

VPLIV VREDNOSTI pH UTEKOČINJENEGA LESA NA STRIŽNO TRDNOST IN TRAJNOST ZLEPLJENIH SPOJEV

Influence of pH value of liquefied wood on shear strength and durability of bond lines

Izvleček: Utekočinjen les je produkt solvolize lesa, ki ga lahko uporabimo kot sredstvo za lepljenje lesenih elementov. Problem spojev, zlepljenih z utekočinjenim lesom, sta nizka strižna trdnost in trajnost, ki sta potencialno odvisni od reaktivnosti utekočinjenega lesa oziroma njegove vrednosti pH. V raziskavi smo z reološkimi meritvami osvetlili utrjevanje utekočinjenega lesa z različnimi vrednostmi pH ter proučevali vpliv različnih vrednosti pH utekočinjenega lesa na strižno trdnost in trajnost zlepljenih spojev.

Ključne besede: lepilo, strižna trdnost, utekočinjen les, vrednost pH

Abstract: Liquefied wood is a product of wood solvolysis and can be used as a material for bonding of wood elements. The main problems of bond lines, prepared with liquefied wood, are their low shear strength and durability. This can be the consequence of low reactivity of liquefied wood or pH value, respectively. Curing of liquefied wood was elucidated using rheological measurements. Influence of different pH values of liquefied wood on shear strength value of bond lines and their durability was investigated in this work, as well.

Keywords: adhesive, shear strength, liquefied wood, pH value

1. UVOD

Utekočinjen les (UL) je produkt solvolize lesa ob uporabi reagenta (topila) in katalizatorja. Uporablja se lahko kot sredstvo za lepljenje lesa v kombinaciji s komercialnimi lepili (Kunaver in sod., 2010; Ugovšek in sod., 2010a), kot so-reagent pri izdelavi polimerov za izdelavo lepil (Kobayashi in sod., 2001) ali kot samostojna komponenta za lepljenje lesa (Ugovšek in sod., 2010b). V slednjem primeru sta največja problema nizka strižna trdnost in trajnost zlepljenih spojev, kar pomeni, da so lepljenci praktično neuporabni (Šernek in sod., 2010). Trajnost spojev, zlepljenih zgolj z UL, je odvisna od uporabljenega utekočinjevalnega reagenta ter končnega razmerja med lesom in reagentom v utekočinjenem produktu. Uporaba etilen glikola kot reagenta

namesto glicerola se je izkazala za učinkovito rešitev, saj strižna trdnost zlepljenih spojev med izpostavljenostjo standardnim klimatskim pogojem ne upade (Ugovšek in sod., 2010b). Poleg tega se je izkazalo, da nižje razmerje med reagentom in lesom v UL pripomore k trajnejšim in trdnjšim spojem (Ugovšek in sod., 2010b).

Med procesom utekočinjanja lesa pride do degradacije osnovnih komponent lesa (celuloza, hemiceluloze in lignin), ki razpadejo na monomere in oligomere. Tako celuloza razpade na glukozide, ki reagirajo z etilen glikolom, v nadaljevanju pa pride do degradacije in nastanka levulinatov ter v končni fazi levulinske kisline (Yamada, Ono, 2001). Lignin prav tako razpade na manjše frakcije, ki pa so v nadaljevanju reakcije podvržene t.i. rekondenzaciji. V primeru uporabe žveplove kisline kot katalizatorja pri utekočinjanju namreč pride do kondenzacije med ogljikom na a-mestu in ogljikom aromatskih obročev lignina, pri tem pa se tvorijo difenilmetanske strukture (Yamada,

* univ. dipl. inž. les., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 1
SI-1000 Ljubljana, e-pošta: ales.ugovsek@bf.uni-lj.si

† prof. dr., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101,
SI-1000 Ljubljana, e-pošta: milan.sernek@bf.uni-lj.si

Ono, 1999). UL je torej sposoben tvoriti zamreženo strukturo, pri čemer pride do reakcije med depolimerizirano celulozo in aromatskimi derivati lignina oziroma nastopi reakcija nukleofilne substitucije celuloze in fenoksidnega iona (Kobayashi in sod., 2004). Stopnja zamreženja je odvisna od reaktivnosti UL oziroma kislinsko disociativne konstante (jakosti kisline), ki pa v primeru lepljenja lesa slabo vpliva na površinski sloj le-tega. V članku pojem reaktivnost UL razumemo kot sposobnost UL za samozamreženje oziroma sposobnost reakcije z lesom. Med vročim stiskanjem se namreč močno degradira območje penetracije UL, kar posledično povzroča nižjo strižno trdnost zlepljenih spojev kljub temu, da do porušitve pride po lesu in ne po lepilu (Ugovšek in sod., 2010b).

Namen raziskave je bil torej proučiti vpliv različnih vrednosti pH UL na hitrost utrjevanja ter strižno trdnost in trajnost spojev, zlepljenih z UL.

2. MATERIALI IN METODE

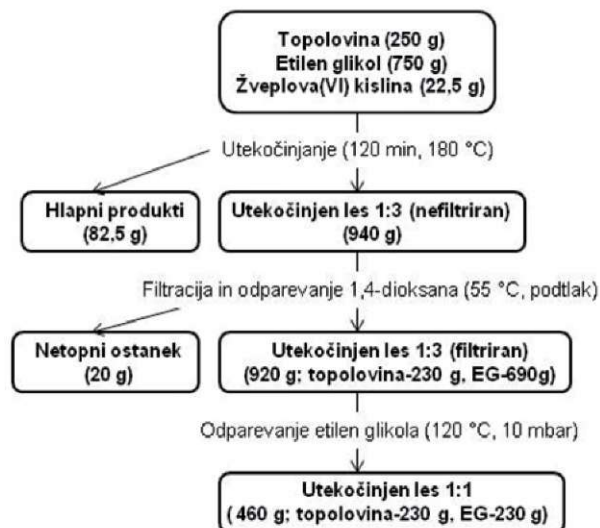
2.1. UTEKOČINJANJE LESA

Za utekočinjanje lesa smo uporabili manjše frakcije topolove (*Populus nigra* L.) žagovine, ki smo jo pred tem posušili v laboratorijskem sušilniku (103 °C, 24 h). Utekočinjanje lesa je potekalo v 1000 mL steklenem reaktorju 120 minut pri 180 °C. Kot reagent za utekočinjanje smo uporabili etilen glikol (EG) (p.a., Sigma-Aldrich, Nemčija) in kot katalizator 97 % žveplovo(VI) kislino (p.a., Sigma-Aldrich, Nemčija). Masno razmerje med topolovino in EG je bilo 1:3, dodatek katalizatorja pa je znašal 3 % glede na maso EG.

Po končanem utekočinjanju smo UL razredčili z zmesjo 1,4-dioksana in vode (masno razmerje 4:1) ter ga s pomočjo podtlaka prefiltrirali prek filtrirnih papirjev (Sartorius filter disks 388 grade/84/mm²). Filtrirne papirje z netopnim ostankom smo posušili in na podlagi mas izračunali delež utekočinjenega lesa (DUL) (1):

$$\text{DUL} = \frac{W_1}{W_2 + W_3} \times 100\% \quad (1)$$

pri čemer predstavlja W_1 maso suhega filtrirnega papirja z netopnim ostankom (g), W_2 maso filtrirnega papirja (g) in W_3 maso topolovine (g). V nadaljevanju smo z rotavaporjem (Büchi rotavapor R-210) in vakuumsko črpalko (Vacuubrand, PC 3003 VARIO) pri 55 °C ter prilagojenem višanju podtlaka do 10 mbar odstranili 1,4-dioksan ter vodo. Po odstranitvi 1,4-dioksana in vode smo pri 120 °C in podtlaku 10 mbar odparili večji del EG. Tak utekočinjen les, s končnim masnim razmerjem med topolovino in EG 1:1, smo uporabili za nadaljnje raziskave (Slika 1). Maso UL smo med odparevanjem EG spremljali gravimetrično.



Slika 1. Shematski prikaz postopka utekočinjanja lesa

2.2. URAVNAVANJE VREDNOSTI pH UTEKOČINJENEGA LESA

Vrednost pH UL smo merili s pH metrom (Mettler Toledo, SevenEasy, pH meter S20) in uporabo konkavne polkrožne steklene sonde. Vrednosti pH UL smo uravnavali z dodajanjem 10 M raztopine natrijevega hidroksida (NaOH_{aq}).

2.3. LEPLJENJE LESENIH LAMEL z UTEKOČINJENIM LESOM

Za lepljenje smo uporabili bukove lamele debeline 5 mm, ki smo jih zlepili v skladu s predpisi standarda EN 12765 (2002). Pred lepljenjem smo lamele poskobljali, s čimer smo zagotovili gladko in čisto površino. Utekočinjen les smo nanašali valjčno, nanos pa je znašal 200 g/m² (enosstransko). Temperatura v stiskalnici je bila 200 °C, čas stiskanja 900 sekund in specifičen tlak stiskanja 0,6 MPa. Zlepljene dvoslojne lepljenke smo razžagali v strižne preskušance in jih testirali takoj po lepljenju ($n > 10$) ter nato po 1, 3, 7, 14 in 28 dneh klimatiziranja v standardni klimi (20±2) °C, relativna zračna vlažnost (65±5) %. Vsi strižni testi so bili opravljeni na univerzalnem testirnem stroju ZWICK/Z005 v skladu s standardom EN 205 (2003).

2.4. SPREMLJANJE REOLOŠKIH LASTNOSTI MED UTRJEVANJEM UL z RAZLIČNIMI VREDNOSTMI pH

Reološke lastnosti (elastični modul G' (Pa), strižni modul G'' (Pa), viskoznost η (Pa·s) in faktor izgub $\tan \delta$ (/)) smo spremljali z reometrom ARES G2. Uporabili smo oscilatorni test s konstantno režo med aluminijastima diskoma, kamor smo nanесли 200 g/m² UL z različnimi vrednostmi pH. Temperatura se je med merjenjem spreminjala z za-

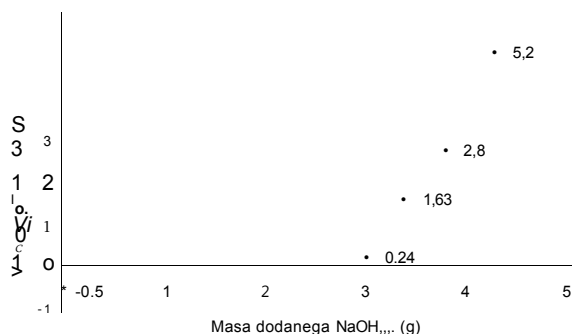
četne temperature 30 °C na končno temperaturo 200 °C. Hitrost segrevanja je bila 34 °C/min, s čimer smo simulirali prehod temperature prek lesa listavcev (1 mm = 1 min).

3. REZULTATI

3.1. URAVNAVANJE VREDNOSTI pH UTEKOČINJENEGA LESA

Izmerjene vrednosti pH utekočinjenega lesa z različnim dodatkom vodne raztopine NaOH so prikazane na sliki 2. Vrednost pH UL brez dodatka NaOH je negativna. O negativnih vrednostih pH različnih snovi poročajo tudi drugi avtorji, med njimi o vrednostih vulkanskih izvirov vode (pH -1,7), vode iz kraterskih jezer (pH -0,89) in rudniške vode s pH -3,6 (Nordstrom in sod., 2000). Negativna vrednost pH je kljub splošnemu nepoznavanju tega pojava povsem logična, saj je pH definiran kot negativni desetiški logaritem aktivnosti H⁺ ionov v raztopini ($pH = -\log[a(H^+)]$) (IUPAC, 2011). V primeru snovi z molarnostjo >1 je torej njihova vrednost pH <0. Komerzialno uporabna raztopina HCl (37 %) ima vrednost pH približno -1,1, medtem ko ima nasičena raztopina NaOH vrednost pH približno 15 (Lim, 2006). Razlog za negativen pH UL je najverjetneje dodatek žveplove kisline in neznatni delež vode, ki je posledica odparavanja etilen glikola pri temperaturi nad 100 °C.

Na sliki 2 je prikazana vrednost pH UL -0,5, vendar je zaradi uporabe steklene sonde ta nenatančna. Steklena elektrode imajo namreč t.i. "kislinsko napako", zaradi česar je določena vrednost premalo natančna (Chemistryabout.com, 2011). Zaradi potencialne manjše napake pri izmerjeni negativni vrednosti pH bomo v nadaljevanju uporabljali izraz negativen pH (neg. pH). Preostale vrednosti pH so izpisane v diagramu na sliki 2 (0,24; 1,63; 2,80 in 5,20).

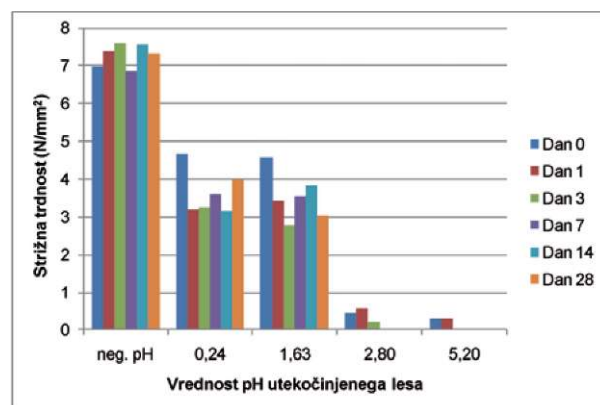


Slika 2. Izmerjene vrednosti pH utekočinjenega lesa v odvisnosti od dodatka 10 M vodne raztopine NaOH

3.2. STRIŽNI TEST ZLEPLJENIH SPOJEV z UL z RAZLIČNIMI VREDNOSTMI pH

Na sliki 3 je prikazana strižna trdnost spojev, ki so bili zlepljeni z UL z različnimi vrednostmi pH. Preskušanci so bili testirani takoj po lepljenju ter kasneje po 1, 3, 7, 14 in 28 dneh. Največja strižna trdnost je bila ugotovljena pri preskušancih, ki so bili zlepljeni z UL brez dodatka NaOH, medtem ko so te vrednosti bistveno manjše pri preskušancih ostalih skupin, glede na vrednost pH. Preskušanci, zlepljeni z UL, katerih vrednosti pH sta znašali 0,24 ter 1,63, imajo podobno strižno trdnost, preskušanci s pH 2,80 in 5,20 pa so po 7 oziroma 3 dneh razpadli. Pomemben podatek je, da strižna trdnost zlepljenih spojev z UL z neg. pH tekom klimatiziranja v standardnih pogojih ne upada. Upadanje strižne trdnosti spojev, zlepljenih z UL je v dosedanjih raziskavah predstavljalo največjo pomanjkljivost lepljencev (Šernek in sod., 2010; Ugovšek in sod., 2010a).

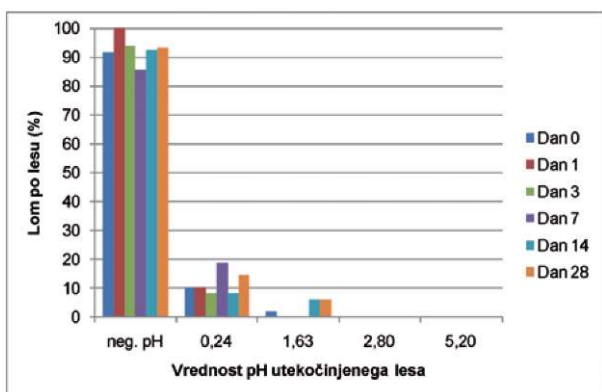
Vrednost pH ima torej velik pomen pri lepljenju lesa z UL, saj je od nje odvisna hitrost utrjevanja UL. Med procesom utrjevanja namreč prihaja do rekondenzacije UL. V tej fazi pride do kondenzacije osnovnih gradnikov lesa - celuloze, hemiceluloz in lignina. Do rekondenzacije pride zaradi reakcije med depolimerizirano celulozo in aromatskimi derivati lignina oziroma nastopi reakcija nukleofilne substitucije celuloze in fenoksidnega iona (Kobayashi in sod., 2004). V reakcijo kondenzacije vstopa tudi EG, ki potencialno reagira s produkti degradirane celuloze, pri čemer nastaja EG-glukozid (Yamada, Ono, 2001) ali z ligninom, na katerega se veže alifatska veriga topila (Jasiukaityte in sod., 2010). Kljub navedbam, da uporaba EG preprečuje kondenzacijo ligninov, pa menimo, da je bila količina EG v končnem UL dovolj nizka, da je do slednje prišlo. Izbira katalizatorja je v tem primeru precejšnjega pomena, saj žveplove kisline lahko sproži reakcijo rekondenzacije. V primeru uporabe p-toluensulfonske kisline do rekonden-



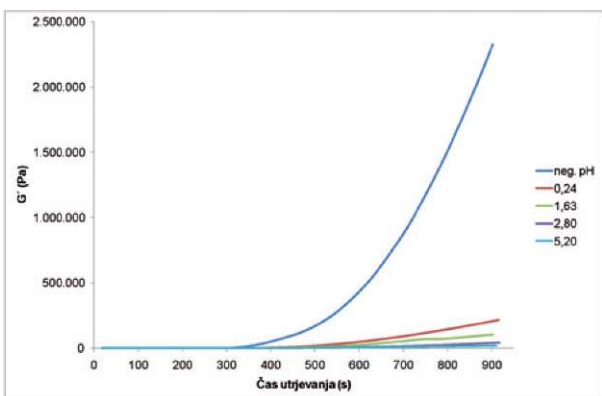
Slika 3. vpliv vrednosti PH UL na strižno trdnost zlepljenih spojev

zacije lignina po vsej verjetnosti ne bi prišlo, saj bi bila količina oksonijevih ionov po disociaciji prenizka (Yamada, Ono, 1999). Slednje je najverjetneje tudi razlog za manjšo strižno trdnost pri preskušancih, zlepljenih z UL z višjimi vrednostmi pH.

Dodatek žveplove kisline pa ima poleg pozitivnega tudi negativen vpliv na lepljenje v stiskalnici pri visoki temperaturi, saj se površina lesenih lamel (območje penetracije UL) degradira, s čimer se posledično zniža strižna trdnost lesa samega (Ugovšek in sod., 2010b). Slednje dokazujejo podatki o lomu po lesu, ki so prikazani na sliki 4. Lom po lesu je namreč zelo visok (neg. pH), kljub sorazmerno majhnim strižnim trdnostim (slika 3 (neg. pH)) v primerjavi s komercialnimi lepili, za katere standard zahteva strižno trdnost nad 10 N/mm². Slednje ne sovпада s strižno trdnostjo bukovine, ki v povprečju znaša 10 N/mm² (Čufar, 2006). Sklepamo, da je med lepljenjem pri 200 °C prišlo do degradacije površine lesa oziroma do "utekočinjanja" lete. Reaktivnost UL je zaradi nizke vrednosti pH tako visoka, da potencialno sproži reakcijo utekočinjanja v območju



Slika 4. Vpliv vrednosti pH UL na vrednosti loma po lesu



Slika 5. Vpliv vrednosti pH utekočinjenega lesa na njegovo utrjevanje

penetracije UL, s čimer se posledično zmanjša strižna trdnost lesa. V primeru strižne trdnosti preskušancev z nižjimi vrednostmi pH je lom po lesu bistveno nižji oziroma ga ni, kar sovпада s predvidevanji glede reaktivnosti UL in utekočinjanja površine lesa (območje penetracije UL).

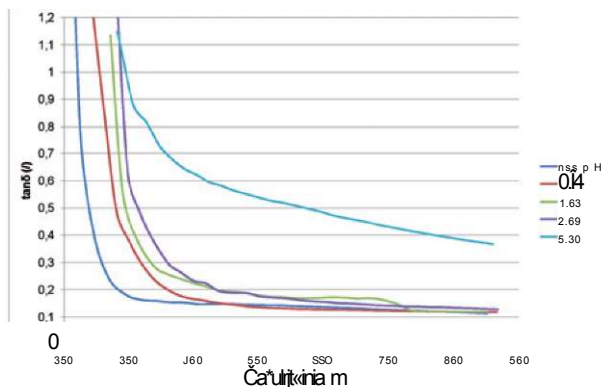
3.3. REOLOŠKE LASTNOSTI MED UTRJEVANJEM UTEKOČINJENEGA LESA Z RAZLIČNIMI VREDNOSTMI pH

Na sliki 5 je prikazan potek utrjevanja UL z različnimi vrednostmi pH med oscilatornim testom, izvedenim z reometrom ARES G2. Od vseh reoloških lastnosti, ki smo jih spremljali, sta prikazana le elastični modul in faktor izgub. Na ordinatni osi je podan dinamični strižni modul ali elastični modul (G'), ki predstavlja količino shranjene deformacijske energije, nastale med strižnim testom, torej elastično obnašanje materiala (Mezger, 2002). Z njim lahko ponazorimo hitrost utrjevanja materiala in primerjamo končne vrednosti.

Iz slike 5 je razvidno, da najhitreje in najintenzivneje utrjuje UL z negativno vrednostjo pH, kar sovпада z rezultati strižnih testov. G' je po 900 sekundah v primeru neg. pH več kot desetkrat višji kot v primeru pH 0,24 in več kot stokrat višji kot v primeru pH 5,20. Slednje potrjuje tudi domneve o mnogo višji reaktivnosti UL brez dodatka NaOH.

Iz slike 5 je razvidno, da UL z neg. pH prične utrjevati prvi, za podrobnejšo analizo pričetka utrjevanja pa so relevantni podatki o faktorju izgub (tan δ), ki so prikazani na sliki 6. Faktor izgub predstavlja kvocient med viskoznim in elastičnim deležem deformacijskega obnašanja. Tako ima idealno elastičen material vrednosti tan δ = 0 in idealno viskozen material vrednost tan δ = ∞ . Pri izenačenih vrednostih elastične in viskozne komponente je tan δ = 1. Slednja vrednost je torej pomemben parameter, saj v fazi utrjevanja materiala predstavlja mejo med tekočim stanjem in pričetkom želiranja (sol/gel stanje). V tekočem stanju je tan δ > 1, medtem ko je v gel stanju tan δ < 1. Privzamemo lahko, da meja tan δ = 1 predstavlja začetek želiranja oziroma utrjevanja materiala. Na sliki 6 razberemo, da je do sol/gel stanja najhitreje prišlo pri UL z neg. pH (=270 s), sledi UL s pH 0,24 (=300 s), UL s pH 1,63 (=325 s), UL s pH 2,80 (=340 s) in UL s pH 5,20 (=360 s). Rezultati kažejo tudi na to, da UL z neg. pH za pričetek želiranja potrebuje nižjo temperaturo kot 200 °C. Pri 270 sekundah je glede na prehod toplote skozi les listavcev temperatura spoja bila šele 180 °C.

Po končanem merjenju (900 s) so bile vrednosti tan δ , z izjemo sestave s pH 5,20 (ki verjetno sploh ni zadostno utrčila), med 0,1 in 0,2 kar pomeni, da je bilo v vseh ostalih primerih UL razmerje med elastično in viskozno komponento podobno, prevladovala pa je elastična.



Slika 6. Vpliv vrednosti pH utekočinjenega lesa na spreminjanje faktorja izgub (tan δ)

4. SKLEP

V raziskavi smo proučevali vpliv različnih vrednosti pH utekočinjenega lesa na strižno trdnost zlepljenih spojev in osvetlili potek utrjevanja utekočinjenega lesa z reološkimi meritvami. Utekočinjenemu lesu smo pred lepljenjem spreminjali vrednosti pH z vodno raztopino NaOH v območju med negativnim pH-jem in vrednostjo pH 5,20. Največjo strižno trdnost in najboljšo trajnost so pokazali spoji, zlepljeni z utekočinjenim lesom brez dodanega NaOH (neg. pH). Z višanjem vrednosti pH se je strižna trdnost zmanjševala, prav tako se je poslabšala trajnost zlepljenih spojev. Strižna trdnost spojev, zlepljenih z utekočinjenim lesom brez dodanega NaOH, se med izpostavitvijo standardnim klimatskim pogojem ni zmanjšala, kar predstavlja napredek na področju lepljenja z utekočinjenim lesom. Kljub sorazmerno majhnim strižnim trdnostim v primerjavi s komercialnimi lepili pa smo zaznali visok delež loma po lesu. Slednje je posledica degradacije površine lesa v območju penetracije utekočinjenega lesa, saj jo le-ta med lepljenjem zaradi svoje reaktivnosti močno poškoduje. Izmerjena strižna trdnost torej predstavlja strižno trdnost delno degradiranega sloja lesa. Vrednost pH utekočinjenega lesa tako bistveno vpliva na hitrost utrjevanja, saj sta z njo pogojena tudi reaktivnost utekočinjenega lesa in reakcija rekondenzacije, pri čemer se med lepljenjem tvori zamrežena struktura. Hitrost utrjevanja utekočinjenega lesa smo osvetlili z reološkimi meritvami, s katerimi smo spremljali utrjevanje utekočinjenega lesa pri podobnih pogojih, kot so bili med lepljenjem v stiskalnici. Najhitreje je utrjeval utekočinjen les brez dodanega NaOH (neg. pH), medtem ko je najpočasneje utrjeval utekočinjen les z vrednostjo pH 5,20. S spremljanjem faktorja izgub (tan δ) smo še dodatno potrdili, da ima vrednost pH bistven vpliv na reaktivnost utekočinjenega lesa in njegovo utrjevanje. S faktorjem izgub smo natančneje določili pričetek prehoda utekočinjenega lesa iz tekočega v gel

stanje in ugotovili, da se ta proces najprej začne pri utekočinjenem lesu brez dodanega NaOH (neg. pH).

Z raziskavo smo prišli do pomembnih rezultatov in ugotovitev na področju lepljenja z utekočinjenim lesom in obenem odprli novo področje za raziskovanje, katerega najpomembnejša naloga bo ugotoviti, kaj se dogaja s površino lesa med lepljenjem z utekočinjenim lesom.

ZAHVALA

Prispevek je nastal v okviru temeljnega raziskovalnega projekta J4-2177 »Razvoj okolju prijaznih lepil iz obnovljivih rastlinskih polimerov« in Raziskovalnega programa P4-0015 »Les in lignocelulozni kompoziti«, ki ju financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost RS. Avtorja se zahvaljujeta študentu Vinku Peklaju za tehnično pomoč.

VIRI

1. **čufar K. (2006)** Anatomija lesa. Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Ljubljana, 185
2. **EN 12765 (2002)** Classification of thermosetting wood adhesives for non-structural applications.
3. **EN 205 (2003)** Adhesives - Wood adhesives for non-structural applications - Determination of tensile shear strength of lap joints.
4. **Is a negative pH possible? (2011)** Chemistryabout.com. <http://chemistry.about.com/od/acidsbase17f/negative-ph.htm> (20.2.2011)
5. **IUPAC (2011)** Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins
6. **Jasiukaityte E., Kunaver M., crestini (2010)** Lignin behaviour during wood liquefaction-Characterization by quantitative ³¹P, ¹³C NMR and size-exclusion chromatography. *Catalysis today*, 156: 23-30
7. **Kobayashi M., Asano T., Kajiyama M., Tomita B. (2004)** Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *Journal of wood science*, 50: 407-414
8. **Kobayashi M., Hatano Y., Tomita B. (2001)** Viscoelastic Properties of Liquefied Wood/Epoxy Resin and its Bond Strength. *Holzfor-schung*, 55: 667-671
9. **Kunaver M., Medved S., čuk N., Jasiukaityte E., Poljanšek I., Strnad T. (2010)** Application of liquefied wood as a new particle board adhesive system. *Bioresource Technology*, 101: 1361-1368
10. **Lim KF (2006)** Negative pH does exist. *Journal of chemical education*, 83(10): 1465
11. **Mezger T.G. (2002)** The Rheology Handbook. Vincentz Verlag (ur.), Hannover, Germany, 252 str
12. **Nordstrom D.K., Alpers c.N., Ptacek c.J., Blowes D.W. (2000)** Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron mountain, California. *Environmental science and technology*, 34(2): 254-258
13. **Šernek M., Kariž M., Budija F., Petrič M., ugovšek A. (2010)** The strength and durability of novel adhesives using liquefied wood. V: *Ecowood: abstracts book*. Porto: Universidale Fernando Pessoa, 2010, 25
14. **ugovšek A., Kariž M., Šernek M. (2010a)** Bonding of beech wood with an adhesive mixture made of liquefied wood and phenolic resin, V: Németh R. and Teischinger A. (ur), *Proceedings of the "Hardwood Science and Technology" - The 4th conference on*

hardwood research and utilisation in Europe. Sopron, Hungary, 17-18 May 2010, 64-68

15. **Ugovšek A., Kariž M., Šernek M. (2010b)** Bonding of wood with adhesive mixtures made of liquefied wood combined with tannin or phenolic resin, V: Ristić R, Madarević M, Popović Z (ur.), Congress Abstracts of the "Future with forest" - First Serbian forestry congress. Beograd, Serbia, 11-13 November 2010, 263-264
16. **Yamada T., ono H. (1999)** Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate. *Bioresource technology*, 70: 61-67
17. **yamada T., ono H. (2001)** Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *Journal of wood science*, 47: 458-464