

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduskond
Keemia instituut

Kristofer-Jaago Kivari

FORMALDEHÜÜDVABAD VAIGUD LIGNIIN-
NANOTSELLULOOSSEGUDEST: INNOVATIIVNE
LÄHENEMINE BIOPÕHISTE MATERJALIDE
VALMISTAMISEKS.

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Füüsika, keemia ja materjaliteadus

Juhendajad:

Nikolai Treiberg, BSc

Siim Salmar, PhD

Tartu 2025

INFOLEHT

Formaldehüüdvabad vaigud ligniin-nanotselluloossegudest: innovatiivne lähenemine biopõhiste materjalide valmistamiseks

Tänapäeval on ehitus- ja mööblitööstuses üks enim kasutatud liime fenool-formaldehüüd. Tulenevalt selle mürgisusest ja fosiilsest päritolust on suur vajadus asendada see taastuvaga. Ühe biopõhise alternatiivina saaks kasutada ligniin-tselluloosi segu, mida on võimalik toota puidu jääkidest biorafineerimisel. Selle saamisel ei toimu algse ligniini ja tselluloosi struktuuri lahutamist, mistõttu on sellel materjalil uudsed omadused võrreldes puhaste ainete seguga. Ultraheli töötlus võimaldab tselluloosi töödelda nanotselluloosiks, mis oma erakordsete mehaaniliste omaduste ja pindaktiivsuse tõttu, toimib nii tugevduse kui ka stabilisaatorina vaigustruktuuris ja ligniin, kui looduslik fenoolne komponent ja liimaine. Käesolevas töös uuriti ligniin-nanotselluloossegude liimimisomadusi ilma kui koos glüoksaaliga kui ristsidestajaga.

Märksõnad: Ligniin-tselluloosi segu, ultraheli, glüoksaal, liim, nanotselluloos

CERCS: T460 Puidu-, tselluloosi- ja paberitehnoloogia; T390 Polümeeride tehnoloogia, biopolümeerid; T150 Materjalitehnoloogia.

Formaldehyde-free resins from lignin-nanocellulose blends: an innovative approach with bio-based materials

Phenol-formaldehyde is one of the most widely used adhesives in the construction and furniture industries today. Due to its toxicity and fossil origin, there is a strong need to replace it with adhesives derived from renewable resources. One promising bio-based alternative is a lignin-cellulose mixture, which can be produced from wood residues through biorefining. In this process, the original structures of lignin and cellulose are not separated, resulting in a material with novel properties compared to mixtures of the pure components. Ultrasonic treatment enables the conversion of cellulose into nanocellulose, which, due to its exceptional mechanical properties and surface activity, acts as both a reinforcing agent and a stabilizer in the resin matrix. Lignin functions as a natural phenolic component and adhesive. In this study, the adhesive properties of lignin-nanocellulose mixtures were investigated both without and with the addition of glyoxal as a crosslinker.

Keywords: Lignin-cellulose mixture, ultrasound, glyoxal, glue, nanocellulose

CERCS: T460 Wood, pulp and paper technology; T390 Polymer technology, biopolymers; T150 Material technology.

SISUKORD

KASUTATUD LÜHENDID	5
SISSEJUHATUS	6
1. Kirjanduse ülevaade	7
1.1 Lignotselluloos	7
1.2 Biorafineerimine ja ligniin-tselluloosi segu	8
1.3 Ligniini ja tselluloosi sünergia ning rakendused	10
1.4 Ultraheli	11
1.4.1 Ultraheli mõju ligniin-tselluloos segule	12
1.5 Formaldehüüdi alternatiiv glüoksaal	13
2. Materjalid ja meetodid	15
2.1 Kasutatud ained	15
2.2 Kasutatud seadmed	15
2.3 Ligniin-tselluloosi segu kuivmassi määramine	16
2.4 Ligniin-tselluloosi segu tuha sisalduse määramine	16
2.5 Klasoni ligniini määramine	16
2.6 Ligniin-tselluloosi segu töötlemine ultraheliga	17
2.7 Osakeste suuruse määramine	17
2.8 LCM-geelidest liimide valmistamine	18
2.9 Liimide kuivmassi määramine	18
2.10 Kuumpressimine	19
2.11 Nihketugevuse määramine	19
2.12 Infrapunaspektroskoopia	20
2.13 Skanneeriva elektronmikroskoobi kujutiste tegemine	20
3. Tulemused ja arutelu	21
3.1 Algmaterjali karakteriseerimine	21

3.2 Ultraheli mõju ligniin-tselluloosi segule	22
3.2.1 Ligniin-tselluloosi segude ultrahelitöötlus	22
3.2.2 Ligniin-tselluloosi segude osakeste suurusjaotus.....	23
3.2.3 Infrapuna spektraalanalüüs.....	24
3.2.4 Materjalide analüüs skanneeriva elektronmikroskoobiga	25
3.3 Liimide valmistamine ja karakteriseerimine	27
3.3.1 Liimide valmistamine ultrahelitöödeldud ligniin-tselluloos segudest	27
3.3.2 Liimide kuivmass ja pH	28
3.4 Liimide nihketugevus.....	29
3.4.1 Nihketugevuse mõõtmiseks provide valmistamine.....	29
3.4.2 Ligniin-tselluloosi segu adhesiooni omadused	30
3.4.3 LCM-glüoksaal liimide nihketugevus	31
3.4.4 Liimidele lisatud ligniini mõju.....	32
4. KOKKUVÕTE.....	34
5. SUMMARY	36
6. KASUTATUD KIRJANDUS	37
LISAD	41

KASUTATUD LÜHENDID

AIL – Happes lahustumatu ligniin (ingl *Acid insoluble lignin*)

ASL – Happes lahustuv ligniin (ingl *Acid soluble lignin*)

FT-IP - Fourier teisendusel põhinev infrapunaspektroskoopia

G – Ligniini guaiatsüüli alaühik

H – Ligniini p-hüdroksüfenüüli alaühik

HL – Hüdrolüüsi ligniin

HPLC – Kõrgrõhkvedelikkromatograafia

LCM – Ligniini-tselluloos segu (ingl *Lignin-cellulose mixture*)

S – Ligniini süringüüli alaühik

SEM – Skaneeriv elektronmikroskoop

UH – Ultraheli

SISSEJUHATUS

Fossiilsed maavarad on pikka aega olnud ühed tähtsamad toorained, mida kasutatakse laialdaselt energeetikas, transpordis ja plastide valmistamisel [1], [2]. Seoses nende põletamisel tekkivate kasvuhoonegaaside ja piiratud ressursside tõttu on hakatud otsima alternatiive [3]. Üheks asendajaks saab olla lignotselluloosne biomass, mis on taastuv ning lihtsasti kättesaadav loodusvara [3].

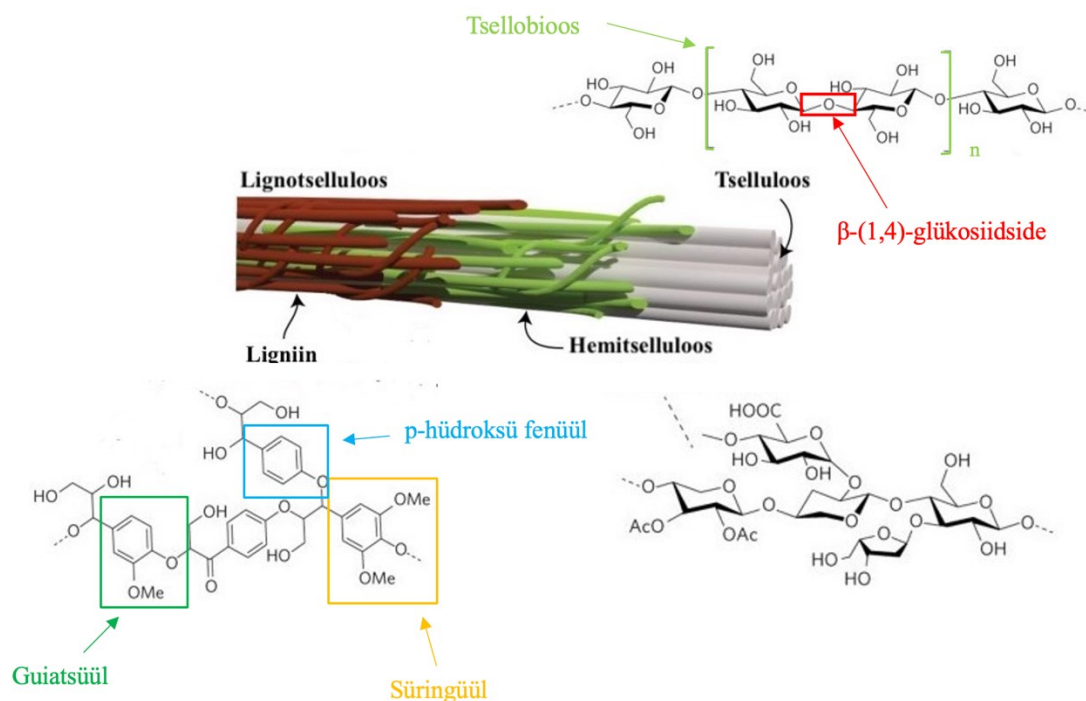
Arenevaks biomassi väärandamise viisiks on biorafineerimine, mis võimaldavad algmaterjalist toota mitmesuguseid saadusi nagu näiteks biokütuseid, biogaase, orgaanilisi lahusteid, tselluloosi ja ligniini [4]. Vaheproduktina saadakse ligniin-tselluloosi segu (LCM), mille rakendusi pole uuritud [5]. See koosneb ligniinist ja tselluloosist, mis saadakse hemitselluloosi hüdrolüüsisel [5]. Tänu ligniini ja tselluloosi kooslusele on sellel materjalil omadused, mis nendel eraldi poleks. Näiteks on ligniin-tselluloosi materjalidel väga hea ultraviolettkiirguse blokeerimisvõime ning hüdrofoobsus võrreldes tselluloosist valmistatud materjalidega [6], [7]. Lisaks on ligniin termoplast, mis sisaldab fenoolseid alaühikuid, ning on seetõttu võimeline reageerima aldehüüdidega moodustades ristsidestatud struktuuri. See võimaldab asendada praeguseid naftast saadavatel kemikaalidel põhinevaid ja mürgiseid fenoolaldehüüdvaike keskkonnasõbralikumate ja vähem mürgiste ligniin-glüoksaal-tselluloos vaikutega vineeri ja lamineeritud spoonpuidmaterjalide valmistamisel. [8]

Selle töö eesmärgiks oli uurida glüoksaaliga ristsidestatud LCM-i liimimisomadusi ning näha, kas nanotselluloos parandab selle omadusi. Selleks töödeldi LCM-i ultraheliga (UH). LCM-le teostati infrapunaspektroskoopia analüüs, osakeste suuruse mõõtmised ning analüüs skaneeriva elektronmikroskoobiga, et kinnitada nanotselluloosi valmistamist UH-ga. LCM liimid valmistati glüokasaali, kui kõvendi, ja aluse lisamisega. LCM-i ja sellest valmistatud liime karakteriseeriti pH ja kuivmassi määramisega ning nende adhesiooni tugevus määrati nihkekatsega.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Lignotselluloos

Lignotselluloosne biomass koosneb peamiselt tselluloosist, hemitselluloosist ja ligniinist (Joonis 1) [9]. Tselluloos on lineaarne homopolüsahhariid, kus D-glükoosi monomeerid on omavahel ühendatud β -(1,4)-glükosiidsidemetega moodustades tsellobioosi, mis on selle polümeeri korduvaks ühikuks [10]. Tsellobioosi hüdroksüülrühmad moodustavad molekulisiseseid- ja vahelisi vesiniksidemeid, millest tekivad mikrofibrillid [10], [11]. Nendes esinevad nii kristallilised piirkonnad, kus tselluloosi ahelad asetsevad korrapärase struktuuris ning on omavahel tihedalt seotud kui ka amorfseid piirkonnad, kus ahelad on üksteise suhtes korrapäratud. Selline struktuur annab tselluloosile unikaalsed omadused, kus kristalliline osa muudab materjali mehaaniliselt tugevaks ning amorfne piirkond hoiab materjali elastsena [12]. Seetõttu on tselluloosi peamiseks ülesandeks taimetele mehaanilise tugevuse andmine ja kuju hoidmine [13].



Joonis 1. Lignotselluloosi struktuur. Tselluloosi juures on välja toodud korduv ühik tsellobioos ning kahe monomeeri vahel esinev β -(1,4)-glükosiidside. Ligniini juures on võimalik näha erinevaid monomeerlülisid [24].

Ligniin on keerulise struktuuriga biopolümeer, mille monomeerideks on koniferüülalkohol, sinapüülalkohol ning p-kumarüülalkohol [14]. Nende monomeerlülideks on guaiatsüül (G), süüriingüül (S) ning p-hüdroksüfenüül (H), mis on ligniini struktuuris omavahel seotud C-C ja

eetersidemetega [14], [15]. Kõige rohkem esineb korduvate ühikute vahel β -O-4, α -O-4, 4-O-5 eetersidemeid, kus kreeka täht tähistab sideme asukohta propeenil ning number süsiniku asukohta fenüülis. C-C sidemetest leidub kõige enam 5-5, β - β' ja β -1 sidemeid [16]. Ligniinis puudub ühtne keemiline struktuur ning erinevad taimeliigid kasutavad selle moodustamiseks erineval hulgal monomeere [16]. Seetõttu esineb ligninidel nii keemiliste kui füüsikaliste omaduste erinevusi [16], [17]. Lignotselluloosis on ligniin integreeritud läbi hemitselluloosi, mis on sellega seotud läbi eetri või estri sidemete [18]. Tänu sellele annab ligniin materjalile jäikuse ja survetugevuse [9]. Lisaks takistab ligniin polüsahhariidide lagundamist pidurdades ensüümidel nendeni pääsemist [19].

Hemitselluloos on keerulise struktuuriga polüsahhariid, mis koosneb peamiselt erinevatest pentoosidest ja heksoosidest. Sellel on amorfne struktuur, mille moodustavad lühikesed 500-3000 monomeerilist koosnevad lineaarsed või hargnenud ahelad [20], [21]. Sõltuvalt hemitselluloosi koostisest jagatakse need ksülaanideks, mannaanideks, ksüloglükanaanideks ning erinevate sidemetega β -glükanaanideks [20]. Hemitselluloos seob tselluloosi ahelad ning ühendab läbi ristsidemete tselluloosi ja ligniini moodustades materjalist ühtse terviku [17].

1.2 Biorafineerimine ja ligniin-tselluloosi segu

Biorafineerimine seob endaga lignotselluloosse biomassi töötlemise protsesse biopõhise energia ja kemikaalide tootmiseks. Selle toimimispõhimõtte tugineb algmaterjali mitmeastmelisel fraktsioneerimisel läbi mehhaaniliste, termokeemiliste või biokeemiliste protsesside, mille tulemusel saadakse algsest biomassist erinevaid biokütuseid, biogaase, orgaanilisi lahusteid, polüsahhariide ja bioplastmasse [4]. Lisaks on võimalik läbi biorafineerimise toota ka elektri-ja soojusenergiat. Tänu biorafineerimistehaste modulaarsusele on võimalik kasutada suures hulgas erinevat lignotsellulooset toormaterjali ning maksimaalselt rakendada selles sisalduvaid komponente [22].

Traditsiooniliste tselluloosi tehnoloogiate eesmärgiks on olnud ainult tselluloosi eraldamine teistest komponentidest, et kasutada seda paberitööstuses. Lahustatud hemitselluloos ja ligniin jõuavad aga regenereerimiskatlasse, kus need põletatakse keedukemikaalide regenereerimiseks, protsessienergia ja -soojuse saamiseks ning puidu biomassist jõuab toodetesse 40-50%. Viimasel 20. aasta jooksul on arendatud kraft-biorafineerimise lähenemist, kus kraft-tselluloositehas on skaleeritud tohutult suureks (nt Metsä Fibre, Äänekoski, Soome), mis võimaldab saavutada täieliku energia isetootmise. Kui energiat jääb üle on võimalik osa kraft-ligniini või hemitselluloosi suhkrutest tekkinud hapetest eraldada ja müüa kui kõrvalsaadusi. [23]

Teise põlvkonna biorafineerimise kontseptsioon taotleb aga kogu biomassi väärimist, kus lisaks tselluloosile on produktideks ka ligniin ja hemitselluloos. See võimaldab tõsta lignotselluloosist saadavat kasu ning vähendada protsessis tekkivate jäätmete hulka. [23] Biorafineerimise eeltöötlusti on mitmeid, mis enamasti algavad puidu hakkimisega, millele järgneb edasine mehaaniline või keemiline töötus. Biorafineerimise meetodeid on erinevaid, sh neid, kus esimesena lahustatakse välja ligniin, nt organosolv protsess [24], kuid valdavalt on esimene töötlemise sihtmärk hemitselluloos, mis on kõige kergemini lagundatav komponent puidus.

Hemitselluloosi lagundamisel ühendatakse tihti mitmeid tehnoloogiaid. Näiteks on võimalik veeauru- või lämmastikplahvatuse abil taimerakke lõhestada ja siis lahja happe abil hemitselluloos hüdrolyüsida. Auruplahvatuse korral töödeldakse lignotselluloosi kuuma auruga temperatuuridel 160-260 °C ning kõrgel rõhul 1-3,5 MPa. Seejärel vabastatakse rõhk kiiresti, mille tulemusel toimub puidukiudude lõhestamine ja hemitselluloosi struktuuri osaline lagunemine.[16],[17] See on tingitud glükosiidsidemete hüdrolyütilisest lagunemisest, mille põhjustab kokkupuude kuuma auruga [25]. Lõhestatud puidumassile lisatakse lahjat hapet, mille järgselt sarnaselt auruplahvatusele toimub ka glükosiidsidemete hüdrolyütiline lagunemine. Hüdrolyüsitud hemitselluloosi suhkrud ja osaliselt hüdrolyüsunud amorfsest tselluloosist glükoos on vesilahustuvad ja need saab eraldada nt tööstuslikus dekanteris. Saadust nimetatakse tihti C5 suhkruteks, kuna hemitselluloos sisaldab märkmisväärselt pentoose ehk 5 süsinikust koosneva ahelaga sahhariide. Tahkena jääb alles mikrokristallilise tselluloosi ja ligniini segu (lignin-cellulose mixture, LCM).[5]

Tavapäraselt toimub teise etapina ligniini ja tselluloosi eraldamine. Selleks võib kasutada keemilist või ensümaatilist hüdrolyüsi, kus lagundatakse tselluloos selektiivselt glükoosiks. Selle tulemusel saadakse glükoosilahus ja tahkena hüdrolyüsi ligniin (HL). [4] Samas on nendel protsessidel puudusi. Keemiline hüdrolyüs on energiantensiivne ning keskkonda kahjustav, samas kui ensümaatiline hüdrolyüs on olnud traditsiooniliselt kallis ja aeganõudev [4], [27]. Ühe võimalusena võib aga LCM-st ligniini otse lahustada, mida odavuse ja samas efektiivsuse pärast tehakse tööstuslikult mõne aluse, nt NaOH, lahusega. Enamus ligniinist lahustatakse ja eraldatakse mikrokristallilisest tselluloos, mida võib edasi valgendada ja saada väga väärtusliku produkti, mis leiab kasutust kosmeetika-, farmaatsia- ja plastitööstuses. Lahustatud ligniini saab lahuse hapestamisel sadestada ja puhtal kujul eraldada. [5] Ka selline protsess nõuab kemikaale ja energiat, mistõttu on kasulik arendada ka kolmandat teed - LCM-i otse ja juhitult produktideks väärimine.

Seega LCM on vaheprodukt, mis koosneb põhiliselt ligniinist ja tselluloosist. Kuna see materjal sisaldab mõlemat biopolümeeri, kus nende interaktsioon on sarnane algses biomassis leiduvaga, siis võivad sellel olla uudsed omadused.

1.3 Ligniini ja tselluloosi sünergia ning rakendused

Enamikus tselluloosi rakendustes on kasutatud ainult isoleeritud ja puhastatud tselluloosi [23], kus lõpptoote lõppkvaliteet sõltub lähtepolümeeri puhtusest, näiteks tselluloosatsetaadi, karboksümetüültselluloosi ja nitrotselluloosi puhul [28]. Tööstuses kasutatakse tselluloosiderivaatide prekursori saamiseks sageli kõrge puhtusastmega puuvilla; see protsess ei ole aga suure veekulu ja pestitsiidide kasutamise tõttu keskkonnasõbralik. Puidust saadakse väga puhast tselluloosi sulfit- või kraft-tselluloosi protsessidega, aga saagis puidust on väike, kasutatakse mürgiseid kemikaale ja palju energiat.

Viimasel ajal on hakatud järjest enam tähelepanu pöörama ligniini ja tselluloosi segu soodsale sünergiale, mis osutub erinevates rakendustes (puiduliimid, süsinikkiud ja nanokiud, toidupakendid jne) tõhusamaks kui kõrge puhtusastmega tselluloos või ligniin eraldi. [6], [7], [23], [29]. On tõestatud, et ligniini sisaldavad nanotselluloosikomposiitkiled omavad paremaid mehaanilisi omadusi, tõkkefunktsioone (hapniku, veeauru ja UV-kiirguse suhtes), antimikroobseid ja termilisi omadusi, mis on toidupakendite puhul üliolulised [6]. On leitud, et ligniini sisaldavate hüdrogeelide puhul rohkem tselluloosi nanofibrillide aglomereerumist, mis suurendab nende viskoelastsust ning vee väljutamise omadusi ja tõstab nende kuumuskindlust. Lisaks parandab ligniini lisamine tselluloosi nanokiudude segunemist vähem polaarsete lahustitega, mis viib parema dispersiooni- ja kile moodustamiseni katetes. Samuti paraneb segunemine hüdrofoobsete polümeeridega.[23]

Tselluloosi nanokristalle (CNC) on kasutatud fenoolvaikude, nt fenool-formaldehüüd- (FF) ja ligniin-fenool-formaldehüüdvaigu (LFF), tugevdamiseks nii vedela suspensioonina kui ka kuiva pulbrina. [30] CNC-de lisamine LFF-vaigule parandas OSB-laastplaatide tugevust märgades tingimustes – eriti painduvust ja purunemiskindlust. Samuti parandas CNC FF-vaigu liimisvõimet kolmekihilise vineeri puhul, ka pärast vee- ja keetmiskatseid. Kui CNC lisati LFF-vaigule pärast selle valmistamist, paranes vineeri liimitugevus märgades tingimustes. Parim tulemus saavutati 0,25% CNC lisamisel. Kui CNC-d lisati rohkem, vähenes tugevus, sest CNC hakkas agregaatide moodustama.[31]

Seega tulenevalt üksteist täiendavatest omadustest on ligniini ja tselluloosi segu võimalik kasutada puiduliimides, toidupakendites ning süsinik- ja nanokiududes [6], [23]. Lisaks on seda

võimalik kasutada päikesekreemides, kuna ligniin omab UV-kaitset ja antioksidandi omadusi ning tselluloos käitub vesi-õli emulsiooni stabiliseerivana [5].

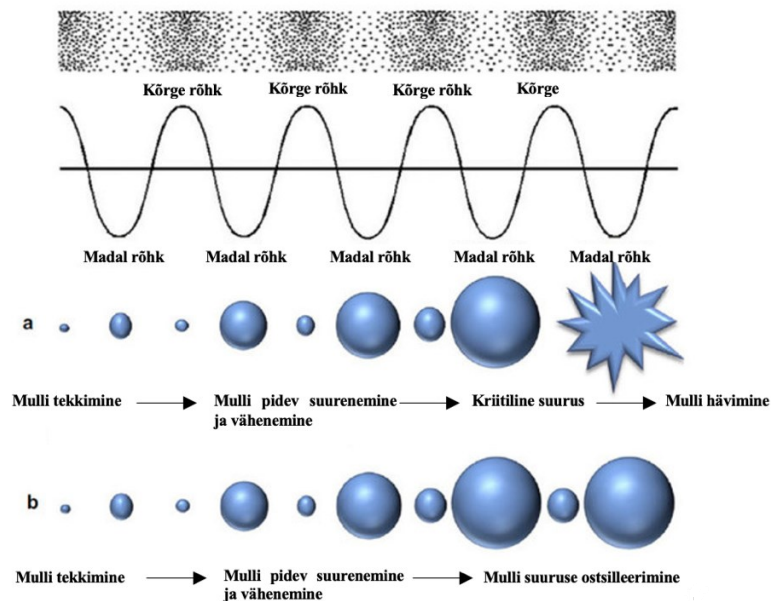
Samas kõik eelmainitud materjalid on saadud eranditult eelnevalt eraldatud ja puhastatud tselluloosist ja ligniinist, mis teeb nende kallite produktide uuesti kokkusegamise mittejätksuutlikuks. Seevastu LCM on sellisena juba puidu fraktsioneerimisel saadud ja biorafineerimisel on võimalik tselluloosi ja ligniini sisaldust LCM-is kontrollida vastavalt vajadusele. Seega LCM-i kasutamine otse erinevates väärtuslikes rakendustes, suurendab biorafineerimisel saadavate produktide portfelli ja majanduslikku jätkusuutlikust.

1.4 Ultraheli

Kõrge intensiivsusega ultraheliks (UH) nimetatakse helilaineid, mille sagedused jäävad vahemikku 20...100 kHz ning mille heliintensiivsus on 10...1000 W/cm² [32]. See põhjustab materjali erinevaid füüsikaliste ja keemiliste omaduste muutusi, mistõttu kasutatakse seda näiteks ekstraheerimisel, emulgeerimisel, kristallide modifitseerimisel, degaseerimisel ja UH-ga lõikamisel (nt tekstiili lõikus) [32], [33], [34].

Kõrge intensiivsusega UH levimisel vedelikus tekib perioodiliselt kõrge ja madala rõhuga alad, kus tekivad piirkonnad, kus rõhk on väiksem kui vedeliku aururõhk (Joonis 2). See põhjustab vedeliku aurustumist ning kavitatsiooni mullide tekkimist. Nende kriitilise suuruse ületamisel toimub mulli kollapseeerumine, mille tulemusena vabaneb suur hulk energiat, tekib hetkeline suur temperatuuri tõus ning suure kiirusega mikrojoad. Mikrojoad koondavad suure hulga energiat väga väikesele pindalale, põhjustades seeläbi materjali lõhustumist. Samuti võivad vabastatud energia abil puruneda vee vesinik-hapnik sidemed, mille tõttu tekib vesinik ja hüdroksüülradikaalid, mis võivad katalüüsida sekundaarseid keemilisi reaktsioone. [32], [35]

Olukord, kus tekkinud kavitatsioonimullid ei ületa enda kriitilist suurust ning ei purune, hakkab mulli ruumala vastavalt helilainete võnkumisele suurenema või vähenema tekitades mikroskaalas vedelike voolu, mis põhjustavad vedelikes olevates osakestes nihkepingeid ja seeläbi nende lõhustumist. Mullide suuruse muutumise korral toimub pidev õhu vahetus, mis aitab kaasa vedeliku segamisele [32].



Joonis 2. Kavitatsioonimullide tekkimise mehhanism, kui toimub mulli hävimine (a) ning kui toimub mulli ostsilleerumine (b) [36].

Kõrge intensiivsusega UH tekitamise süsteemi põhikomponendid on UH generaator, UH muundur ja sond. UH generaator muundab vahelduvvoolu võrgust saadud elektrienergia kõrge sagedusega pinge impulssideks, mis saadetakse edasi UH muundurisse.[37] See on piezoelektrilisel pöördefektil põhinev vibraator, mis koosneb ühest või rohkemast piezoelektriku kihist, mis on lamineeritud kahe metallseksiooniga [34]. Rakendades UH muundurile kõrge sagedusega pinget toimub piezoelektriku moodustavate dipoolide asetuse muutumine, mille tulemusel toimub materjali perioodiline paisumine ja kokku tõmbumine, tekitades seeläbi kõrge sagedusega helilaineid [38]. Need juhatakse lahusesse läbi UH muunduriga ühendatud sondi, mis on enamasti erineva kujuga metallist varras. Tänu sondi väiksele läbimõõdule toimub ka helilainete amplituudi suurenemine, mistõttu kasvab ka ainesse ülekantav võimsus [34],[38].

1.4.1 Ultraheli mõju ligniin-tselluloos segule

UH on tõhus ja keskkonnasõbralik tehnoloogia, mida kasutatakse mitmesugustes tööstuslikes rakendustes – näiteks reoveepuhastites, ekstraheerimisel, sünteesis ja toiduainetetööstuses [39]. Biorafineerimisel saab UH abil eeltöödelda biomassi, suurendada ensüümide aktiivsust, parandada ligniini lahustuvust ja valmistada ligniinist või tselluloosist nanomaterjale, vähendades sealjuures vajadust ohtlike kemikaalide järele [40], [41].

UH lõhub biopolümeeride vesiniksidemeid ja polüsahhariidstruktuure, aidates kaasa kiudude peenestamisele ja lagunemisele. See on üks põhjuseid, miks UH kasutatakse kristallilisest

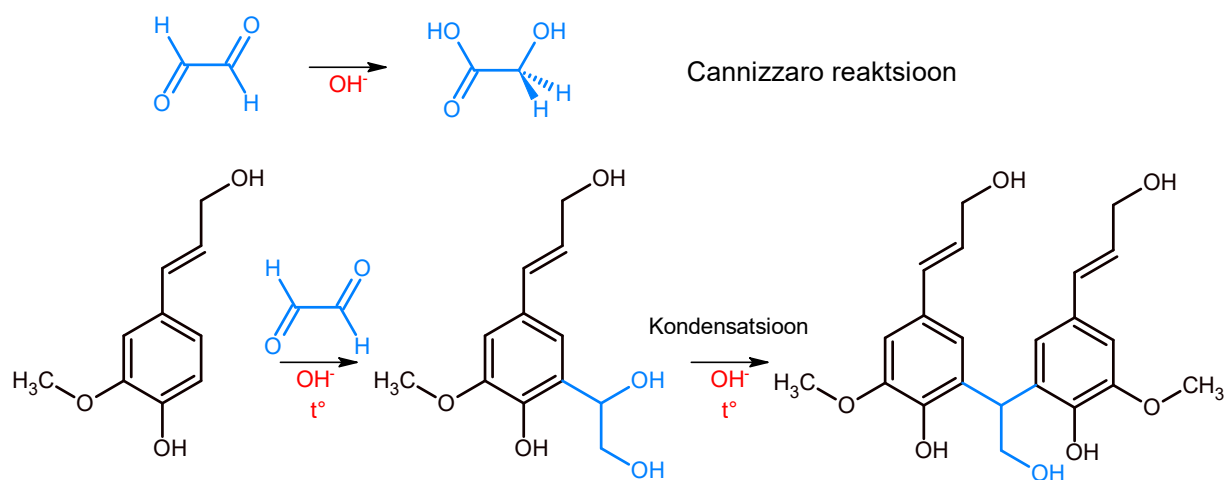
tselluloosist nanofiibrilise tselluloosi (NFC) või CNC tootmiseks, mida saab rakendada kiledes, toidupakendites ja emulsioonides. [42] Kavitatsiooni mullide tekkimise ja hävimise tulemusena vabaneb energia, mis on lähedane vesiniksidemete energiale. See põhjustab tselluloosi struktuuris olevate vesiniksidemete hävimist ning NFC-de tekkimist [32]. Seeläbi suureneb aga pindala, kus toimub tselluloosi ja vee interaktsioon ning kus need saavad omavahel moodustada vesiniksidemeid. Seetõttu on võimalik materjalil paremini oma struktuuri vett siduda [5]. See aga põhjustab geeli tekkimise ja viskoossuse suurenemise.

Samuti on UH-ga edukalt lahustatud ja depolümeriseeritud ligniini ning loodud ligniinipõhiseid nanoosakesi [43]. Nii tselluloosi kui ligniini mõjutamine UH-ga on paljulubav, kuid selle täpne ulatus vajab veel uurimist.

1.5 Formaldehüüdi alternatiiv glüoksaal

Formaldehüüdivabade fenoolvaikude (FFPF – *Formaldehyde-Free Phenolic Resins*) arendamine on vastus vajadusele vähendada toksiliste ühendite emissiooni, eriti ehitus- ja mööblitööstuses, kus formaldehüüdi lendumine võib põhjustada terviseriske. Glüoksaal on toatemperatuuril värvitu või kergelt kollane, mittelenduv vedelik. Võrreldes formaldehüüdiga on glüoksaal madalama mürgisusega, mis teeb sellest hea kandidaadi ligniini ristsidestamiseks. Lisaks on seda võimalik toota läbi biomassi põhise etüleenglükooli võimaldades vältida fossiilset päritolu kemikaalide kasutamist [44].

Ligniini ja glüoksaali vahel toimub aluselises keskkonnas kondensatsiooni reaktsioon, mille tulemusel tekib eelpolümeer. Seda on võimalik kuumutamise kaudu ristsidestada kolmemõõtmeliseks struktuuriks, mis seostub ka liimitava puitmaterjaliga [8]. Kõigepealt toimub glüoksaali liitumine ligniini H- ja G- alaühikute *orto*- asendile, mis toimub karbonüülrühmades sisalduvate elektrofiilsete tsentrite tõttu (Joonis 3). Seejärel toimub *Cannizzaro* reaktsioon vaheühendi ja glüoksaali vahel, mille tulemusel moodustuvad hüdroksüglükosaleeritud ligniini ahelad ning karboksüülhape. Modifitseeritud ligniin reageerib edasi reageerimata jäänud fenoolsete ühikutega moodustades terve struktuuri ulatuses metüleensidemeid, ristsidestades seeläbi ligniini struktuuri. Selle reaktsiooni juures mängib olulist rolli reaktsioonikeskkonna pH. Liiga happelises keskkonnas on elektrofiilne liitumisreaktsioon takistatud. Lisaks reageerib glüoksaal läbi *Cannizzaro* reaktsiooni iseendaga tekitades glüoksaalhappe. See muudab aga reaktsiooni keskkonna happelisemaks, mistõttu on reaktsiooni toimumine takistatud.[45]



Joonis 3. Glüoksaali reageerimine ligniini G-alaühikutega: (a) glükoolhappe tekkimine läbi Cannizzaro reaktsiooni; (b) glüoksaali reageerimine G-alaühiku fenoolse osaga; edasi hüdroksüglükosaleeritud ligniini tekkimine; hüdroksüglükosaleeritud ligniini reageerimine teiste fenoolsete ühikutega ja selle läbi struktuuri ristsidestamine.[45]

2. Materjalid ja meetodid

2.1 Kasutatud ained

Töös kasutati Fibenol OÜ-st saadud kasepuidu LCM materjali ja hüdrolüüsi ligniini (HL).

Tabel 11. Töös kasutatud kemikaalid

Nimi	Tootja	Tihedus, 20 °C (g/cm ³)	Molaarmass (g/mol)
NaOH	Sigma-Aldrich	2,13	40
H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	1,84	98,08
40% glüoksaali vesilahus	Thermo Fisher Scientific	1,27	58,04

2.2 Kasutatud seadmed

- Radwag WAS 220/C/2 analüütiline kaal
- IKA RCT pliit-magnetsegurid
- MMM Medcenter™ ECOCELL™ induktsioonahi
- Memmert VO vaakumahi
- Nabertherm B 180 muhvelahi
- Termostaat Huber Ministat 125
- Lüofilisaator Christ Alpha 1-2 LDplus
- Bendelin Sonoplus HD 4200 ultraheli homogeniseerija, kasutatud sond – TS113V
- Thermo Scientific Evolution 160 UV-Vis spektromeeter. Andmete töötlemiseks kasutati programmi VISIONlite 4.0, mõõtmiseks kasutati Hellma Analytics kvartsküvette (optiline teepikkus 1 cm, mahutavus 3 mL)
- Eppendorf Reference® 20 µL, 200 µL, 1000 µL, ja 5000 µL automaatpipetid
- IR-spektromeeter PerkinElmer FT-IR Spectrum BX, KBr meetodil
- Perkin-Elmer press
- Vaakumpump KNF Laboport solid PTFE
- Eppendorf® Centrifuge 5804/5804R, nurkrootoriga FA-45-30-11 tsentrifuug

- IKA Vortex Genius 3 segaja
- Metrohm 744 pH-meeter
- Nova NanoSEM 450 skanneeriv elektronmikroskoop
- SC7640 magnetrontolmusti
- Microtrac S3500 Bluewave osakese suuruse analüsaator
- Meganex hüdrauliline press, maksimaalse survega 50 t/m²
- Shimadzu Autograph AGS-X Series universaalset tester koos pneumaatiliste lamedate käppadega
- Pilditöötlusprogramm ImageJ

2.3 Ligniini-tselluloosi segu kuivmassi määramine

LCM-i kuivmassi määramiseks kaaluti kolme alumiiniumist anumasse proovid. Seejärel kuivatati neid induktsioonahjus 60 °C juures, mille käigus eemaldati suurem osa veest. Järgmiseks kuivatati neid vaakumahjus temperatuuril 70 °C rõhul 10 mbar kuniks kaalutis ei muutunud. Järelejäänud kuivmass kaaluti ning saadud tulemuste põhjal arvutati välja kuivmassi protsendiline sisaldus LCM-s.

2.4 Ligniini-tselluloosi segu tuha sisalduse määramine

LCM-i tuha sisalduse määramine viidi läbi kirjanduses kirjeldatud protsessi järgi [46]. Kõigepealt kaaluti eelnevalt kuivatatud proov portselan tiiglitesse. Proovid tuhastati muhvelahjus 575 °C 24 h jooksul. Tiiglid jahutati kuivatusainet sisaldavas eksikaatoris toatemperatuurini. Tuhk kaaluti ning saadud tulemuste põhjal arvutati välja tuha protsendiline sisaldus LCM-i kuivmassis.

2.5 Klasoni ligniini määramine

LCM-is sisalduva ligniini ja tselluloosi määramiseks kasutati Klasoni meetodit [46]. Kõigepealt kaaluti 0,3 g LCM-kuivainet kolme kõrgrõhu klaasreaktorisse. Seejärel lisati proovidele 3 ml 72% väävelhapet ning segati klaaspulgaga. Proovid pandi veevanni, mille temperatuur oli 30 °C. Segusid inkubeeriti 60 minutit ning iga 10 minuti järel segati proove klaaspulgaga. Peale soojendamist eemaldati proovid veevannist ning neile lisati 84 ml tüüp IV vett, et lahjendada happelahuse kontsentratsioon 4%-ni. Proovid pandi termostateeritud õlivanni, kus neid segati 120 °C juures 1 h magnetsegaja pulgaga (Lisa 1). Pärast töötuse lõppu tõsteti segud õlivannist välja jahtuma. Järgmiseks proovid vaakumfiltreeriti ning happes mittelahustuv ligniin (AIL)

koguti filtertiigile. Tekkinud filtraadid koguti viaalidesse. Filtertiiglid kuivatati induktsioonahjus 105 °C juures. AIL sisaldus leiti järgmise valemi abil:

$$AIL = \frac{m}{M} \cdot 1000 \text{ mg/g},$$

kus m on filtertiigli kuivatamisel saadud sademe mass grammides ning M on algselt kaalutud proovi mass grammides.

Happes lahustuva ligniini (ASL) sisaldus määrati UV-Vis spektrofotomeetri abil. Mõõtmised viidi läbi lainepikkusel 205 nm. Esimesest proovi lahusest tehti 20-kordne lahjendus, teisest ja kolmandast 30-kordne lahjendus. Kasutatud küvettide optiline teepikkus oli 1 cm. ASL sisaldus leiti järgmise valemi abil:

$$ASL = \frac{A \cdot D \cdot V}{a \cdot b \cdot M} \cdot 1000 \text{ mg/g},$$

kus A on neelduvus 205 nm juures, D on lahjendusfaktor, V on filtraadi ruumala, a on ligniini neelduvustegur, b on küveti optiline teepikkus ning M on algselt kaalutud proovi mass.

Suhkrute määramiseks teostati HPLC-analüüs. Selleks valmistati viis kalibreerimislahust vahemikus 0,1...25 mg/ml. Enne mõõtmist neutraliseeriti proovilahused kaltsiumkarbonaadiga. Tekkinud sademed filtreeriti läbi 0.2 µm filtri ning kasutati edasises analüüsis.

2.6 Ligniini-tselluloosi segu töötlemine ultraheliga

Kuivaine määramise põhjal valmistati LCM-ist ja veest 4% ja 8% kuivaine sisaldusega segud kaalumise teel. 70 g segu viidi vesijahutusega Badelin KG 5 UH rakku. Rakk fikseeriti sonotroodi TS 113 V (Ø 13 mm) suhtes kindlal kõrgusel, sondi sügavus oli segu piirpinnast 2,2 cm ja asetatuna raku tsentrisse paralleelselt rakuseintega. Sellist seadistust kasutati kõigi töötluste korral. Segu kiiritati kasutades UH-generaatorit Bandelin Sonopuls HD 4200 sagedusel 20 kHz ning nominaalvõimsusel 40% (generaatori maksimaalne võimsus on 200 W) (Lisa 2). Kiiritamise aeg oli 20 minutit. Töötlemise ajal segati segu magnetsegaja ja vajadusel samuti klaaspulgaga sondi ümbrusest ja temperatuuri hoiti 25 °C juures jälgides seda rakku sisestatud termopaari abil. Peale kiiritamist koguti LCM-geel korgiga suletavasse klaaspudelisse ning säilitati külmkapis (4 °C).

2.7 Osakeste suuruse määramine

Osakeste suurust määrati osakeste suuruse analüsaatoriga, kasutades dünaamilise valguse hajumist. Mõõtmine viidi läbi vee keskkonnas. Aine murdumisnäitajaks võeti 1,2 ning vedeliku

murdumisnäitajaks 1,333. Osakese suuruse arvutamisel kasutati kerakujulist mudelit. Osakeste suurused jaotati ruumala alusel. Nii algele LCM-le, kui ka 8% LCM-geelile tehti 3 mõõtmist.

2.8 LCM-geelidest liimide valmistamine

UH töödeldud LCM-geelidest valmistati erineva glüoksaali sisaldusega liimid meetodi järgi, mida on kirjeldanud *Siahkamari et. al.* [8]. Kõigepealt kaaluti pirnkolbi 10 g UH töödeldud LCM-i. Aluselise keskkonna saavutamiseks lisati 25% NaOH lahust koguses, et liimi pH oleks 10. Järgmiseks lisati glüoksaali 40% vesilahust selliselt, et ligniini fenoolsete hüdroksüülrühmade ja glüoksaali molaarsed suhted oleksid vastavalt 1:2, 1:4 ja 1:6. Segude pH määrati pH-meetriga. Seejärel kuumutati neid õlivannis kasutades püstjahutit (Lisa 3). Kõigepealt soojendati segu õlivanni temperatuuril 60 °C, segamiskiirusel 600 rpm, 30 minutit. Seejärel tõsteti temperatuur 90 °C peale ning segati 2 h. Pärast liimide valmimist säilitati neid külmkapis. Enne kuumpressimist tõsteti 25% NaOH lahuse abil liimide pH 12-le. Edaspidi tähistatakse tekstis molaarsete suhete põhjal liime järgmiselt: 1:2, 1:4 ja 1:6.

Lisaks valmistati erineva glüoksaali sisaldusega liimid ka veega pestud HL juurde lisamisel. Pärast UH LCM-i kolvi kaalumist lisati sellele ligniini sellises hulgas, et ligniini ja tselluloosi masside suhted oleksid 1:1. Järgnenud etapid olid analoogsed algse ligniiniga liimide valmistamisel. Edaspidi tähistatakse tekstis molaarsete suhete põhjal liime järgmiselt: 1:2+LIG, 1:4+LIG ja 1:6+LIG.

UH LCM-i ja LCM-i enda liimimisomaduste uurimiseks valmistati segud, millele lisati NaOH koguses, et nende pH oleks 12, ning neid võrreldi algsete UH LCM-i ja LCM-ga. Edaspidi tähistatakse algseid segusid tekstis järgmiselt: LCM ja UH LCM. NaOH sisaldavaid segusid tähistatakse järgnevalt LCM+OH ja UH LCM+OH.

2.9 Liimide kuivmassi määramine

Liimide kuivmassi määramiseks kaaluti Eppendorfi tuubidesse 0,38 g liimi. Seejärel kuivatati neid lüofilisaatoris Christ Alpha 1-2 LD plus. Proove kuivatati nii kaua, kuni nende massid enam ei muutunud. Seejärel kaaluti kuivatatud proovide massid. Igale liimile tehti 2 kordust.

2.10 Kuumpressimine

Kuumpressimine teostati Meganexi hüdraulilise pressiga, mille maksimaalne survetugevus oli 50 t/m² (Lisa 4). Proovide valmistamiseks kasutati kasepuidust 4x25x100 mm vineeri tükke. Liim kanti vahetükile suurusega 25x50 mm², mis ühendas eelnevalt välja toodud klotsid omavahel läbi vahetüli 4x25x5 mm vineeritükiga (Joonis 4). Lisamata ligniiniga proove pressiti 175 °C ning 1400 kPa juures 7 ja 10 min. Lühema aja korral kanti proovidele umbkaudu 1 g ning 10 min korral 0,6 g liimi. Igale liimile tehti kolm kordust. Veega pestud HL lisandiga valmistatud liime pressiti 175 °C ning 1400 kPa juures 10 min. Proovidele kanti umbkaudu 0,6 g liimi ning igale neist tehti neli kordust.



Joonis 4. Nihketugevuse määramisel kasutatud proovid. Kahe klotsi liimimisalad on omavahel ühendatud läbi vahetüki.

2.11 Nihketugevuse määramine

Nihketugevus määrati kasutades Shimadzu Autograph AGS-X Series universaalset testrit (Lisa 5). Proovid pandi 5 kN kinnitusjõuga pneumaatiliste lamedate käppade vahele selliselt, et käpa ääre, mis asus proovi vahetükile lähemal, ja proovi ääre vahele jäaks 5 cm. Kasutatud

tõmbamise kiirus oli 12,7 mm/min. Pärast proovi purunemist määrati liimitud pindala ImageJ pilditöötlusprogrammiga. Nihketugevuse arvutamiseks kasutati järgmist valemit:

$$\tau_{liigend} = \frac{F_{max}}{l_0 \cdot w}$$

kus F_{max} on maksimaalne tõmbetugevus, l_0 on klotsi liimimisala pikkus ning w liimimisala laius [47]. Nihketugevused normaliseeriti pärast kuumpressimist klotside vahele jäänud liimi massi järgi (kuiv liim).

2.12 Infrapunaspetspektroskoopia

LCM-i ja UH-ga töödeldud LCM-i analüüsimiseks kasutati Fourier teisendusel põhinevat infrapunaspetspektroskoopiat (FT-IP). FT-IP spektrid mõõdeti nõrgendatud täieliku sisepeegelduse (ATR) meetodi abil lainearvude vahemikus 4000-600 cm^{-1} , 32 skaneerimist, resolutsioon 4 cm^{-1} ning intervalliga 1 cm^{-1} .

2.13 Skanneeriva elektronmikroskoobi kujutiste tegemine

Proovide mikro- ja nanostruktuuri uuriti skanneeriva elektronmikroskoobiga FEI Nova NanoSEM 450. Pulbriks peenestatud proovid kanti elektronmikroskoopia standardalustele süsinikeibile. Proovid kaeti magnetrontolmustiga ca 7 nm paksuse kullast kihiga, et vähendada uurimisobjektide laadumist. Laadumisartefaktide minimeerimiseks kasutati lisaks mikroskoobi CBS tüüpi detektorit ja madala energiaga elektrone (5 kV) ja tagasihajunud elektronide režiimi. SEM-i mõõtmised viis läbi Siim Pikker, Tartu Ülikooli füüsika instituudi nanostruktuuride füüsika laborist.

3. Tulemused ja arutelu

3.1 Algmaterjali karakteriseerimine

LCM-i kui algmaterjali karakteriseerimine on käesolevas töös oluline, kuna liimide valmistamine lähtub kuivmassi sisaldusest ja koostisest. Selle teadmine võimaldab määrata fenoolsete OH-de sisalduse liimis, mis on aluseks glüoksaali poolsele ristsidestamisele. Valmistatud liimide omavaheline võrdlus tuleb teha samuti võttes arvesse katsekehadele peale kantud liimi kuivmassi, mistõttu on täpsete lähteaine parameetrite määramine väga oluline korrektsete võrreldavate tulemuste saamiseks. Teiseks on liimide koostise täpseks kontrolliks vaja teada, millest LCM koosneb ning millised on koostiste osakaalud. LCM-i suhkrute, tuha, ligniini ja tselluloosi protsendilised sisaldused on välja toodud Tabelis 4. **Tabel 2**

Tabel 2. Alge LCM-i kuivmassi, tuha, ligniini ja tselluloosi sisaldused.

LCM komponent	Sisaldus (%) ^a
Suhkrud	7,3 ± 0,007
Tuhk	2,09 ± 0,02
Ligniin	33,6 ± 0,4
Tselluloos	47,4 ± 0,4

^a – tabelis on toodud 3 eksperimendi tulemuste aritmeetilised keskmised ja nende viga

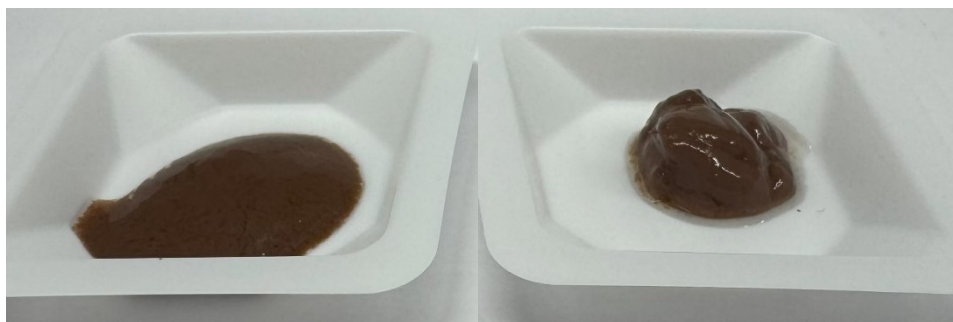
Biorafineerimisel saadud hemitselluloosi suhkrute eraldamisel dekanteris jääb LCM-i alati vett, kui seda eraldi ei kuivatata. Kuivaine määramisest leiti, et kuivainet on LCM-s 13,3% ehk vee sisaldus on 86,7%, mis tähendab, et väga suure osa tööstuses eraldatavast LCM-st moodustab vesi. LCM-i kuivmassist moodustab umbes pool tselluloos 47,4%, 34% ligniin, vabad suhkrud 7,3% ja 2,09% tuhk. LCM-is sisalduv tselluloos suurendab liimi viskoossust, mis takistab sellel puidu sisse imbumast, parandades adhesiooni [48]. See võimaldab vältida täiteainete lisamist, mis vähendab liimi valmistamiseks vaja minevaid töötluse etappe. Lisaks väldib see nisujahu või tärglase kasutamist, mis on praegu enim rakendatud täiteained, kuid millele konkureerib ka toiduainetööstus [49]. Hemitselluloosist LCM-i jäänud lahustunud C5 suhkrud võivad omada samuti suurt rolli. Neutraalses või happelises keskkonnas, kõrgel temperatuuril, võivad tekkida suhkrutest furfuraalid, kui aldehüüdid, mis võivad kondenseeruda ligniiniga ehk käituda ristsidestajana ja tekib naturaalne termoreaktiivne liim [50]. Samas aluselises keskkonnas need lagunevad karboksüülhapeteks nagu äädikhape, oblikhape, sipelghape jms. See võib aga alandada pH-d ja pärssida glüoksaali kondensatsiooni ligniiniga. Ligniini sisaldus on kõige

olulisem, kuna on termoplastsena juba ise liim, aga ka termoreaktiivne kondensatsioonil glüoksaaliga.

3.2 Ultraheli mõju ligniin-tselluloosi segule

3.2.1 Ligniin-tselluloosi segude ultrahelitöötlus

UH-ga LCM-i kiiritamiseks kasutati meetodit, mida on kirjeldanud *Puss. et. al* [5]. Kirjanduses oli kasutatud geelide uurimiseks LCM-i ja vee segusid, kus kuivmassi osakaal jäi vahemikku 0,5-4% [5]. Suurema kuivmassi sisaldusega segude puhul tähendati, et tekkis geel, mille korral ei toimunud enam kontakti sondi ja lahuse vahel, mida ei olnud võimalik parandada segamise kiiruse tõstmisega. Seetõttu kasutati käesolevas töös UH töötluks samuti 4% kuivaine sisaldusega LCM-i. Kuna, aga liimide valmistamiseks kulus UH-ga töödeldud LCM-i suhteliselt palju, siis optimeerimaks eksperimentidele kuluvat aega ja suurendada geeli saagist, otsustati UH töötluks edaspidi läbi viia 8%-LCM kuivaine sisaldusega. Sarnaselt kirjanduses toodule, muutus LCM kiirest tihkeks geeliks, et seda UH töötluks ajal segada magnetsegajapulga. Selle probleemi lahendamiseks otsustati rakendada mehaanilist segamist, millel oli suurem võimekus segu homogeniseerida UH töötluksel. Mehaanilise segamise ajal oli selgelt kuulda kavitatsioonivile muutumist UH protsessis, mis indikeeris kontaktpinna muutumist LCM-i ja UH sondi vahel. Selle põhjal järeldati, et mehaanilise segamine aitab UH-l paremini segusse jõuda. Pärast UH-ga kiiritamist oli märgata erinevust nii 8%, 4% kui ka algse LCM-i vahel. LCM ja 4% segu olid vedelad ning tasasele alusele asetades valgusid need laiali, 8% LCM jäi aga oma kuju hoidma (Joonis 5). Saadud tulemus on kooskõlas kirjanduses saadud tulemustega [5]. Selle põhjuseks võib olla suurem nanotselluloosi ning väiksem vee hulk kõrgema kuivmassi sisaldusega segus. Seetõttu on selles geelis rohkem tselluloosi, mis on võimeline vett siduma ning LCM on vähem voolavam.

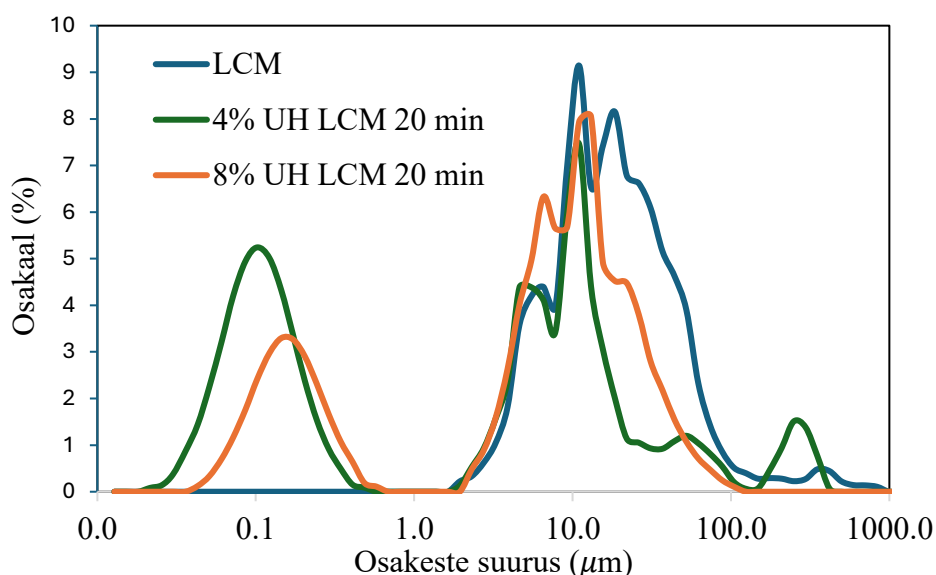


Joonis 5. Töötlemata LCM (vasakul) ning 8% UH LCM (paremal).

3.2.2 Ligniini-tselluloosi segude osakeste suurusjaotus

Osakeste suuruse jaotus võimaldas võrrelda LCM-is ja UH-ga töödeldud LCM-is erineva suurusega osakeste jaotust. Kirjanduse alusel oli teada, et 0,5-4% UH töötlusel 20 minuti korral moodustub LCM-s nanotselluloos [5]. Sarnased analüüsid tehti antud töös valmistatud 4% ja 8% kuivainesisaldusega LCM geelile, veendumaks, et mõlemal juhul saadi nanoskaalas osakesi, mis on kirjeldatud kirjanduses [5].

Võrdluseks võeti UH-ga töötlemata LCM ja UH-ga töödeldud LCM kuivaaine sisaldusega 4% ja 8% geelid. Kasutatud parameetrid valiti eelnevalt tööühmas läbi viidud uurimuste põhjal. Nanoskaalas osakeste tekkimist UH-ga töödeldud geelides kinnitavad osakeste suuruse jaotusel saadud tulemused (**Joonis 6**).



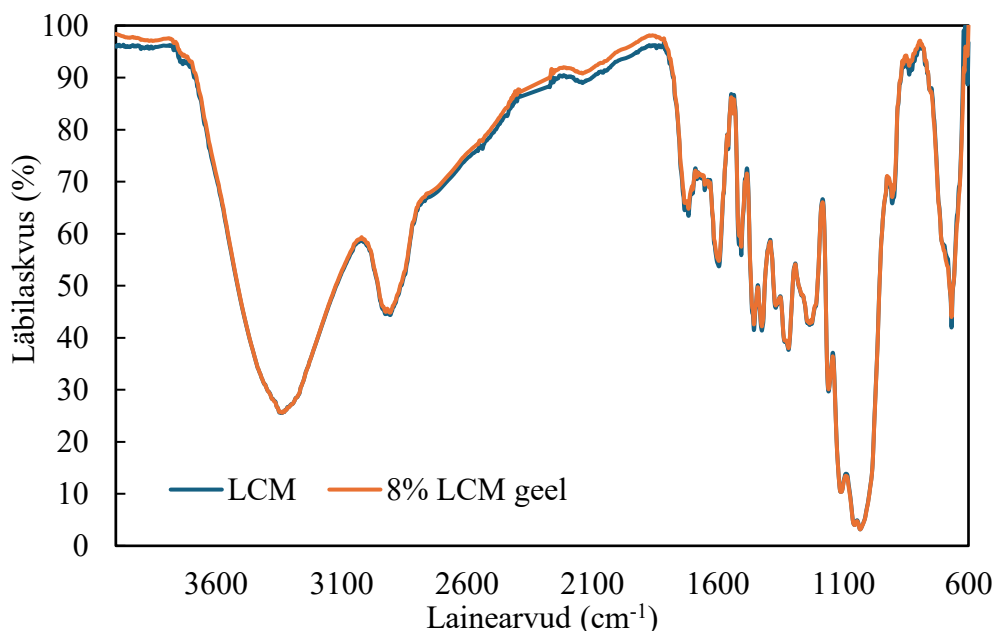
Joonis 6. Osakese suuruse jaotused UH-ga töötlemata LCM-le ja UH-ga 20 min töödeldud 4% ja 8%-le LCM-le.

Graafikult on näha, et töötlemata LCM-i puhul on kõikide osakeste mõõtmed suuremad kui 1 μm, samas kui UH-ga töödeldud LCM-ides esineb maksimum ka väiksemate osakeste juures. Lisaks on näha, et UH-ga kiiritatud segudes esineb ka 100 nm-ist väiksemaid osakesi, mis viitab nanoosakeste olemasolule. Eelduslikult on tekkinud nanoosakesed tselluloos, mitte ligniin. Kirjanduses on näidatud, et ligniin ei lagune ega lahustu pH 7 juures UH töötlemisel sarnastel tingimustel ka kiiritamisel mõne tunni jooksul [5], [51]. Joonisel 6 on näha, et 4% geeli korral on 1 μm-ist väiksemate osakeste osakaal suurem võrreldes 8% LCM-iga. UH-ga töödeldud LCM-i struktuuris on toimunud ka 1 μm-st suuremate osakeste mõõtmete vähenemine. UH-ga töödeldud 4% LCM segu puhul on suuremate osakeste sisaldus vähenenud rohkem kui 8%

LCM korral. Saadud tulemus oli ennustatav, kuna UH energia adsorbeeritakse suurema kuivmassi korral ligniini poolt.[5] Võib eeldada, et UH ülekanne LCM geeli oli samuti pärsitud geeli tugeva paksenemise tõttu 8%-lise kuivmassi korral. Nanoosakeste osakaalu tõstmiseks 8% LCM-i korral piisaks kiiritusaja pikendamisest väiksemate osakeste genereerimiseks, aga selle töö raames ei peetud seda vajalikuks. Kuna 8% kuivmassi korral on LCM-is veesisaldus väiksem, mis võimaldab seda kasutada otse või väiksema vee eemaldamise vajadusega, siis otsustati just seda kasutada edaspidi liimide valmistamiseks.

3.2.3 Infrapuna spektraalanalüüs

Fourier' teisendusega infrapuna (FT-IP) spektroskoopia põhineb aine võimel neelata valgust infrapuna kiirguse piirkonnas. Selle tulemusena toimub molekulidel mitmesuguseid võnkumisi, mis on iseloomulikud mingisugusele kindlale lainepikkusele [52]. Selle abil saab aga eristada materjalis esinevaid erinevaid funktsionaalrühmi ning sidemeid, mis võimaldab poolkvantitatiivselt hinnata aine struktuuri ning selles toimunud muutusi. Töös kasutati FT-IP-spektroskoopi, millega oli võimalik mõõta kahes režiimis: kaaliumbromiidi tableti või ATR meetodil. Selles töös otsustati mõõtmise režiimina kasutada ATR, seoses väiksema ajakuluga proovi ettevalmistamisel. FT-IP spektraalanalüüs tehti UH töötluseta ja töödeldud LCM-ide võrdlemiseks, saadud spektrid on toodud Joonis 7.



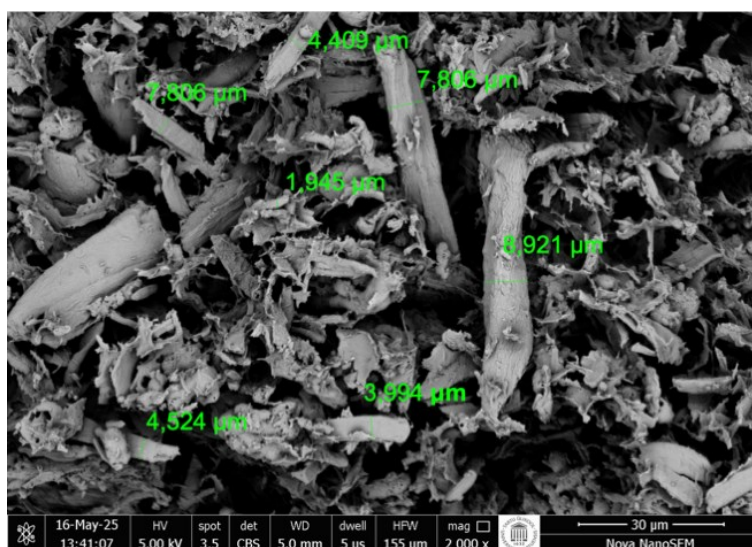
Joonis 7. Ultraheliga töödeldud 8% LCM geeli ja LCM-i FT-IP spektrid.

Saadud spektritel on näha nii tselluloosile kui ligniinile omaseid laiu OH-rühmade valentsvõnkumisi, mis asuvad vahemikus 3000-3700 cm^{-1} . Lisaks on võimalik tähendada 2900 cm^{-1} juures asuvat neeldumispiki, mis viitab erinevate metüülrühmade C-H venitusele.[5] 1032

cm^{-1} juures asuv piik näitab tselluloosile omast püranoosi tsükli skeleti valentsvõnkumist [53]. 904 cm^{-1} juures asuv piik viitab aga β -glükosiidsidemetele [54]. Ligniini omased piigid on 1700 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} mis on vastavad $\text{C}=\text{O}$ konjugeerimata ketoonide ja aromaatsete estrite, $\text{C}=\text{C}$ aromaatsede tuumade ja $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ aromaatsete estrite vibratsioonid [55]. Saadud tulemustest on näha, et UH-ga töödeldud ning algse LCM-i spektrid kattuvad. Seetõttu võib järeldada, et UH-l ei ole LCM-i komponentide funktsionaalrühmadele märgatavat mõju. Kui UH lõhuks ligniini nõrgemaid β -O-4 sidemeid, glükosiidsidemeid tselluloosil või tekitaks piisavalt OH-radikaale ja H_2O_2 -d oksüdatsiooniks, siis võiks näha olla OH rühmade valentsvõnkumise kasv $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$. Seega võib eeldada peamiselt mehaaniliste efektide nagu näiteks kavitatsioonimullide kollapseeumisel tselluloosi kristallide pinnale tekkivate mikrojugade toimet osakeste väiksemaks minemisel.

3.2.4 Materjalide analüüs skanneeriva elektronmikroskoobiga

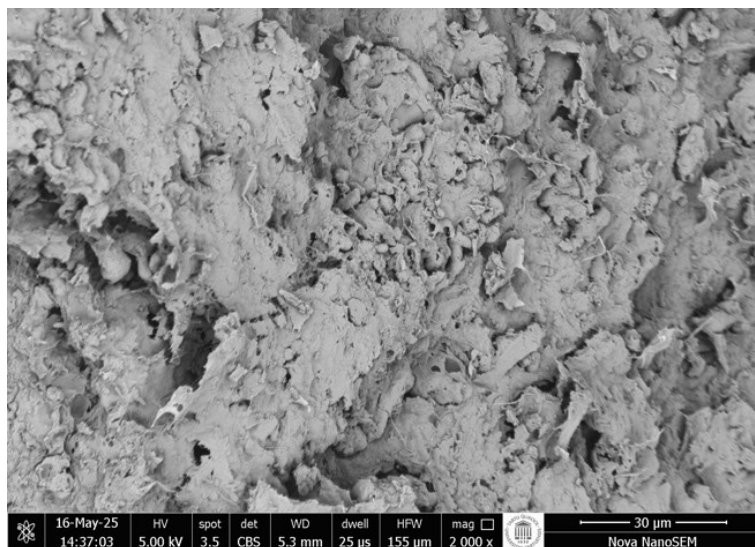
SEM võimaldab saada materjali pinnast suurendatud kujutise kasutades selleks väikese läbimõõduga elektronkiirt. Tänu elektronide väikesele lainepikkusele on SEM-ga võimalik näha ka detaile, mille mõõtmed jäävad nanoskaalasse. Tavaliselt jääb SEM-i lahutusvõime vahemikku $1\text{--}20\text{ nm}$ [56]. Kuna osakeste suuruste analüüs näitas, et UH toimel toimus suuremate osakeste muutumine väiksemateks osakesteks, mille mõõtmed ulatusid ka nanoskaalasse, siis otsustati muutuse toimumist visualiseerida SEM-i abil. Selleks oli vaja LCM ja UH-ga töötlusel saadud geel kuivatada. Kuivad proovid kaeti umbkaudu 7 nm paksuse kullakihi, et vältida nende laadumist. LCM-i SEM-i kujutis on välja toodud **Error!**
Reference source not found.



Joonis 8. LCM-i SEM-kujutis. Detailide suuruste iseloomustamiseks kasutati ImageJ-d.

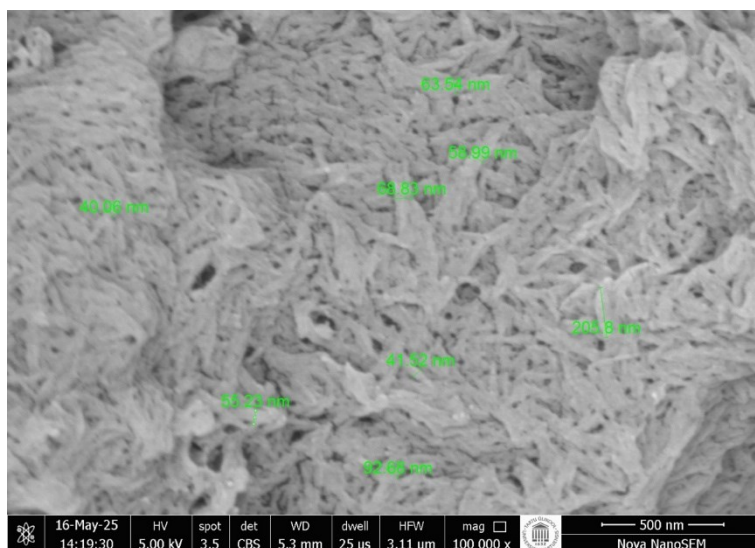
Saadud pildilt on näha, et LCM sisaldab nii amorfset, kristallilist kui ka fiibrilist osa. Selles struktuuris on näha mikroskaalas osakeste olemasolu, mis on tselluloosi mikrokristallid või isegi puidu raku seina tükid. Lisaks on näha amorfset osa, mille moodustab peamiselt ligniin.

UH-ga töödeldud LCM-i SEM-kujutis on välja toodud **Error! Reference source not found.** Sellelt on näha amorfset ja fiibrilist osa, kuid suured kristallid on kadunud. See on tingitud LCM-s sisalduvate mikrokristallide UH-ga lõhkumisest väiksemateks. Lisaks on UH-ga töödeldud LCM-i struktuur tihedam tänu tekkinud nanofiibrillidele.



Joonis 9. UH LCM-i SEM-i kujutis 2000 x suurenduse korral

Joonis 10 on näha UH-ga töödeldud LCM-i SEM kujutist suurema suurenduse korral. Saadud pildilt on selgesti näha nanokristallide olemasolu. Saadud tulemused näitavad, et UH on sobilik meetod nanotselluloosi loomiseks LCM-s ilma, et teisi komponente kahjustataks.



Joonis 10. UH LCM-i SEM-i kujutis 100 000 x suurenduse korral.

3.3 Liimide valmistamine ja karakteriseerimine

3.3.1 Liimide valmistamine ultrahelitöödeldud ligniin-tselluloos segudest

Käesolevas töös valmistati liimid UH-töödeldud LCM-st ja glüoksaalist meetodil, mida kirjeldas *Siahkamari, Mohsen, et al* [8]. Selleks kasutati erinevaid ligniinis sisalduvate fenoolsete OH-de ja glüoksaali suhteid, et määrata ära kõige optimaalsem glüoksaali sisaldus. Selle uurimise põhjuseks olid LCM-s suures hulgas olevad teised komponendid, mis raskendavad ligniini ja glüoksaali kokku saamist ja seeläbi takistavad reaktsiooni toimumist. Glüoksaali sisalduse tõstmisega suurendati aga selle osakaalu, mistõttu anti reagentidele parem võimalus omavahel kokku saada ja liim moodustada. Samas lisandus suurema koguse glüoksaali 40% vesilahuse juurde panemisel ka rohkem vett, mis vähendas liimi kuivmassi. Lisaks langetas see segu pH-d, mistõttu oli vaja lisada juurde NaOH-d.

Liimide valmistamise puhul on tähtis roll keskkonna aluselisel, mistõttu kontrolliti segu pH-d enne kuumutamist pH-meetriga. Glüoksaali vesilahus lisati segusse enne pH mõõtmist, kuna katsete põhjal leiti, et vesilahus vähendab segu aluselisust olulisel määral. Lisaks läheb pärast pH-meetriga mõõtmist osa ainet kaduma, mistõttu ei oleks siis lisatud glüoksaali kogus enam LCM-s sisalduva ligniini kogusega vastavuses.

Segude valmistamise tegi keeruliseks nanotselluloosi sisaldus. Tselluloos on hüdrofiilne tänu temas sisalduvatele hüdroksüülrühmadele. Seetõttu seob LCM väga hästi vett, mis raskendas komponentide omavahelist segunemist. See aga häiris ligniini lahustamist ning liimide valmistamist veesisaldusega, mis oli välja toodud artiklis [8]. Seetõttu otsustati liimid valmistada suurema vee osakaaluga. Peale vee sidumise reageerib tselluloos ka Na-ioonidega moodustades leeliselise tselluloosi [57]. Selle reaktsiooni tulemusel vabaneb vesi, mis langetab lahuse pH-d ning takistab ligniini ja glüoksaali vahelise reaktsiooni toimumist. Selle kompenseerimiseks lasti segudel pärast glüoksaali vesilahuse lisamist segada enne kui pH-d mõõdeti.

Liimide valmistamisel katsetati 2 tunnilist ja 24 tunnilist reaktsiooni aega. Sarnaselt glüoksaali koguse varieerimisega oli ka selle katse eesmärk parandada ligniini ja glüoksaali kokku saamist. Siiski oli võimalik märgata muutusi reaktsiooni segus juba pärast mõnekümne minutilist kuumutamist, mille tulemusel muutus liim helepruuniks ning viskoosseks. Seetõttu otsustati kasutada 2 tunnilist reaktsiooni aega.

Pärast liimide valmistamist muudeti ka nende niiskuse sisaldust. See viidi läbi, kuna sooviti näha, milline on vee mõju liimimisele. Selleks kuumutati liime eksikaatoris vakumeerimisel.

Seda protsessi viidi läbi nii kaua, kuni vee sisaldus liimis oli 72%, mis oli lähedane niiskuse sisaldusele artiklis [8].

Eelkatsed viidi läbi vineerispoonide abil. Selleks kanti spoonile sama kogus liimi, mis pärast kanti ka vineeri tükkide vahele ning pressiti temperatuuril 175 °C, rõhul 255 kPa 10 minutit. Seejärel hinnati kvalitatiivselt nende tükkide nihke tugevust. Pärast proovi valmistamist oli näha selgelt erinevust algse vee sisaldusega ja kuivatatud liimide vahel. Märjemad liimid ei tekitanud spoonide vahel adhesiooni, samas kui kuivemat liimi käte vahel oli raske lahti tõmmata. Samas pressides neid kuumpressi abil ei ilmnunud nende adhesioonis vahet. Seda saab põhjendada spooni ja vineeri plaadi erinevusega. Spoon on õhuke ja painduv, mistõttu toimub märjema liimi peale kandmisel plaadi kuju muutus. Seetõttu hakkavad mõjuma sisepinged, mis viivad spoone üksteisest lahku. See aga ei võimalda korraliku adhesiooni tekkimist. Lisaks hakkavad peale liimimist spoonid üksteisest lahku minema, vähendades liimi tugevust veelgi. Vineeri plaat on paksem ja jäigem, mistõttu seda efekti ei esine. Lisaks võimaldab kuumpressimine plaate üksteisele tugevamini vastu suruda vähendades seeläbi deformatsioonist tingitud adhesiooni tugevuse langust. Seoses pika aja kuluga liimide kuivatamiseks ning nähtava efekti puudumist otsustati kasutada proovide valmistamisel algse vee sisaldusega liime.

Pärast liimide valmistamist tõsteti NaOH abil pH 12-ni. Selle eesmärgiks oli muuta liimi aluselisis sarnasemaks kirjanduses välja toodud liimidega [8]. Lisaks kiirendab aluselisem keskkond reaktsiooni fenoolsete ühendite ning glüoksaali vahel võimaldades ristsidestatuse tekkimise liimi ja puidu vahel kuumpressimise ajal. NaOH vesilahusega prooviti pH-d tõsta nii algse vee sisaldusega kui ka kuivatatud liimidel. Siiski ei õnnestunud kuivatatud liime pärast NaOH lisamist homogeniseerida. See oli tingitud liimide väikesest voolavusest, mistõttu ei jaotunud tahke mass segamise ajal ühtlaselt laiali. Selle tulemusena oli tahkemassi osakaal erinevates liimi osades erinev, raskendades selle ühtlaselt laiali jaotamist. Seetõttu otsustati kasutada proovide valmistamisel umbkaudu 87% niiskuse sisaldusega liime.

3.3.2 Liimide kuivmass ja pH

Liimide pH ja kuivmasside sisaldused on olulised suurused liimide valmistamisel. Aluseline keskkond kiirendab reaktsiooni ligniini ja glüoksaali vahel ning lahustab ligniini. Samas võib liiga kõrge pH mõjutada adhesiooni. [8] Kuivmass aitab vältida liimi läbi imbumist puidust ning tagab, et liimi kuivamisel jääb alles suurem hulk liimi [49]. Samas võib liiga suure viskoossuse korral olla liimi raske pinnale laiali kanda ning selle puidust läbitungimisvõime

võib olla liiga väike. Valmistatud liimide pH ja kuivmassi sisaldus on välja toodud Tabel 5 3 ja Tabel 64.

Tabel 5 3. Liimimisel kasutatud LCM-i proovide pH ja kuivmassid.

LCM-d	pH	Kuivmass (%)
LCM	4,4	14,1 ± 0,3
UH LCM	4,3	7,8 ± 0,03
LCM+OH	11,7	15,5 ± 1,7
UH LCM+OH	11,6	8,4 ± 0,4

Tabel 64. Liimimisel kasutatud liimide pH ja kuivmassid.

Liimid	pH	Kuivmass (%)
1:2	12,2	9,8 ± 0,5
1:4	11,9	12,8 ± 1,5
1:6	12,1	12,5 ± 0,6
1:2+LIG	11,7	12,4 ± 2,8
1:4+LIG	11,8	13,7 ± 2,5
1:6+LIG	11,6	13,7 ± 4,3

Võrreldes artiklis välja toodud väärtustega on selles eksperimendis saadud liimide kuivmassi sisaldused väikesemad . See on tingitud algse liimi valmistamisel kasutatud suuremast niiskuse sisaldusest. Tulenevalt aga liimide kuivatamise aja kulust otsustati liimist vett mitte eemaldada.

3.4 Liimide nihketugevus

3.4.1 Nihketugevuse mõõtmiseks provide valmistamine

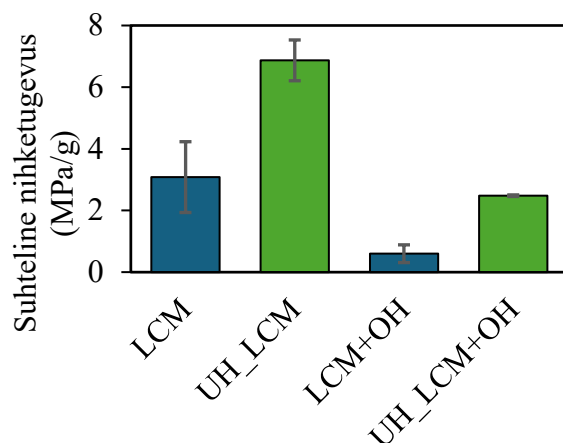
Nihketugevust määrab oluliselt katsekeha ülesehitus. Liimimisel kasutatav liimimisala ja peale kantav liimi kogus peavad võrdlemiseks olema erinevatel proovidel ühesugused. Lisaks mõjutab nihketugevust ka kuumpressimisel kasutatud rõhk, temperatuur ja aeg. Piisav rõhk võimaldab suruda liimi puidu sisse parandades niimoodi liimi märgavust ning andes parema adhesiooni. Lisaks surub see liimitava pinna kokku võimaldades liimil pinnad omavahel kokku siduda. Temperatuur ja aeg on vajalikud adhesiivis oleva vee aurustamiseks ning kõvendamiseks, kuid liiga suurte väärtuste korral võib hakata toimuma liimi lagunemine. Lisaks on nihketugevuse määramisel oluline ka nihkekatsel kasutatav tõmbamise kiirus.

Suurema tõmbamise kiiruse korral toimub liimis vähem elastset deformatsiooni, mistõttu saavutab adhesiiv suurema nihketugevuse [58].

Kõigepealt valmistati nihketugevuse määramiseks katsekehad meetodil, mida on kirjeldanud *Siahkamari, Mohsen, et al* [8]. Nende puhul aga leiti, et valmistatud proovide pikkus oli liiga lühike nihketugevuse määramiseks. See oli põhjustatud kasutatavate haaratsite tõttu. Kuna kinni võetava ala pikkus katsekehal ei olnud võrdne haaratsi enda pikkusega, siis põhjustas haarats kinni võtmisel painde, mis oleks hakanud saadavaid nihketugevusi mõjutama. Seetõttu otsustati proovid kokku panna kujul, mida kirjeldati peatükis **Error! Reference source not found..** Selle abil suurendati kinni võetava ala pikkust ning eemaldati paine. Liim otsustati kanda kahte tükki ühendavale vahetükile, mis võimaldas kiirendada proovide valmistamise protsessi. Temperatuur valiti 175 °C kirjanduses välja toodud andmete põhjal [8]. Kuumpressimine viidi läbi korraga 10-le proovile, kuid kuna kasutatav kuumpress on seadistatud suurematele rõhkudele, siis sellise materjali pinna juures ei saanud täpset rõhku fikseerida. Alusele pandi 18 lisa klotsi pikkusega 10 cm ning laiusega 2,5 cm. Nii oli võimalik tõsta rõhk piisavalt täpselt 1400 kPa-ni.

3.4.2 Ligniini-tselluloosi segu adhesiooni omadused

Kirjandusest on teada, et nanotselluloos aitab parandada materjali mehaanilisi omadusi [59] ja samas, et ligniin on termoplastsete omadustega. Seetõttu uuriti, esmalt kas LCM-il ja UH-ga töödeldud LCM-il on liimimisomadusi. Selleks valmistati proovid LCM-st ning UH LCM-st. Testiti samuti NaOH mõju, mis aitab puidu pinnal punduda, parandab ka adhesiooni ning seega tõstab nihketugevust. Erinevate LCM-de nihketugevused normaliseeritud liimi kuivaine kohta on toodud Joonis 11.

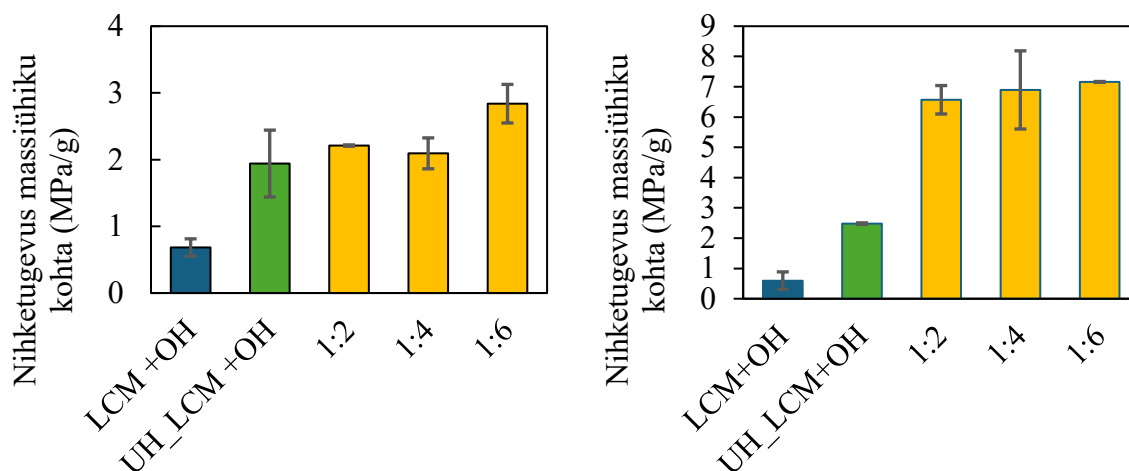


Joonis 11. Erinevate UH töötlusel ja töötluseta LCM-ide nihketugevused normaliseeritud liimi kuivaine suhtes.

Tulemused näitavad, et ka töötlemata LCM omab mingil määral adhesiooniomadusi ning suhteline nihketugevus on katsekehade vahel 3 MPa/g-i. Samas on näha, et UH töödeldud LCM-i puhul toimub üle kahekordne nihketugevuse kasv 6,9 MPa/g-ni. See võiks olla eelkõige tingitud UH abil tekitatud nanotselluloosi eripinnale, mistõttu on tselluloos võimeline moodustama rohkem vesiniksidemeid teiste puidus leiduvate komponentidega ja vineeri pindadega [59]. Tugevad vesiniksidemed aitavad parandada struktuuri üldist sidusust ning tõstavad puidu vahelise adhesiooni lõhkumiseks vajaminevat jõudu. Huvitaval kombel aga ei tõsta NaOH lisamine katsekehade suhtelist nihketugevust kummalgi, ei LCM ega UH-LCM, korral. Näib, et Na^+ ionide tõttu segus on LCM-i ja puidu komponentide vahel tugevate vesiniksidemete teke häiritud ning seetõttu halveneb ka liimimise efekt [60].

3.4.3 LCM-glüoksaal liimide nihketugevus

LCM-ist valmistatud liimide efektiivsemaks muutmiseks rakendati töös ka ristsidestajat glüoksaali. Uurimaks glüoksaali mõju LCM-ist valmistatud liimide nihketugevusele valmistati liimid erinevate glüoksaali molekulaarsete alustel mis kirjeldati peatükis 3.3.1. Katsetati ka erinevaid kuumpressimise aegu, 7 ja 10 minutit, milleni jõuti eelkatsete põhjal. Saadud tulemused on välja toodud Joonis 12.



Joonis 126. Erinevate liimide nihketugevused erinevate aegade korral. Vasakul on nihketugevused 7 ning paremal 10 minutilise kuumpressimise korral.

Tulemustest selgus, et kui katsekehasid pressitakse 7 minutit on ilma glüoksaalita LCM-il väga lähedane nihketugevus kui seda on liimidel, millele lisati 1:2 ja 1:4 suhtes glüoksaali. Liimiga, millele lisati suhtes 1:6 glüoksaali on aga toimunud mõningane nihketugevuse kasv 2,8 MPa/g-ni.

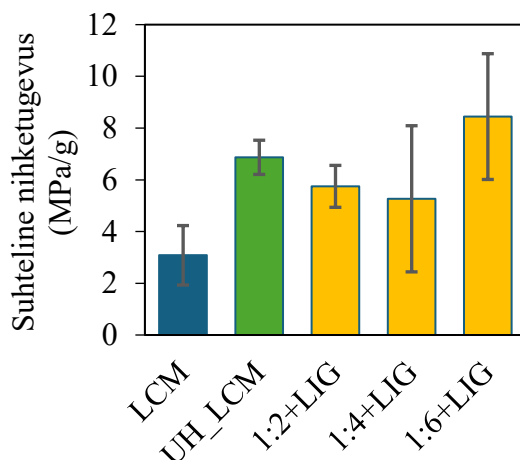
Huvitavad tulemused saadi aga kui katsekehasid kuumpressiti 10 minutit. Nii UH-LCM kui ka kõigil glüoksaali sisaldavate liimide korral toimus suhteliste nihketugevuste kasv (Joonis 12). Kui UH-LCM korral on nihketugevuste kasv 1,9-lt 2,5 MPa/g-ni, siis glüoksaali lisandiga liimide korral on toimunud ~3 kordne nihketugevuse kasv kõikide glüoksaali ekvivalentide juures. Kõige suurem suhteline nihketugevus saavutati 1:6 suhte juures glüoksaaliga – 7,2 MPa/g.

Suhtelise nihketugevuse kasv võib viidata ristsidestatud struktuuri tekkimisele ja liimi kõvenemisele, mida ei toimunud 7 minutilise pressimise korral, mis võib olla tingitud sellest, et 7 minutilise pressimise korral ei jõudnud ristsidestatus korralikult tekkida. Erinevus 7 ja 10 minutilise pressimisaja vahel võib olla ka tingitud liigse vee sisse jäämisest lühema pressimisaja korral. Suurema jääkniiskuse liimi sisse jäämise korral on liimi ruumala suurem, kuid kuivmassi osakaal, mis adhesiooni võimaldab väiksem. Saadud tulemuste põhjal otsustati järgnevatel katsetel kasutada ainult 10 minutilise pressimisega.

3.4.4 Liimidele lisatud ligniini mõju

Uurimaks, kas reaktsioonitsentrite hulga tõstmisel on efekt liimide nihketugevusele teostati katseseeria liimidega kuhu oli lisatud täiendav kogus ligniini, kuna see tõstis fenoolsete OH-

rühmade hulka, mis reageerivad glüoksaaliga. Lisatud ligniiniga valmistatud liimide nihketugevused normaliseeritud liimi kuivaine suhtes on toodud Joonisel 13.



Joonis 13. Liimide nihketugevused lisatud ligniini korral normaliseeritud liimi kuivaine suhtes.

Saadud tulemustest on näha, et glüoksaali sisalduse 1:6 juures on nihketugevus suurem kui UH LCM-ga, samas kui 1:2 ja 1:4 korral on nihketugevus väiksem. Lisaks on suhte 1:6 korral on lisa ligniiniga liimi nihketugevus veidi suurem ehk 8,4 MPa/g kui seda oli ilma ligniinita 7,2 MPa/g. See näitab, et reaktsioonitsentrite juurde lisamine võib aidata kaasa ulatuslikumale ristsidestumisele ning parandada adhesiooni.

See aga tähendab, et tugevuse suurenemine ei ole tingitud kuivmassi sisalduse suurenemisest, mis võib näidata liimi ja vineeri plaatide vahelise liimumise toimumist. Samas jäävad saadud tulemused mõõtemääramatuse piiridesse, mistõttu pole seda kindlalt võimalik väita.

Liimide adhesiooni tugevust võib veelgi suurendada liimi valmistamisel kasutatud tingimuste optimeerimine. Aluselises keskkonnas toimub LCM-is sisalduvate vabade monosahhariidide lagunemine karboksüülhapeteks, mis langetavad lahuse pH-d. See omakorda võib vähendada ligniini ja glüoksaali vahelist reaktsioonivõimet. Lahenduseks oleks lisada NaOH-d suuremas hulgas ning oodata kuni segu pH on tasakaalustunud. Lisaks võib saadud tulemuste põhjal suurendada ka lisatava glüoksaali hulka, sest optimaalne lisatav glüoksaali hulk võib olla kõrgem kui selles töös katsetati.

4. KOKKUVÕTE

Tänapäeval on tekkinud vajadus asendada mürgine ja fosiilkütusel põhinev fenool-formaldehüüd liim ohutuma ning taastuval loodusvaral põhineva adessiiviga. Sobivaks kandidaadiks on LCM, mis on biorafineerimisel saadav vaheprodukt. See koosneb ligniinist ja tselluloosist, ning see saadakse hemitselluloosi hüdrolüüsimeetodil viie ja kuue tsüklilisteks suhkruteks. Tänu ligniini ja tselluloosi kooslusele on sellel materjalil omadused, mis nendel eraldi puuduksid. UH töötamise abil on võimalik LCM-is sisalduvat tselluloosi modifitseerida, moodustades sellest nanotselluloosi. Selle tulemusel suureneb tselluloosi pind ning vabaneb rohkem hüdroksüülrühmi, mis on võimelised looma vesiniksidemeid teiste puidu komponentidega. Seetõttu parandab see mehaanilisi omadusi ning võimaldab suurendada adhesiooni tugevust.

Selle töö käigus valmistati 8% UH LCM geel. Nanotselluloosi tekkimist kontrolliti kasutades osakese suuruse jaotuse analüüsi ja SEM kujutisi. Keemilisi koostisi LCM-i ja UH LCM-i puhul hinnati infrapuna spektraalanalüüsiga. Saadud tulemused näitasid, et UH toimel on toimunud osakeste mõõtmete vähenemine ning algses LCM-is sisalduvad mikrokristallid olid lõhutatud väiksemateks struktuuri üksusteks. Lisaks oli näha, et keemilises koostises märgatavat muutust ei toimunud. Sellest saab järeldada, et UH-ga töötlemine on efektiivne meetod nanotselluloosi valmistamiseks LCM-is ilma, et teisi komponente kahjustataks.

Liimide valmistamiseks lisati UH LCM-i ja NaOH segudele glüoksaali vesilahust sellises koguses, et ligniinis sisalduvate fenoolsete hüdroksüülrühmade ja glüoksaali molaarne suhe oleks 1:2, 1:4 ja 1:6-le. Seejärel liime kuumutati esialgu 60 °C, 30 min ning seejärel 90 °C, 2 h. Analoogselt valmistati liimid ka ligniini juurde lisamisega. Saadud liime iseloomustati kuivmassi ja pH mõõtmise abil.

Adhesiooni tugevuse määramiseks teostati nihkekatse. Katsekehad valmistati kuumpressimise abil 175 °C juures 7 min ja 10 min pressimisega. Saadud proovide nihketugevused näitavad, et nanotselluloosil on märgatav efekt liimimistugevusele, andes parema adhesiooni kui tavaline LCM. Erinevate glüoksaali molekulvivaletide korral oli näha normaliseeritud nihketugevuste kasvu 10 minutilise pressimise aja juures. See võib viidata ristsidestatud struktuuri tekkimisele, mida lühema aja jooksul ei tekkinud. Lisa ligniini korral oli näha 1:6 molekulvivaletide juures nihketugevuse tõusu 7,2 MPa/g 8,4 MPa/g. See võib viidata laialdasemale ristsidestumisele, kuid kuna saadud tulemused jäid vea piiridesse, siis ei saa seda kindlalt väita.

Edastistes uuringutes võib proovida kasutada aluselise keskkonna asemel happelist, mis soosib suhkrutest furfuraali teket, mis võib käituda ligniini ristsidestajana. Lisaks võib proovida kasutada kõrgemat glüoksaali hulka.

5. SUMMARY

Today, there is a growing need to replace the toxic and fossil fuel-based phenol-formaldehyde adhesive with a safer and renewable resource-based adhesive. A suitable candidate is LCM, an intermediate product obtained through biorefining. It consists of lignin and cellulose and is produced by hydrolyzing hemicellulose into sugars. The cellulose in LCM can be modified into nanocellulose through ultrasonic (UH) treatment. As a result, the surface area of cellulose increases and more hydroxyl groups are exposed, which are capable of forming hydrogen bonds. This improves mechanical properties and allows for increased adhesive strength.

In this study, an 8% UH-treated LCM gel was prepared. The formation of nanocellulose was confirmed using particle size distribution analysis and SEM imaging. The chemical compositions of LCM and UH-treated LCM were analyzed by infrared spectroscopy. The results showed that UH treatment led to a reduction in particle size and the microcrystals present in the LCM were broken down into smaller structures. There were no significant changes observed in the chemical composition. This suggests that UH treatment is an effective method for producing nanocellulose from LCM without damaging its other components.

For adhesive preparation, aqueous glyoxal solution was added to mixtures of UH LCM and NaOH in such amounts that the molar ratio of phenolic hydroxyl groups in lignin to glyoxal was 1:2, 1:4, and 1:6. The adhesives were then heated first at 60 °C for 30 minutes, followed by 90 °C for 2 hours. Similarly, adhesives were also prepared with additional lignin. The resulting adhesives were characterized by measuring dry mass and pH.

To determine adhesive strength, lap shear tests were performed. Test specimens were prepared using hot pressing at 175 °C with pressing times of 7 and 10 minutes. The shear strength results showed that nanocellulose had a significant effect on adhesive strength, providing better adhesion than untreated LCM. An increase in normalized shear strength was observed at the 10-minute pressing time with different molar equivalents of glyoxal. This may indicate the formation of a crosslinked structure, which did not occur at shorter times. In the case of added lignin, an increase in shear strength from 7.2 MPa/g to 8.4 MPa/g was observed at the 1:6 molar ratio. This may suggest more extensive crosslinking, although the results fell within the margin of error and thus cannot be stated with certainty.

In future studies, an acidic environment could be tested instead of an alkaline one, as it favours the formation of furfural from sugars, which may act as a crosslinker. Additionally, using higher amounts of glyoxal could be explored.

6. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] T. Mattlar ja T. Ekholm, „The impact of bioplastics production on climate change mitigation, fossil fuels and land-use“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, kd 212, lk 115234, apr 2025, doi: 10.1016/j.rser.2024.115234.
- [2] P. Kosowski, „From Fossil Fuels to Renewables: Clustering European Primary Energy Production from 1990 to 2022“, *Energies*, kd 17, nr 22, lk 5596, nov 2024, doi: 10.3390/en17225596.
- [3] Preethi, G. M, ja R. Banu. J, „Indexing energy and cost of the pretreatment for economically efficient bioenergy generation“, *Front. Energy Res.*, kd 10, lk 1060599, jaan 2023, doi: 10.3389/fenrg.2022.1060599.
- [4] J. K. Saini, . Himanshu, . Hemansi, A. Kaur, ja A. Mathur, „Strategies to enhance enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass for biorefinery applications: A review“, *Bioresour. Technol.*, kd 360, lk 127517, sept 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2022.127517.
- [5] K. K. Puss, P. Paaver, M. Loog, ja S. Salmar, „Ultrasound effect on a biorefinery lignin-cellulose mixture“, *Ultrason. Sonochem.*, kd 111, lk 107071, dets 2024, doi: 10.1016/j.ultsonch.2024.107071.
- [6] Y. He, H.-C. Ye, T.-T. You, ja F. Xu, „Sustainable and multifunctional cellulose-lignin films with excellent antibacterial and UV-shielding for active food packaging“, *Food Hydrocoll.*, kd 137, lk 108355, apr 2023, doi: 10.1016/j.foodhyd.2022.108355.
- [7] E. Rojo *et al.*, „Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films“, *Green Chem.*, kd 17, nr 3, lk 1853–1866, 2015, doi: 10.1039/C4GC02398F.
- [8] M. Siahkamari, S. Emmanuel, D. B. Hodge, ja M. Nejad, „Lignin-Glyoxal: A Fully Biobased Formaldehyde-Free Wood Adhesive for Interior Engineered Wood Products“, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, kd 10, nr 11, lk 3430–3441, märts 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c06843.
- [9] M. H. Ramage *et al.*, „The wood from the trees: The use of timber in construction“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, kd 68, lk 333–359, veebr 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.107.
- [10] S. Brethauer, R. L. Shahab, ja M. H. Studer, „Impacts of biofilms on the conversion of cellulose“, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, kd 104, nr 12, lk 5201–5212, juuni 2020, doi: 10.1007/s00253-020-10595-y.
- [11] P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, G. Xu, A. Abudula, ja G. Guan, „Nanocellulose: Extraction and application“, *Carbon Resour. Convers.*, kd 1, nr 1, lk 32–43, apr 2018, doi: 10.1016/j.crcon.2018.05.004.
- [12] A. Dufresne, „CHAPTER 1. Nanocellulose: Potential Reinforcement in Composites“, *Green Chemistry Series*, kd 2, M. J. John ja S. Thomas, Toim, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012, lk 1–32. doi: 10.1039/9781849735315-00001.
- [13] Z. Anwar, M. Gulfraz, ja M. Irshad, „Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review“, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, kd 7, nr 2, lk 163–173, apr 2014, doi: 10.1016/j.jrras.2014.02.003.
- [14] C. Chio, M. Sain, ja W. Qin, „Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, kd 107, lk 232–249, juuni 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.03.008.
- [15] M. Margarida Martins, F. Carvalheiro, ja F. Gírio, „An overview of lignin pathways of valorization: from isolation to refining and conversion into value-added products“, *Biomass Convers. Biorefinery*, kd 14, nr 3, lk 3183–3207, veebr 2024, doi: 10.1007/s13399-022-02701-z.

- [16] „Structure and Characteristics of Lignin“, *Lignin Chemistry and Applications*, Elsevier, 2019, lk 25–50. doi: 10.1016/B978-0-12-813941-7.00002-3.
- [17] E. M. Rubin, „Genomics of cellulosic biofuels“, *Nature*, kd 454, nr 7206, lk 841–845, aug 2008, doi: 10.1038/nature07190.
- [18] H. Nishimura, A. Kamiya, T. Nagata, M. Katahira, ja T. Watanabe, „Direct evidence for α ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls“, *Sci. Rep.*, kd 8, nr 1, apr 2018, doi: 10.1038/s41598-018-24328-9.
- [19] A. Zoghalmi ja G. Paës, „Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis“, *Front. Chem.*, kd 7, lk 874, dets 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00874.
- [20] M. F. Qaseem, H. Shaheen, ja A.-M. Wu, „Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, kd 144, lk 110996, juuli 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.110996.
- [21] L. J. Gibson, „The hierarchical structure and mechanics of plant materials“, *J. R. Soc. Interface*, kd 9, nr 76, lk 2749–2766, nov 2012, doi: 10.1098/rsif.2012.0341.
- [22] J. Moncada B., V. Aristizábal M., ja C. A. Cardona A., „Design strategies for sustainable biorefineries“, *Biochem. Eng. J.*, kd 116, lk 122–134, dets 2016, doi: 10.1016/j.bej.2016.06.009.
- [23] M. Yu. Balakshin *et al.*, „New Opportunities in the Valorization of Technical Lignins“, *ChemSusChem*, kd 14, nr 4, lk 1016–1036, veebr 2021, doi: 10.1002/cssc.202002553.
- [24] S. C. Rabelo, P. Y. S. Nakasu, E. Scopel, M. F. Araújo, L. H. Cardoso, ja A. C. D. Costa, „Organosolv pretreatment for biorefineries: Current status, perspectives, and challenges“, *Bioresour. Technol.*, kd 369, lk 128331, veebr 2023, doi: 10.1016/j.biortech.2022.128331.
- [25] A. Shrotri, H. Kobayashi, ja A. Fukuoka, „Catalytic Conversion of Structural Carbohydrates and Lignin to Chemicals“, *Advances in Catalysis*, kd 60, Elsevier, 2017, lk 59–123. doi: 10.1016/bs.acat.2017.09.002.
- [26] S. Bandyopadhyay-Ghosh, S. B. Ghosh, ja M. Sain, „The use of biobased nanofibres in composites“, *Biofiber Reinforcements in Composite Materials*, Elsevier, 2015, lk 571–647. doi: 10.1533/9781782421276.5.571.
- [27] D. Damayanti *et al.*, „Conversion of Lignocellulose for Bioethanol Production, Applied in Bio-Polyethylene Terephthalate“, *Polymers*, kd 13, nr 17, lk 2886, aug 2021, doi: 10.3390/polym13172886.
- [28] D. Trache *et al.*, „Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications“, *Front. Chem.*, kd 8, lk 392, mai 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00392.
- [29] H. Q. Lê, K. Dimic-Misic, L.-S. Johansson, T. Maloney, ja H. Sixta, „Effect of lignin on the morphology and rheological properties of nanofibrillated cellulose produced from γ -valerolactone/water fractionation process“, *Cellulose*, kd 25, nr 1, lk 179–194, jaan 2018, doi: 10.1007/s10570-017-1602-5.
- [30] Y. ZHANG *et al.*, „CELLULOSE NANOCRYSTALS- THERMOSET RESIN SYSTEMS, APPLICATIONS THEREOF AND ARTICLES MADE THEREFROM“. US2019/0169421A, 2019.
- [31] Z. Liu, Y. Zhang, X. Wang, ja D. Rodrigue, „Reinforcement of Lignin-Based Phenol-Formaldehyde Adhesive with Nano-Crystalline Cellulose (NCC): Curing Behavior and Bonding Property of Plywood“, *Mater. Sci. Appl.*, kd 06, nr 06, lk 567–575, 2015, doi: 10.4236/msa.2015.66060.
- [32] D. Y. Hoo *et al.*, „Ultrasonic cavitation: An effective cleaner and greener intensification technology in the extraction and surface modification of nanocellulose“, *Ultrason. Sonochem.*, kd 90, lk 106176, nov 2022, doi: 10.1016/j.ultsonch.2022.106176.

- [33] X. Fu, T. Belwal, G. Cravotto, ja Z. Luo, „Sono-physical and sono-chemical effects of ultrasound: Primary applications in extraction and freezing operations and influence on food components“, *Ultrason. Sonochem.*, kd 60, lk 104726, jaan 2020, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.104726.
- [34] Y. Yao, Y. Pan, ja S. Liu, „Power ultrasound and its applications: A state-of-the-art review“, *Ultrason. Sonochem.*, kd 62, lk 104722, apr 2020, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.104722.
- [35] IET Institute for Energy Technology, *Cavitation - Easily explained!* [Online Video]. Available at: <https://www.youtube.com/watch?v=U-uUYCFDTrc&t=496s>
- [36] S. Mazzotta *et al.*, „A Concise Overview of Ultrasound-Assisted Techniques for the Production of 2D Materials“, *Processes*, kd 12, nr 4, lk 759, apr 2024, doi: 10.3390/pr12040759.
- [37] „User Instructions SONOPLUS Ultrasonic homogenisers“.
- [38] G.-J. Juan Antonio, G. Karl F, ja L. Margaret Lucas, *Power Ultrasonics: Applications of High-Intensity Ultrasound*. Woodhead Publishing, 2015.
- [39] D. Meroni, R. Djellabi, M. Ashokkumar, C. L. Bianchi, ja D. C. Boffito, „Sonoprocessing: From Concepts to Large-Scale Reactors“, *Chem. Rev.*, kd 122, nr 3, lk 3219–3258, veebr 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00438.
- [40] B. R. Prasad, R. K. Padhi, ja G. Ghosh, „A review on key pretreatment approaches for lignocellulosic biomass to produce biofuel and value-added products“, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, kd 20, nr 6, lk 6929–6944, juuni 2023, doi: 10.1007/s13762-022-04252-2.
- [41] E. M. M. Flores, G. Cravotto, C. A. Bizzi, D. Santos, ja G. D. Iop, „Ultrasound-assisted biomass valorization to industrial interesting products: state-of-the-art, perspectives and challenges“, *Ultrason. Sonochem.*, kd 72, lk 105455, apr 2021, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105455.
- [42] D. Y. Hoo *et al.*, „Ultrasonic cavitation: An effective cleaner and greener intensification technology in the extraction and surface modification of nanocellulose“, *Ultrason. Sonochem.*, kd 90, lk 106176, nov 2022, doi: 10.1016/j.ultsonch.2022.106176.
- [43] I. A. Gilca, V. I. Popa, ja C. Crestini, „Obtaining lignin nanoparticles by sonication“, *Ultrason. Sonochem.*, kd 23, lk 369–375, märts 2015, doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.08.021.
- [44] I. Van Nieuwenhove, T. Renders, J. Lauwaert, T. De Roo, J. De Clercq, ja A. Verberckmoes, „Biobased Resins Using Lignin and Glyoxal“, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, kd 8, nr 51, lk 18789–18809, dets 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c07227.
- [45] M. Siahkamari, D. Debnath, T. Wang, ja M. Nejad, „A fundamental study of lignin reactions with formaldehyde and glyoxal“, *Green Chem.*, kd 27, nr 8, lk 2342–2358, 2025, doi: 10.1039/D4GC05695G.
- [46] A. Sluiter *et al.*, „Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass“. National Renewable Energy Laboratory, 2012.
- [47] „6.5.1 Leap shear test“, Industrieverband Klebstoffe e.V. [Online]. Available at: <https://leitfaden.klebstoffe.com/en/6-5-1-leap-shear-test/>
- [48] X. Li, J. Luo, J. Li, ja Q. Gao, „Effects of diatomite inorganic fillers on the properties of a melamine–urea–formaldehyde resin“, *J. Appl. Polym. Sci.*, kd 133, nr 41, lk app.44095, nov 2016, doi: 10.1002/app.44095.
- [49] E. S. Wibowo ja B.-D. Park, „Effects of wheat flour levels on the thermal curing behavior of Urea–Formaldehyde and Phenol–Formaldehyde resins“, *Int. J. Adhes. Adhes.*, kd 132, lk 103694, juuni 2024, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2024.103694.
- [50] Y. Tao *et al.*, „Replacing Phenol and Formaldehyde for Green Adhesive Synthesis by Lignin and Furfural“, *ACS Appl. Polym. Mater.*, kd 6, nr 12, lk 6897–6905, juuni 2024, doi: 10.1021/acsapm.3c03087.

- [51] K. K. Puss, M. Loog, ja S. Salmar, „Ultrasound enhanced solubilization of forest biorefinery hydrolysis lignin in mild alkaline conditions“, *Ultrason. Sonochem.*, kd 93, lk 106288, veebr 2023, doi: 10.1016/j.ultsonch.2022.106288.
- [52] A. B. Gadkari, T. J. Shinde, ja P. N. Vasambekar, „Structural analysis of Y³⁺-doped Mg–Cd ferrites prepared by oxalate co-precipitation method“, *Mater. Chem. Phys.*, kd 114, nr 2–3, lk 505–510, apr 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.11.011.
- [53] K. O. Reddy, C. U. Maheswari, ja M. Shukla, „Physico-Chemical Characterization of Cellulose Extracted from Ficus Leaves“, *J. Biobased Mater. Bioenergy*, kd 7, nr 4, lk 496–499, aug 2013, doi: 10.1166/jbmb.2013.1342.
- [54] W. Chen, H. He, H. Zhu, M. Cheng, Y. Li, ja S. Wang, „Thermo-Responsive Cellulose-Based Material with Switchable Wettability for Controllable Oil/Water Separation“, *Polymers*, kd 10, nr 6, lk 592, mai 2018, doi: 10.3390/polym10060592.
- [55] A. Bermello, M. D. Valle, U. Orea, ja L. R. Carballo, „CHARACTERIZATION BY INFRARED SPECTROMETRY OF LIGNINS OF THREE EUCALYPTUS SPECIES“, *Int. J. Polym. Mater.*, kd 51, nr 6, lk 557–566, jaan 2002, doi: 10.1080/00914030209696301.
- [56] „SEM Resolution“, Thermofisher Scientific. [Online]. Available at: <https://www.thermofisher.com/ee/en/home/materials-science/learning-center/applications/sem-resolution.html>
- [57] T. Williams, M. Hosur, M. Theodore, A. Netravali, V. Rangari, ja S. Jeelani, „Time Effects on Morphology and Bonding Ability in Mercerized Natural Fibers for Composite Reinforcement“, *Int. J. Polym. Sci.*, kd 2011, lk 1–9, 2011, doi: 10.1155/2011/192865.
- [58] L. Guo *et al.*, „Effects of loading rate, temperature, and thickness on the tensile strength of precision adhesive joints“, *Polym. Test.*, kd 109, lk 107528, mai 2022, doi: 10.1016/j.polymertesting.2022.107528.
- [59] M. Bai *et al.*, „Preparation of energy-efficient, environmentally friendly and high-strength biocomposites from wood fibre ultramicro self-composite cellulose matrices“, *Compos. Part B Eng.*, kd 291, lk 112047, veebr 2025, doi: 10.1016/j.compositesb.2024.112047.
- [60] A. Yamamoto, M. Kymäläinen, T. Lindroos, A. Rohumaa, K. Sokka, ja L. Rautkari, „Surface activation of wood by corona treatment and NaOH soaking for improved bond performance in plywood“, *BioResources*, kd 12, nr 4, lk 9198–9211, okt 2017, doi: 10.15376/biores.12.4.9198-9211.

LISAD

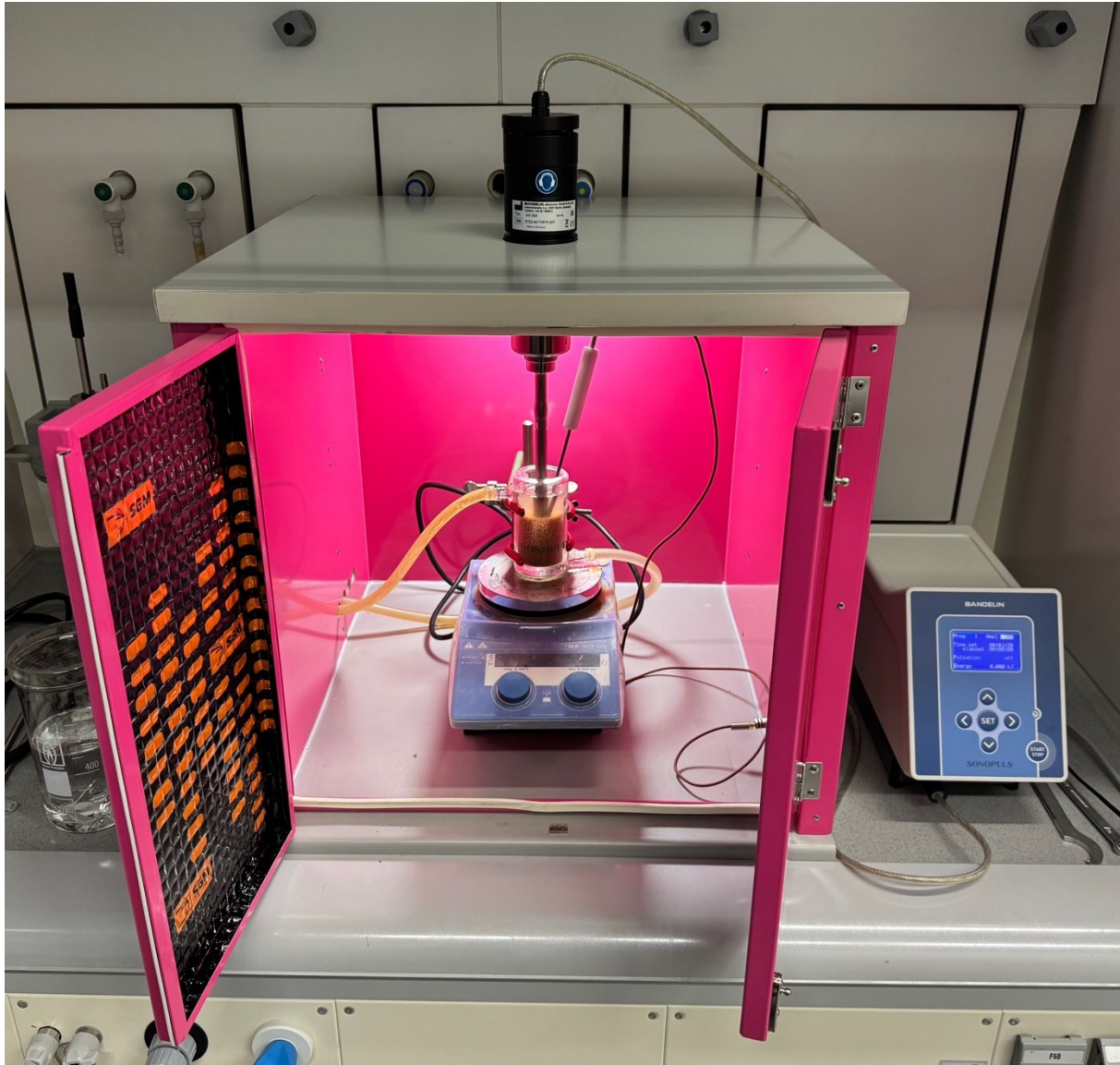
Lisa 1.

LCM-i keemilise koostise määramine. Kõrgsurveiaalides hüdrolyüsitakse väävelhappe toimel tselluloos lahustuvaks glükoosiks, mille kontsentratsiooni määratakse HPLC-ga, tahke ligniin kaalutakse kuivalt ja lahustunud ligniini hulk määratakse UV-Vis spektroskoopia abil.



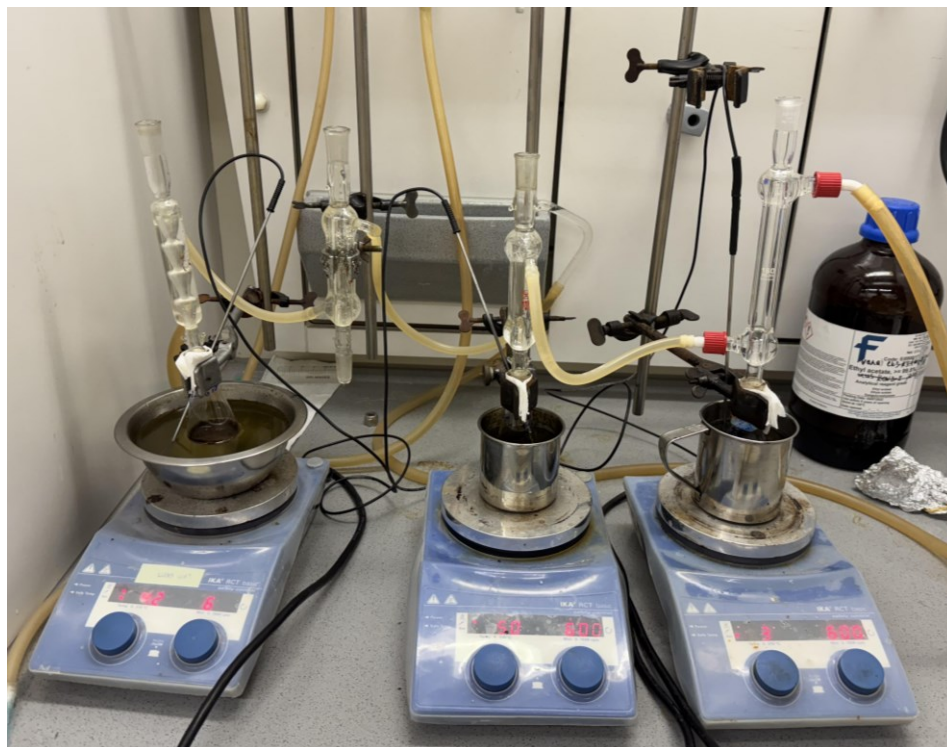
Lisa 2.

Ultraheli süsteem LCM geelide tegemiseks portsjonite kaupa. Läbijooksupidevussüsteem võimaldab toota LCM geeli suurtes kogustes, aga antud töös seda ei peetud vajalikuks kasutada.



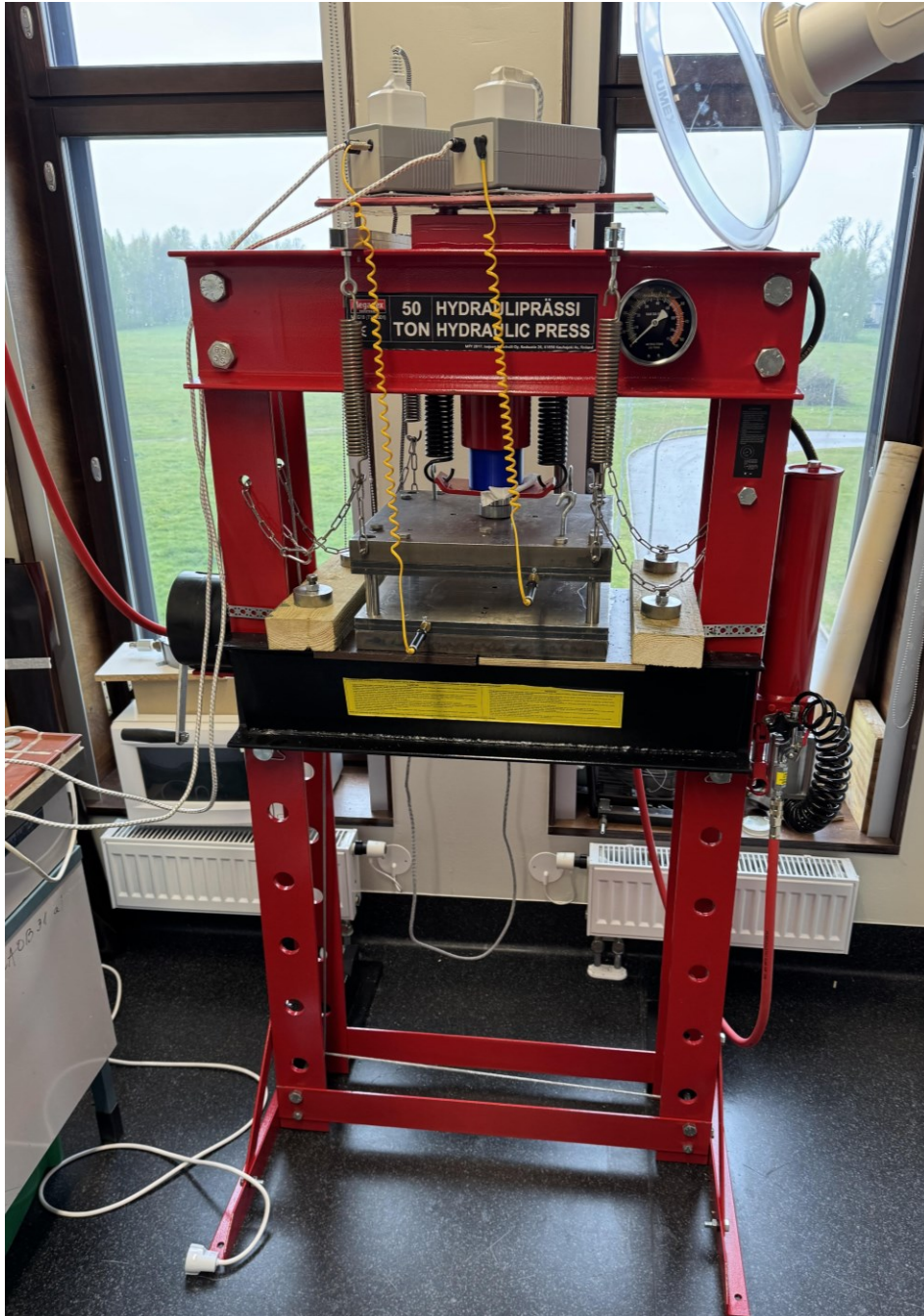
Lisa 3.

Liimide sünteesse viidi läbi suure arvuliselt ja erinevaid retsepte valmistati tihti paralleelselt.



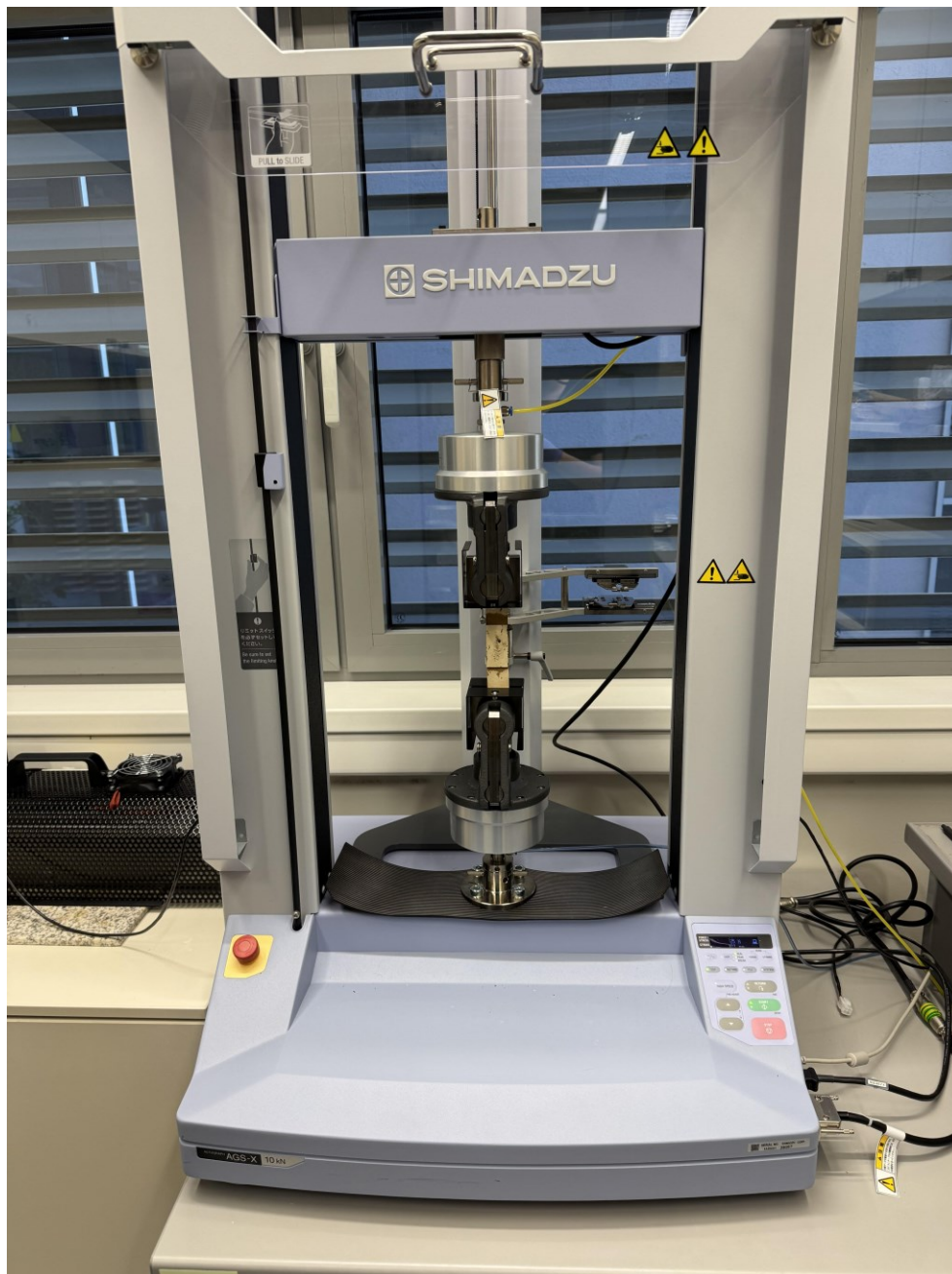
Lisa 4.

Kuumpress füüsika instituudis Nanostruktuuride füüsika laboris, mida kasutati antud töös vineeri proovide liimimiseks, Rünno Lõhmuse ja Siim Pikkeri lahkkel loal ja juhendamisel.



Lisa 5.

Shimadzu universaalne tester



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kristofer-Jaago Kivari,

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

Formaldehüüdvabad vaigud ligniin-nanotselluloossegudest: innovatiivne lähenemine biopõhiste materjalide valmistamiseks, mille juhendaja on Siim Salmar, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

1. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Kristofer-Jaago Kivari

29.05.2025