to cure by cold or hot pressing; the hot pressing resulted in more durable adhesive bond-lines. Blood protein denaturants that were primarily used with highly soluble blood were alkaline PF resins. However, with the addition of PF, the blood adhesives were curable at high temperature only. The blood was also often used as an additive to PF resin with the intent to reduce the hot-press curing time. It was also used as a foaming agent for PF resins. For lowering the costs of PF resin 80 % soluble blood was used. Those resins were used for plywood manufacturing. The blood adhesives were often mixed with soy adhesives to yield the mixtures with lower cost and granular consistency. The main advantage was their shorter curing time, up to 1 min, than that of pure soy adhesives. Therefore, these mixed soy-blood adhesives were most widely used protein hot-press adhesives for interior structural plywood. The addition of the preservative such as orthophenyl phenol was needed in these mixed soy-blood adhesives to achieve mold resistance, while it was not required in pure blood adhesives. The adhesive viscosity was in the range from 5,000 mPas to 8,000 mPas for hot press formulations and from 8,000 mPas to 20,000 mPas for thicker (with higher density) and grainier (with greater granular size) cold press formulations. The blood adhesives were applied either by roller, knife, or extrusion technique.

The most widely used type of casein adhesives was single-package dry blend. These dry blends contained hydrated lime (calcium hydroxide) and alkaline salts such as sodium fluoride, sodium carbonate, and trisodium phosphate, which reacted during mixing to produce sodium hydroxide and insoluble calcium compounds. In these formulations, the preliminary oiling of dry ingredients was very important, since it slowed dissolution of alkaline ingredients until the casein was wetted in almost neutral medium. The use of preservative was necessary to provide mold resistance. Preparation of adhesive from dry blend required only the addition of water, in an amount that yielded the viscosity from 4,000 mPas to 8,000 mPas. Casein adhesives had good water and moisture resistance and were therefore often used in the timber laminating industry. Another important property of casein is its fire resistance. Therefore, it was used for production of fire-resistant wood doors. Casein adhesives were applied to one surface of a mating pair by roller, knife or extrusion. These alkaline casein adhesives had two main benefits, namely long assembly time (from 1 h to 2 h) and wipe

resistance (difficulty of removal), and were therefore used in timber laminating industry. They were able to cure at hot or cold pressing conditions. However, cold pressing was used more often, especially for mixed soy-casein adhesives.

All the above described protein adhesive formulations are no longer used today, since they do not meet current standard requirements. However, all described technologies are still usable and may be reintroduced if the world's crude oil resources happen to dry up. Animal blood is no longer used in wood adhesives, while casein adhesives (probably mixed soy-casein adhesives) are still used for fire-resistant wood doors. Extensive research (Li in sod., 2004; Li, 2007; Wescott in Birkeland, 2008; 2010; 2012; 2013; Brady in sod., 2013; Varnell in sod., 2013; Allen in sod., 2014) has been done on soy adhesives in recent years, which led to development and commercialization of water and moisture resistant formulations. The adhesive system based on soy flour and petrochemical cross-linker polyamidoamine epichlorohydrin (PAE) has been used in the States for decorative plywood since 2005. This system has been further developed (under commercial name Soyad®) and is currently also used for production of particleboard, medium density fibreboard (MDF) and engineered wood flooring. Adhesives SOYBABY® and OZERO® are used on a large scale in China for the production of MDF, HDF and laminated floor products. Cargill's Prolia™ is used for plywood, panelling and particleboard. Despite the fact that the use of these adhesives results in some good properties (such as good bonding strength and water resistance of bonded products, i.e. comparable or even better than the products bonded with UF adhesives), synthetic adhesives are still dominating the adhesive market.

7 VIRI

7 REFERENCES

- Allen A.J., Spraul B.K., Wescott J.M. 2010. Improved CARB II-compliant soy adhesives for laminates. V: Proceedings of International conference on wood adhesives 2009. Frihart C.R., Hunt C.G., Moon R.J. (ur.). Madison (WI), Forest Product Society: 176-184.
- Allen A.J., Wescott J.M., Varnell D.F., Evans M.A. 2014. Protein adhesive formulations with amine-epichlorohydrin and isocyanate additives. Patent. https://www.google.si/patents/US8845851?dq=US8845851B2&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwj9vi995_PAhXLC-BoKHfN7AaQQ6AEIGjAA.
- Allen S.W., Truax T.R. 1920. Glues used in airplane parts (Report No. 66). Madison (WI), U.S. Department of Agriculture, Forest Products Laboratory: 28 str.
- Amaral-Labat G.A., Pizzi A., Gonçalves A.R., Celzard A., Rigolet S., Rocha G.J.M. 2008. Environment-friendly soy flour based resins without formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 1: 624-632.

- Ash J.R., Lambuth A.L. 1957. Method of preparing adhesives comprising a phenol resin and a protein. Patent. https://www.google.si/patents/US2817639?dq=US2817639&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwjexKuL_p_PahVFtRoKHfV1AYkQ6AEIHDA.
- Berk Z. 1992. Technology of production of edible flours and protein products from soybeans. Rome (IT), Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org/docrep/t0532e/t0532e02.htm>. (12.09.2016).
- Brady R.L., Gu Q.M., Staib R.R. 2013. Diluents for crosslinker-containing adhesive compositions. Patent. <https://www.google.si/patents/US20130224482?dq=US20130224482&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwiVtjvEgKDPahXFrXoKHUq3DWsQ6AEIGjAA>.
- Cargill. Soy flour. Minneapolis (MN), Cargill, Inc. <http://www.cargill.com/products/industrial/adhesives/soyflour/>. (12.09.2016).
- Carmichael O. 1945. Coating and method of preparing same. Patent. https://www.google.si/patents/US2375195?dq=US2375195&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwidmZ_qgaDPahUDrRoKHWGbcWUQ6AEIGjAA.
- Cone C.N. 1959. Resin-blood glue and process of making the same. Patent. https://www.google.si/patents/US2895928?dq=US2895928&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwielpLxhKDPahVHvRoKHUIAC_wQ6AEIGjAA.
- Cone C.N., Galber H. 1934. Method of making an adhesive and the product thereof. Patent. https://www.google.si/patents/US1976435?dq=US1976435&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwiU_5GkhaDPAhXL7hoKHUpnCL8Q6AEIGjAA.
- D'Amico S., Müller U., Berghofer E. 2013. Effect of hydrolysis and denaturation of wheat gluten on adhesive bond strength of wood joints. *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 5: 2429-2434.
- Davidson G., Laucks I.F. 1931. Process of making a water resistant double decomposition adhesive and to the product thereof. Patent. <https://www.google.si/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEWjDjsuZ6JbSahXl1RQKHYCBdSIQFggsMAM&url=https%3A%2F%2Fpatentimages.storage.googleapis.com%2Fpdfs%2FUS1813387.pdf&usq=AfQjCNGt5ZK9Ty2CAWItpc3lXwwkA-8Muw&sig2=w8cxcPxy6y5elOaRXMkQafg&bvm=bv.147448319,d.bGg>.
- Drugge C.E., Hine J.M. 1960. Glue mix. Patent. <https://www.google.si/patents/US2963454?dq=US2963454&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwimgb7BhqDPahVGtBoKHWxRAB0Q6AEIGjAA>.
- Dunham H.V., Bradshaw L. 1931a. Process of retarding the setting of casein glue and dry glue base for use in such processes. Patent. <https://www.google.si/patents/US1829258?dq=US1829258&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwiUyJzahqDPahVDDxoKHcjBCfQ6AEIHDA>.
- Dunham H.V., Bradshaw L. 1931b. Process of making slow-setting casein glue, and dry base for use in such processes. Patent. <https://www.google.si/patents/US1829259?dq=US1829259&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwjjv5j9hqDPahWFOxoKHXHnAhgQ6AEIHDA>.
- Estep M.H. Jr., Gossett J.M., Perrine M.J. 1959. Production of glue from soluble blood. Patent. <http://www.google.tl/patents/US2874134>.
- FAOSTAT. Crops. 2017a. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>. (07.02.2017). FAOSTAT. Crops processed. 2017b. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QD/visualize>. (07.02.2017).
- Forest Products Laboratory. 1954. Hollow core flush doors. (Report No. 1983). Madison (WI), U.S. Department of Agriculture, Forest Products Laboratory, Forest Service: 17 str.
- Forest Products Laboratory. 1961. Casein glues: their manufacture, preparation and application. (Report No. 280.). Madison (WI), U.S. Department of Agriculture, Forest Products Laboratory, Forest Service: 12 str.
- Forest Products Laboratory. 1987. Wood handbook: Wood as an engineering material, Agriculture handbook 72. Washington (DC), U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: 466 str.
- Frihart C.R., Birkeland M.J., Allen A.J., Wescott J.M. 2010. Soy adhesives that can form durable bonds for plywood, laminated wood flooring, and particleboard. V: Proceedings of the International Convention of Society of Wood Science and Technology and United Nations Economic Commission for Europe – Timber Committee. Herian V.L., Winandy J.E. (ur.). Geneva (Switzerland), United Nations: 12 str.
- Frihart C.R. 2015. Introduction to special issue: Wood adhesives: Past, present, and future. *Forest Products Journal*, 65, 1-2: 4-8.
- Frihart C.R. 2016. Potential for biobased adhesives in wood bonding. V: Proceedings of the 59th International Convention of Society of Wood Science and Technology. LeVan-Green S. (ur.). Curitiba (Brazil), Society of Wood Science and Technology: 84-91.
- Frihart C.R., Birkeland M.J. 2014. Soy properties and soy wood adhesives. V: Soy-based chemicals and materials. Brentin R.P. (ur.). Washington (DC), American Chemical Society: 167-192.
- Golick A.J., Galber H. 1946. Cold pressure gluing without retaining clamps. Patent. <https://www.google.si/patents/US2402492?dq=US2402492&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwierPukkaDPahWFOhoKHQEHdXsQ6AEIGjAA>.
- Gu K., Huang J., Li K. 2013. Preparation and evaluation of particleboard bonded with a soy flour-based adhesive with a new curing agent. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27, 18-19: 2053-2064.
- Huang J., Li K. 2008. A new soy flour-based adhesive for making interior type II plywood. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85, 1: 63-70.
- Jang Y., Huang J., Li K. 2011. A new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 31, 7: 754-759.
- Jang Y., Li K. 2015. An all-natural adhesive for bonding wood. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 92, 3: 431-438.
- Johnson O. 1923. Adhesive. Patent. <https://www.google.si/patents/US1460757?dq=US1460757&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwirvt-SkqDPahXGnRoKHV6PDlgQ6AEIGjAA>.
- Karjala S.A., Dering F.K. 1967. Process of treating proteins and the product thereof. Patent. <https://www.google.si/patents/US3301692?dq=US3301692&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwjf6K6rkqDPahWJAxoKHeEKADsQ6AEIGjAA>.
- Kim M.J., Sun X.S. 2014. Adhesion properties of soy protein crosslinked with organic calcium silicate hydrate hybrids. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 17: 8615-8623.
- Knop A., Scheib W. 1979. Chemistry and application of phenolic resins. New York, Springer-Verlag: 269 str.
- Lambuth A.L. 1967. Method of preparing dry water-soluble animal blood. Patent. <https://www.google.si/patents/US3324103?dq=US3324103&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwjay63YkqDPahWMHxoKHa6MBDEQ6AEIGjAA>.
- Lambuth A.L. 2003. Protein adhesives for wood. V: Handbook of adhesive technology. Pizzi A., Mittal K.L. (ur.). 2nd ed. Abingdon, Taylor & Francis: 457-478.
- Laucks I.F., Davidson G. 1928. Vegetable glue and method of making same. Patent. <https://www.google.si/patents/US1689732?dq=US1689732&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwiisdLzkwDPahVFthoKHe93D6YQ6AEIHDA>.
- Li K. 2007. Formaldehyde-free lignocellulosic adhesives, their manufacture and composites made from the adhesives. Patent. <https://www.google.si/patents/US7252735?dq=US7252735&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwj1t9yV6kDPahVEAxoKHSztDwoQ6AEIHDA>.

- Li K., Peshkova S., Geng X. 2004. Investigation of soy protein-kymene® adhesive systems for wood composites. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81, 5: 487-491.
- Lin Q., Chen N., Bian L., Fan M. 2012. Development and mechanism characterization of high performance soy-based bio-adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 34, 11-16.
- Liu Y., Li K. 2002. Chemical modification of soy protein for wood adhesives. *Macromolecular Rapid Communications*, 23, 13: 739-742.
- Liu Y., Li K. 2007. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27, 1: 59-67.
- Liu D., Chen H., Chang P.R., Wu Q., Li K., Guan L. 2010. Biomimetic soy protein nanocomposites with calcium carbonate crystalline arrays for use as wood adhesive. *Bioresource Technology*, 101, 15: 6235-6241.
- Lucas A. 1926. Problems in connection with ancient Egyptian materials. *Analyst*, 51, 606: 435-450.
- Mark J.G. 1942. Adhesive composition. Patent. <https://www.google.si/patents/US2279256?dq=US2279256&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEwjwr4vUk6DPAhUHPBoKHS2uBYMQ6AEIGjAA>.
- Meyer K.H. 1950. *Natural and synthetic high polymers*. New York, Interscience: 915 str.
- Nordqvist P., Lawther M., Malmström E., Khabbaz F. 2012. Adhesive properties of wheat gluten after enzymatic hydrolysis or heat treatment – A comparative study. *Industrial Crops and Products*, 38: 139-145.
- Perry T.D. 1944. *Modern wood adhesives*. New York, Pitman Publishing Corp.: 222 str.
- Salzberg H.K. 1962. *Casein glues and adhesives*. V: *Handbook of adhesives*. Skeist I. (ur.). New York, Van Nostrand Reinhold: 158-171.
- Saunders K.J. 1973. *Organic Polymer Chemistry*. London, Chapman & Hall: 473 str.
- Sheeran N.J. 1957. Method of forming an adhesive for insulation boards and the product thereof. Patent. <https://www.google.si/patents/US2788305?dq=US2788305&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEWjDqKXAl6DPAhWBuBoKHdUnDT4Q6AEIGjAA>.
- Sheeran N.J. 1959. Laminating adhesive and method of producing the same. Patent. https://www.google.si/patents/US2870034?dq=US2870034&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEWjUs_ral6DPAhWFTxokHaEjDI8Q6AEIGjAA.
- Smith A.K., Circle S.J. 1972. *Soybeans: Chemistry and technology*, volume 1, proteins. Westport (CT), AVI Publishing Company: 470 str.
- Solenis, Soyad™ adhesive technology. <http://solenis.com/en/industries/specialties-wood-adhesives/innovations/soyad-adhesive-technology/>. (12.09.2016).
- Spellacy J.R. 1953. *Casein: dried and condensed whey*. San Francisco, Lithotype Process Co.: 523 str.
- Stillinger J.R., Williams W.Jr. 1955. Strength properties of paper-covered veneer from true fir and white-speck douglas-fir. *Forest Product Journal* 5, 1: 56-61.
- Sun X.S. 2005. *Isolation and processing of plant materials*. V: *Bio-based polymers and composites*. Wool R.P., Sun X.S. (ur.). Burlington (MA): Elsevier-Academic Press: 33-55.
- Sutermeister E., Brown F.L. 1939. *Casein and its industrial applications*, 2nd ed. New York, Reinhold: 433 str.
- Truax T.R. 1929. *The gluing of wood*. (Department Bulletin No. 1500). Washington (DC), U.S. Department of Agriculture: 78 str.
- United Soybean Board. 2012. *Technical data review. Soy-based adhesives*. http://soynewuses.org/wp-content/uploads/44422_TDR_Adhesives.pdf. (15.09.2016).
- Utsumi S., Matsumura Y., Mori T. 1997. *Structure-function relationships of soy proteins*. V: *Food proteins and their applications*. Damodaran S., Paraf A. (ur.). New York (NY), Marcel Dekker, Inc.: 257-291.
- Varnell D.F., Spraul B.K., Evans M.A. 2013. *Adhesive compositions*. Patent. <https://www.google.si/patents/US8399544?dq=US20110190423&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEWjFzUqPmaDPAhVE1xokHQqaCakQ6AEIGjAA>.
- Vavlitis A., Milligan E.D. 1993. *Flash desolventizing*. V: *Proceedings of the world conference on oilseed technology and utilization*. Applewhite T.H. (ur.). Champaign (IL), AOCs press: 286-289.
- Vnučec D., Goršek A., Kutnar A., Mikuljan M. 2015. *Thermal modification of soy proteins in the vacuum chamber and wood adhesion*. *Wood Science and Technology*, 49, 2: 225-239.
- Vnučec D., Kutnar A., Goršek A. 2017. *Soy-based adhesives for wood-bonding – A review*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 31, 8: 910-931.
- Wescott J.M., Birkeland M.J. 2008. *Stable adhesives from urea-denatured soy flour*. Patent. <https://www.google.si/patents/US20080021187?dq=US20080021187&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEWj21Kr2maDPAhXGtxoKHYz7Co8Q6AEIHDA>.
- Wescott J.M., Birkeland M.J. 2010. *Stable soy/urea adhesives and methods of making same*. Patent. <https://www.google.si/patents/US20100069534?dq=US20100069534&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEWigmPuKmqDPAhUCrRoKHVmoBOgQ6AEIHDA>.
- Wescott J.M., Birkeland M.J. 2012. *Low pH soy flour-non urea diluent and methods of making same*. Patent. <https://www.google.si/patents/US20120214909?dq=US20120214909&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEWiyu6lmqDPAhWDWRoKHZIga3UQ6AEIHDA>.
- Wescott J.M., Birkeland M.J. 2013. *Stable acid denatured soy/urea adhesives and methods of making same*. Patent. <https://www.google.si/patents/US8465581?dq=US8465581&hl=sl&sa=X&ved=0ahUKEWjy0YPKmqDPAhUMnRoKHU6TAtlQ6AEIHjAA>.
- Wescott J.M., Birkeland M.J., Yarvoski J., Brady R. 2010. *Recent advances in soy containing PB and MDF*. V: *Proceedings of International conference on wood adhesives 2009*. Frihart C.R., Hunt C.G., Moon R.J. (ur.). Madison (WI), Forest Product society: 136-141.
- Yang I., Han G.S., Ahn S.H., Choi I.G., Kim Y.H., Oh S.C. 2014. *Adhesive properties of medium-density fibreboards fabricated with rapeseed flour-based adhesive resins*. *The Journal of Adhesion*, 90, 4: 279-295.
- Yang G., Yang B., Yuan C., Geng W. Li H. 2011. *Effects of preparation parameters on properties of soy protein-based fiberboard*. *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 1: 146-151.
- Zhu D., Damodaran S. 2014. *Chemical phosphorylation improves the moisture resistance of soy flour-based wood adhesive*. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 13: 40451.