

KINETIKA IN MEHANIZMI UTEKOČINJANJA LESA

Kinetics and mechanisms of wood liquefaction

Izvleček: Utekočinjanje lesa je proces solvolize lesa, pri katerem se ob prisotnosti topila in primerne katalizatorja osnovne komponente lesa degradirajo do stopnje monomerov in oligomerov. Ti v nadaljevanju medsebojno reagirajo oziroma reagirajo s topilom, pri čemer nastaja netopen produkt. V prispevku so podrobneje opisani mehanizmi in kinetika utekočinjanja lesa ter njegovih posameznih komponent (celuloza in lignin).

Ključne besede: celuloza, lignin, les, utekočinjanje, mehanizem, kinetika

Abstract: Wood liquefaction is the process of wood solvolysis in which basic wood components are degraded to monomers and oligomers in the presence of a suitable solvent and catalyst. These later on react with each other or with the solvent, and insoluble product is produced. The paper describes the mechanisms and kinetics of wood liquefaction and liquefaction of its basic components (cellulose and lignin).

Keywords: cellulose, lignin, wood, liquefaction, mechanism, kinetics

1. UVOD

Postopek utekočinjanja lesa je proces degradacije lesnih komponent ob uporabi različnih vrst topil, med katerimi se najpogosteje uporabljajo fenol (Alma in Acemoglu, 2004; Pan in sod., 2007), polihidrični alkoholi (Yamada in Ono, 1999; Kobayashi in sod., 2000; Kobayashi in sod., 2004; Kunaver in sod., 2010), ciklični karbonati (Yamada in Ono, 1999; Mun in sod., 2001) in ionske tekočine (Xie in Shi, 2006). Reakcijo utekočinjanja sproži izbrani katalizator: žveplova kislina (Budija in sod., 2009; Ugovšek in sod., 2011), para-toluen sulfonska kislina (PTSK) (Jasiukaityte in sod., 2009), fosforna kislina (Xiaojun in Guangjie, 2010), klorovodikova kislina (Acemoglu in Alma, 2001; Wei in sod., 2004) ali natrijev hidroksid (Alma in Shiraishi, 1998; Alma in Bastürk, 2001). Med utekočinjanjem lesni polimeri razpadejo na monomere in oligomere. Ti v nadaljevanju reagirajo med sabo ali s topilom, pri čemer nastaja v vodi in različnih topilih netopen produkt (Kobayashi in sod., 2004; Yamada in Ono, 1999). Celoten proces utekočinjanja lahko tako raz-

delimo na tri segmente: (1) degradacijo lesnih komponent, (2) nastanek intermediatov (monomerov in oligomerov) ter (3) reakcijo intermediatov med sabo ali s topilom, utekočinjanje pa je poleg izbranega topila in katalizatorja odvisno tudi od vrste lesa (Kurimoto in sod., 1999).

V prispevku so podrobneje opisani mehanizmi in kinetika celotnega procesa utekočinjanja lesa ter posameznih lesnih komponent (celuloza in lignin).

2. KINETIKA IN MEHANIZMI UTEKOČINJANJA LESA IN OSNOVNIH LESNIH KOMONENT

2.1 UTEKOČINJANJE CELULOZE S FENOLOM

V primeru utekočinjanja lesa ali lesnih komponent s fenolom ter ob uporabi kislinskega katalizatorja prihaja do večjega števila različnih kemijskih reakcij, ki lahko potekajo vzporedno (Lin in sod., 1996). Tako lignin kot celuloza v tem primeru reagirata s fenolom.

V primeru reakcije celuloze s fenolom in vodo prihaja do degradacije celuloze v celobiozo, celotriozo, itd., dehidracije piranoznega obroča in reakcije degradiranega produkta s fenolom. Yamada in sodelavci (1996) poročajo o nastanku glukoze iz degradirane celuloze preko celo-oli-

univ. dipl. inž. les., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, e-pošta: ales.ugovsek@bf.uni-lj.si

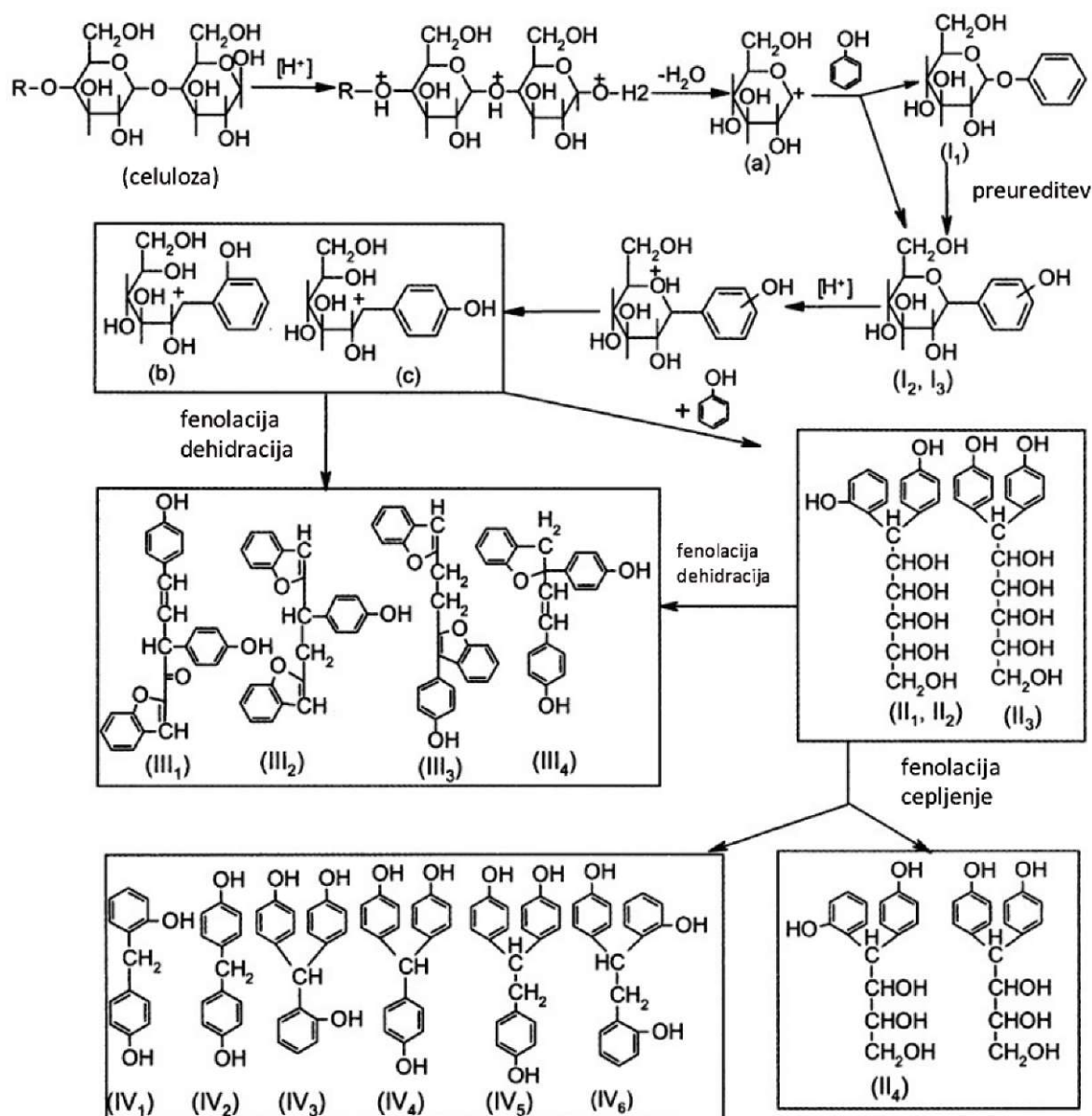
* prof. dr., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, e-pošta: milan.sernek@bf.uni-lj.si

gosaharidov in kasnejši reakciji s fenolom ob prisotnosti vode.

Produkt degradacije celuloze ob prisotnosti fenola je hidroksimetil furfural (HMF), ki lahko v nadaljevanju reagira s fenolom ali pride do samokondenzacije. V primeru razpada HMF sta končna produkta levulinska in mravljična kislina (Koch in Pein, 1985).

Lin in sodelavci (2004) so na podlagi celobioze predlagali mehanizem utekočinjanja celuloze s fenolom in žveplovno kislino, pri čemer pride do nastanka več skupin molekul (Slika 1).

Skupino 1 (I_1, I_2, I_3) predstavljajo fenilglukopiranozid in glukopiranozilfenola, ki nastanejo z začetno protonacijo kisikovih atomov na mestu C-1 ter obeh glikozidnih vezeh in tvorbo ogljikovih ionov. Sledi reakcija omenjenega iona in fenola preko nukleofilne substitucije. Fenilglukopiranozid se zaradi labilnosti ob prisotnosti kisline pretvori v enega od obeh glukopiranozilfenolov. Količina omenjenih molekul je najvišja v prvih 10 minutah utekočinjanja, nato pa drastično upade. Komponente I_1 in I_2 (skupina 2) so derivati glukopiranozilfenolov iz skupine 1 in nastanejo s protonacijo kisikovega atoma na obroču ter odprtjem glukoze obroč. Temu zopet sledi nukleofilna substi-



Slika 1. Mehanizem utekočinjanja celuloze s fenolom in žveplovno kislino (prirejeno po Lin in sod., 2004)

tucija. Količina molekul skupine 2 je največja po 20 minutah utekočinjanja in nato upade. Molekule skupine 3 (III₁, III₂, III₃ in III₄) nastanejo iz II₁ in II₂ ali direktno iz I₁ in I₂ preko intenzivne fenolacije in dehidracije ter odprtja obroča. Molekule skupine 4 (IV₁-IV₆) nastanejo z reakcijo fenola in mnogih necikličnih ogljikovodikovih fragmentov. Določene izmed njih spominjajo na fenol-formaldehidno smolo. Tako molekule skupine 3 kot molekule skupine 4 so relativno stabilne, saj po doseženi maksimalni količini ta ne upada (Lin in sod., 2004).

Kinetiko utekočinjanja celuloze s fenolom je najenostavneje spremljati na podlagi učinkovitosti utekočinjanja oziroma količine netopnega ostanka v odvisnosti od časa. Linearno zmanjševanje netopnih delov celuloze nakazuje na reakcijo psevdo-prvega reda (1), (A-celuloza, B-fenol, C-intermediat, B in D-končni produkti) seveda pa je hitrost reakcije odvisna od razmerja med celulozo, fenolom in potencialno tudi vodo (Yamada in sod., 1996).



Netopni deli celuloze predstavljajo visoko molekularne frakcije, ki so bodisi posledica nedegradiranih delov celuloze ali pa so posledica formacije zamreženega polimera z reakcijo metilolnih ali aldehidnih skupin HMF s fenolom. HMF namreč v celotnem procesu utekočinjanja predstavlja vstopno komponento za nadaljnje reakcije s fenolom, katerih produkt je zamrežena struktura, ki je netopna v vodi in nekaterih ostalih topilih (aceton, dioksan) (Koch in Pein, 1985).

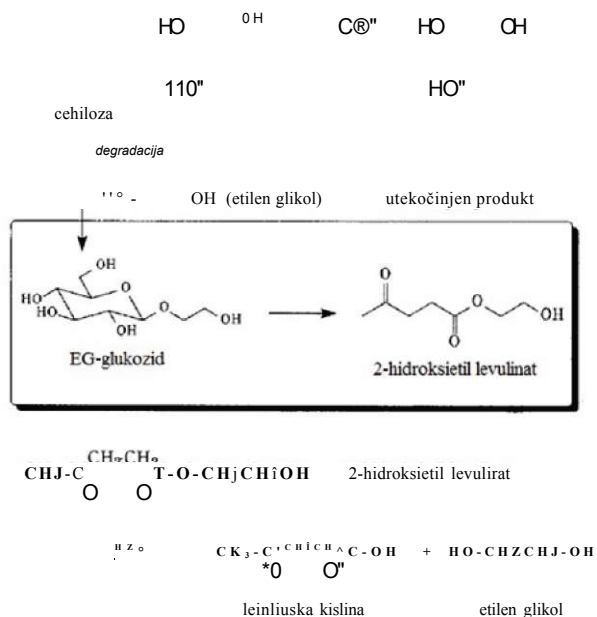
2.2 UTEKOČINJANJE CELULOZE S POLIHIDRIČNIMI ALKOHOLI

Zaradi strupenosti fenola, ki se uporablja kot reagent pri utekočinjanju lignoceluloznih materialov, je že nekaj časa v ospredju utekočinjanje s polihidričnimi alkoholi (PA). Med najbolj uporabljenimi PA so etilen glikol (EG), dietilen glikol (DEG), polietilen glikol (PEG) in glicerol (GLY).

O utekočinjanju celuloze s PEG in GLY poročajo Kobayashi in sodelavci (2004), ki ugotavljajo, da po degradaciji celuloze na molekule s širokim spektrom molskih mas ne pride do kondenzacije intermediatov in tvorbe netopnih komponent. Slednja ugotovitev ne sovпада s hipotezami Kocha in Peina (1985) ter njuno teorijo samokondenzacije HMF, kar bi lahko kazalo na bistven pomen fenola kot reagenta pri utekočinjanju. Do podobnih ugotovitev sta prišla tudi Yamada in Ono (2001), ki sta za utekočinjanje uporabila EG. Reakcija utekočinjanja celuloze je sledila modelu reakcije psevdo-prvega reda, vendar je bila bistveno počasnejša kot reakcija utekočinjanja lesa. Celuloza je namreč najtežje razgradljiva komponenta lesa med procesom utekočinjanja. Do kondenzacije produktov tudi v tem primeru ni prišlo.

Z jedrsko magnetno resonanco (¹³C-NMR) je bilo dokazano, da so med produkti razgradnje celuloze z EG tudi piranozne enote, ki nakazujejo na saharide ter metilenske enote, ki jih povezujejo z EG in PEG. S tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) so identificirali monomer EG-glukozid (2-hidroksietil- α , β -D-glukopiranozid), ki nastane med utekočinjanjem celuloze z EG. Omenjeni monomer se v kasnejših fazah utekočinjanja celuloze preoblikuje v 2-hidroksietil levulinat, katerega hidroliza privede do nastanka levulinjske kisline. Predvidoma se levulinjska kislina takoj po nastanku začne povezovati z EG (Slika 2). Eden izmed produktov utekočinjanja celuloze je tudi mravljična kislina.

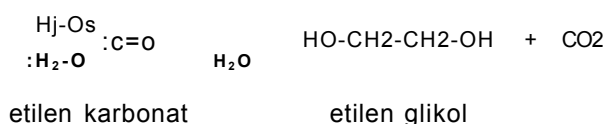
Hitrost degradacije celuloze je med drugim odvisna tudi od stopnje kristaliničnosti. Amorfna področja celuloze so namreč precej dovezetnejša za penetracijo topila, medtem ko lahko kristalinična področja ostanejo nedotaknjena (Jasiukaityte in sod., 2009). Na hitrost degradacije posameznih področij vpliva še vrsta kislinskega katalizatorja. Tako so ob dodatku žveplove kisline amorfna področja dvakrat hitreje depolimerizirana kot ob dodatku para-toluen sulfonske kisline. V primeru degradacije celuloze s polihidričnimi alkoholi in ob dodatku kislinskega katalizatorja se predpostavlja, da v primarni fazi poteka hidroliza, ki ji sledi glikozidacija novih reduciranih skupin (Jasiukaityte in sod., 2009).



Slika 2. Mehanizem razpada celuloze med utekočinjanjem z etilen glikolom in žveplove kislino (prirejeno po: Yamada in Ono, 2001)

2.3 UTEKOČINJANJE CELULOZE S CIKLIČNIMI KARBONATI

Z uporabo cikličnih karbonatov kot utekočinjevalnih reagentov je degradacija celuloze bistveno pospešena. Tako je v primeru uporabe propilen karbonata degradacija celuloze 13-krat hitrejša, v primeru etilen karbonata pa celo 28-krat hitrejša kot pri utekočinjanju z EG. Utekočinjanje celuloze z etilen karbonatom sledi modelu reakcije psevdo-prvega reda, mehanizem pa je zelo podoben utekočinjanju celuloze z EG. To je posledica razpada etilen karbonata in nastanek EG med utekočinjanjem (Slika 3) (Yamada in Ono, 1999).

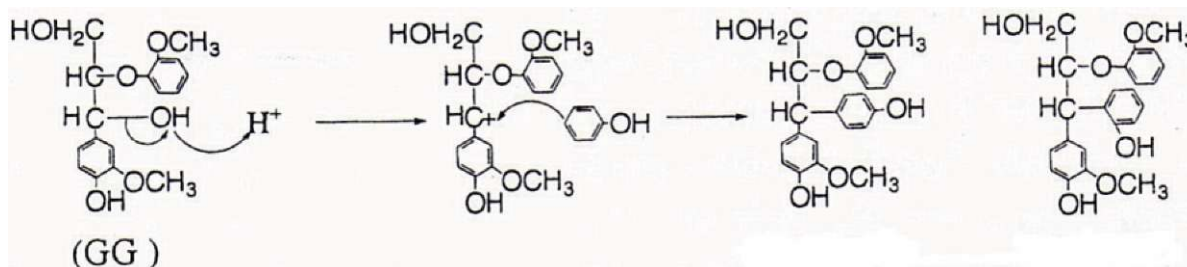


Slika 3. Razpad etilen karbonata (prirejeno po: Yamada in Ono, 1999)

Degradacija celuloze v svoji osnovi torej sledi kinetičnemu modelu reakcije psevdo-prvega reda, mehanizem pa je odvisen od uporabe topila. Do ponovne kondenzacije utekočinjenih produktov ne pride.

2.4 UTEKOČINJANJE LIGNINA s FENOLOM

Utekočinjanje lignina kot samostojne komponente s fenolom in ob prisotnosti kislinskega katalizatorja je bilo obširno raziskano na podlagi modela lignina - gvajacilglicerol- β -gvajacil etra (GG) (Lin in sod., 2001a in 2001 b). Hitrost reakcije in nastanek intermediatov sta v veliki meri odvisna od dodanega katalizatorja. Tako je npr. hitrost reakcije pri uporabi žveplove kisline do 20-krat hitrejša kot v primeru fosforne kisline in 30-krat hitrejša kot pri uporabi oksalne kisline. Vmesni produkti so med sabo podobni, vendar se bistveno razlikujejo od vmesnih produktov, nastalih pri utekočinjanju lignina brez dodanega katalizatorja. Glavne kategorije nastalih produktov pri utekočinjanju s fenolom in kislinskim katalizatorjem so: gvajacilglicerol-a-fenil- β -gvajacil etri (GFG), fenilkumarani, benzociklobutani, trifeniletani, difenilmetani in gvajakol.



Slika 4. Nastanek gvajacilglicerol-a-fenil- β -gvajacil etrov prek kondenzacije gvajacilglicerol- β -gvajacil etra (GG) s fenolom (prirejeno po: Lin in sod., 2001b)

Nastanek GFG je v veliki meri odvisen od kislosti katalizatorja (koncentracije vodikovih ionov). Z naglim porabljanjem GG se večja količina GFG, ki nastaja s kondenzacijo GG in fenola na a-ogljiku (Slika 4).

Nastajanje gvajakola je posledica cepljenja β -O-4 povezave GG molekule. Trifeniletani nastanejo zgolj pri utekočinjanju z žveplove kisline kot katalizatorjem in sicer prek reakcije eliminacije metilhidroksilne skupine GG, difenilmetani pa nastajajo z reakcijo fenola in formaldehida ali s cepljenjem alifatske verige GG. Formaldehid potencialno nastaja z eliminacijo hidroksimetilne enote GG in kasneje kondenzira s fenolom ali gvajakolom (Lin in sod., 1997b). Pomembno je omeniti, da pod vplivom močnega kislinskega katalizatorja pride do multi-kondenzacije (rekondenzacije) naštetih vmesnih produktov utekočinjanja in posledično do nastanka polimernih struktur (Lin in sod., 2001a in 2001 b).

Sicer pa na rekondenzacijo bistveno vpliva količina fenola oziroma razmerje med fenolom in ligninom. Večja količina fenola namreč zavira obsežnejšo rekondenzacijo intermediatov in nastanek visokomolekularnih kondenziranih produktov ter posledično vpliva na končno zgradbo utekočinjenega lignina in njegove lastnosti. Na končno zgradbo multi-kondenziranih produktov pa ne vpliva temperatura reakcije utekočinjanja (180 °C - 250 °C). Ta namreč vpliva zgolj na hitrost reakcije kondenzacije. Molekulska masa produktov utekočinjanja pa narašča s podaljševanjem časa reakcije. Količina multi-kondenziranih produktov se ob začetku rekondenzacije naglo povečuje in nato doseže določeno stopnjo, ko se njihova količina zaradi zapolnjenosti reaktivnih mest na stranskih verigah modela lignina ustali (Lin in sod., 1997c).

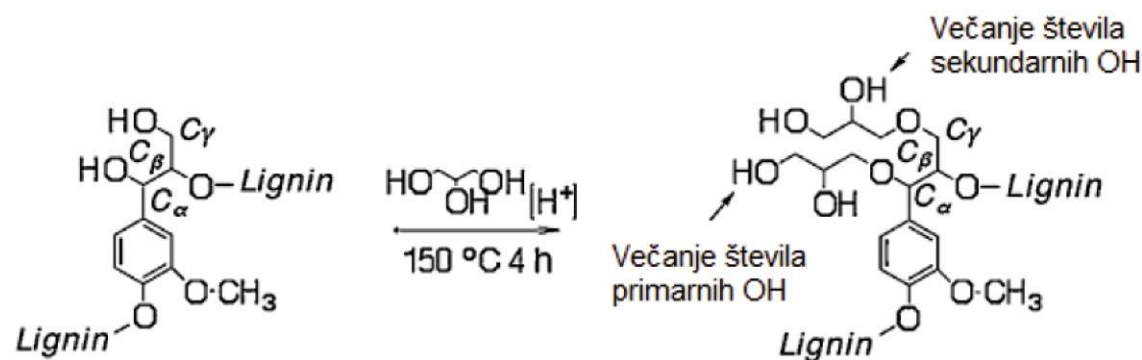
Pri utekočinjanju GG s fenolom brez prisotnosti katalizatorja se tvorijo intermediati z nizko molekularno maso (koniferil alkohol, difenilpropeni, fenilkumarani, fenilkumarani in fenilflavani) in ohranjeno reaktivnostjo (Lin in sod., 1997a). Reaktivnost intermediatov je odvisna od prisotnosti stranske verige. Intermediati z alilno skupino ali stransko verigo so precej reaktivni, medtem ko so intermediati brez alifatske verige sorazmerno stabilni (npr.

gvajakol). Reaktivnost intermedijev nastalih pri utekočinjanju lignina, je torej odvisna od količine intermedijev z alifatsko verigo (Lin in sod., 1997b). Posledica reaktivnosti je nadaljnja kondenzacija intermedijev med sabo ali s fenolom. Alifatske verige se med reakcijo rekondenzacije bistveno ne razgradijo in zato predvidevajo, da ni novih tipov reakcij ampak zgolj enostavno sklapanje nastalih intermedijev (Lin in sod., 1997c).

2.5 UTEKOČINJANJE LIGNINA S POLIHIDRIČNIMI ALKOHOLI

Pri utekočinjanju lignina s polihidričnimi alkoholi je mehanizem degradacije sicer podoben tistemu s fenoli, vendar se nastali produkti med seboj razlikujejo. Pri degradaciji lignina z DEG/GLY se s časom povečuje količina prisotnih primarnih in sekundarnih hidrosilnih skupin, kar kaže na vključevanje molekul topila in njihovo vezavo na mesta fenil propanskih enot lignina (Slika 5) (Jasiukaityte in sod., 2010).

Zaradi uporabe para-toluen sulfonske kisline kot katalizatorja in posledično nižje količine vodikovih ionov po disociaciji v primerjavi z žveplove kisline ne pride do tipične reakcije lignina v kislem mediju - intenzivne rekondenzacije. V primeru uporabe žveplove kisline namreč pride do kondenzacije med ogljikom na α -mestu in ogljikom aromatskih obročev lignina, pri tem pa se tvorijo difenilmetanske strukture (Yamada in Ono, 1999). Lignin z gvajacilnimi enotami je precej dovzetenjši za rekondenzacijo od lignina s siringilnimi enotami (Shimada in sod., 1997). Z višanjem števila primarnih in sekundarnih OH skupin se niža število fenolnih in gvajacilnih OH skupin, kar je posledica vključevanja alifatskih verig in tvorjenja polimera na osnovi lignina in polihidričnega alkohola. To lahko interpretiramo tudi kot kondenzacijo fenolnih OH skupin lignina (simultana substitucija z GLY ali DEG) (Jasiukaityte in sod., 2010).



Slika 5. Potencialna reakcija lignina in glicerola med utekočinjanjem s para-toluensulfonsko kislino kot katalizatorjem (prirejeno po: Jasiukaityte in sod., 2010)

2.6 UTEKOČINJANJE LESA IN MODELOV LESA S FENOLOM

Pri utekočinjanju lesa s fenolom prihaja do večjega števila različnih reakcij, ki potekajo med sabo, v osnovi pa lahko takšno utekočinjanje razdelimo na tri stopnje: degradacijo lesnih komponent, reakcijo s fenolom (fenolacija) in rekondenzacijo vmesnih produktov utekočinjenja (intermedijev). Dokazano je bilo, da tako lignin kot celuloza reagirata s fenolom (Alma in Acemoglu, 2004). Pri utekočinjanju lesa je za degradacijo najbolj dovzeten lignin, ta pa ob nezadostni količini fenola najhitreje rekondenzira (Pan in sod., 2007). Glede na že večkrat omenjeno rekondenzacijo vmesnih produktov utekočinjenja lesa s fenolom in kislinskimi katalizatorji lahko v osnovi kinetiko opišemo z ireverzibilno bimolekularno reakcijo 2. reda (2), hitrost utekočinjenja pa se viša z višanjem temperature utekočinjenja (Alma in Acemoglu, 2004).

$A+B^{\wedge}$ -kondenziran produkt (2)

Glede na literaturo, navedeno in opisano v prejšnjih poglavjih, ki omenja rekondenzacijo vmesnih produktov, nastalih med utekočinjanjem, lahko celoten proces podrobneje opišemo s teorijo prehodnega stanja (3). Po omenjeni teoriji se reaktanti hitro degradirajo do vmesnih produktov, ki so v nestabilnem prehodnem stanju - »aktivacijski kompleks«. V nadaljevanju pride do spontane (re) kondenzacije intermedijev:

$A+B^{\wedge}AB^{\wedge}$ kondenziran produkt (3)

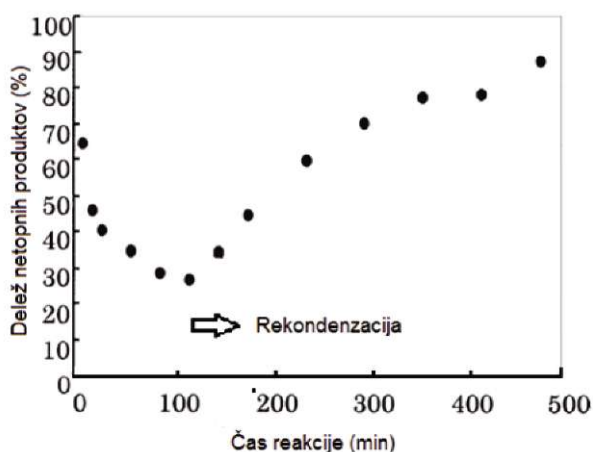
pri čemer AB^{\wedge} predstavlja intermedie, ki so v prehodnem stanju. Tu je točka maksimuma proste energije oziroma aktivacijski kompleks. Aktivacijski kompleks je definiran kot skupek atomov, ki ustrezajo neskončno malemu področju v okolici maksimuma diagrama potencialne energije (IUPAC, 2011). Do rekondenzacije vmesnih produktov in tvorjenja netopnega polimera pride, ko je količina fenola dovolj nizka (Pu in Shiraishi, 1993). Potemta-

kem pride do rekondenzacije, ko je razmerje med lesom in fenolom nižje od določene vrednosti, medtem ko je v primeru zadostne količine fenola med utekočinjanjem primarna fenolacija komponent. Prebitek fenola torej pospešuje fenolacijo utekočinjenih komponent in na takšen način ovira rekondenzacijo ter posledično nižja povprečno molekulsko maso nastalih utekočinjenih produktov. Z rekondenzacijo se namreč viša povprečna molekulska masa utekočinjenega produkta, slednja pa je nižja v primeru nižje temperature utekočinjanja in šibkejšega dodanega katalizatorja (kislina). Tako reakcija fenolacije kot rekondenzacije sta neposredno odvisni od količine fenola oziroma razmerja med njim in lesom (Lin in sod., 1996).

2.7 UTEKOČINJANJE LESA IN MODELOV LESA S POLIHIDRIČNIMI ALKOHOLI

Potek utekočinjanja lesa s polihidričnimi alkoholi je odvisen predvsem od njihove vrste. Pomemben proces, do katerega lahko pride, je že večkrat omenjena rekondenzacija, ki nastopi po določenem času utekočinjanja. Uporaba EG naj bi preprečila rekondenzacijo, medtem ko v primeru uporabe GLY in DEG do nje pride (Slika 6) (Yamada in Ono, 1999; Kobayashi in sod., 2004).

Med utekočinjanjem lesa (Slika 6) se v začetni fazi degradira lignin in v nadaljevanju celuloza, nakar nastopi rekondenzacija. Sklepamo, da je depolimerizacija celuloze ključni trenutek, po katerem pride do preobrata v poteku utekočinjanja. Med rekondenzacijo pride do reakcije med depolimerizirano celulozo in aromatskimi derivati lignina oziroma nastopi reakcija nukleofilne substitucije celuloze in fenoksidnega iona (Kobayashi in sod., 2004). Verjetno je v primeru utekočinjanja lesa z EG postopek podoben, le da v reakcijo vstopa drugo topilo. Utekočinjanje celuloze z EG je opisano v poglavju 2.2, medtem ko utekočinjanja



Slika 6. Potek utekočinjanja lesa z dietilen glikolom in glicerolom (prirejeno po: Kobayashi in sod., 2004)

lesa in analize rekondenzacije vmesnih produktov utekočinjanja z EG v literaturi ni zaznati. Utekočinjanje lesa z EG lahko primerjamo z utekočinjanjem z uporabo etilen karbonata. Reakcija je v primeru uporabe etilen karbonata bistveno hitrejša. Del etilen karbonata med utekočinjanjem lesa v kislem mediju in pri povišani temperaturi razpade v EG, pri čemer se sprošča ogljikov dioksid. Zaradi počasnega razpada etilen karbonata pa med utekočinjanjem lesa pride do kondenzacije ligninov. Etilen karbonat namreč v začetni fazi opravlja predvsem funkcijo razgradnje celuloze, njegov razpad pa je tako upočasnen. Tako je količina nastalega EG prenizka za uspešno preprečevanje rekondenzacije. Ob koncu reakcije utekočinjanja do razpada etilen karbonata vendarle pride, kar načeloma pomeni, da so produkti utekočinjanja lesa z etilen karbonatom skoraj enaki kot produkti utekočinjanja z EG oziroma ostalimi polihidričnimi alkoholi (Yamada in Ono, 1999).

3. ZAKLJUČEK

Proces utekočinjanja lesa je zaradi njegove heterogene strukture izredno kompleksen. Mehanizem utekočinjanja je v največji meri odvisen od vrste ter količine reagenta (topila), ki vstopa v reakcijo skupaj z lesom in katalizatorjem. Prav tako ima velik pomen na proces utekočinjanja katalizator, saj je poleg sprožitve reakcije utekočinjanja od njega odvisna tudi t.i. rekondenzacija utekočinjenih produktov. Proces utekočinjanja lahko razdelimo na 3 dele: degradacija osnovnih komponent lesa (celuloza, hemiceluloze in lignin), nastajanje intermediatov (monomeri, oligomeri) in njihova medsebojna reakcija oziroma reakcija s topilom (rekondenzacija). Predvsem lignin je tista komponenta, ki je po depolimerizaciji najbolj podvržena rekondenzaciji.

Utekočinjanje lesa lahko torej razumemo kot kompleksno kombinacijo več vzporednih reakcij degradacije osnovnih gradnikov lesa, pri čemer nastajajo produkti utekočinjanja, ki predstavljajo vstopne molekule za nadaljnjo rekondenzacijo. Med rekondenzacijo potencialno prihaja do reakcije med degradirano celulozo in aromatskimi derivati lignina, pri čemer v reakcijo vstopa tudi topilo.

Rekondenzacija intermediatov, ki nastajajo med utekočinjanjem lesa, še vedno ostaja precejšnja neznanka, saj je to področje še nezadostno raziskano. Raziskave so kompleksne zaradi problema podrobne analize in ugotavljanja dejanskih produktov, poleg tega pa je pri utekočinjanju sama rekondenzacija nezaželeno. Predstavlja pa rekondenzacija uporaben pojav v primeru lepljenja z utekočinjenim lesom. Po navedbah v literaturi se namreč po rekondenzaciji formira polimer, ki je netopen v vodi ter različnih topilih in bi lahko uspešno nadomestil določena komercialna lepila.

4. VIRI

1. **Acemoglu B., Alma M. H. (2001)** Kinetics of wood phenolysis in the presence of HCl as catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 85: 1098-1103
2. **Alma M. H., Acemoglu B. (2004)** A kinetic study of sulfuric acid-catalyzed liquefaction of wood into phenol. *Chemical Engineering Communications*, 190: 968-980
3. **Alma M. H., Bastürk M. A. (2001)** Cocondensation of NaOH-catalyzed liquefied wood wastes, phenol, and formaldehyde for the production of resol-type adhesives. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40: 5036-5039
4. **Alma M. H., Shiraishi N. (1998)** Preparation of polyurethane-like foams from NaOH-catalyzed liquefied wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56: 245-246
5. **Budija F., Tavzes Č., Zupančič-Kralj L., Petrič M. (2009)** Self-crosslinking and film formation ability of liquefied black poplar. *Bioresource Technology*, 100: 3316-3323
6. **IUPAC (2011)** IUPAC GoldBook. dostopno na: <http://goldbook.iupac.org/A00092.html>
7. **Jasiukaityte E., Kunaver M., Crestini C. (2010)** Lignin behaviour during wood liquefaction-Characterization by quantitative ³¹P, ¹³C NMR and size-exclusion chromatography. *Catalysis Today*, 156: 23-30
8. **Jasiukaityte E., Kunaver M., Strlič M. (2009)** Cellulose liquefaction in acidified ethylene glycol. *Cellulose*, 16: 393-405
9. **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
10. **Kobayashi M., Tukamoto K., Tomita B. (2000)** Application of Liquefied Wood to a New Resin System-Synthesis and Properties of Liquefied Wood/Epoxy Resins. *Holzforschung*, 54: 93-97
11. **Koch H., Pein J. (1985)** Condensation Reactions Between Phenol, Formaldehyde and 5- Hydroxymethylfurfural, Formed as Intermediate in the Acid Catalyzed Dehydration of Starchy Products. *Polymer Bulletin*, 13: 525-532
12. **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(4): 1361-1368
13. **Kurimoto Y., Doi S., Tamura Y. (1999)** Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung*, 53: 617-622
14. **Lin L., Nakagame S., Yao Y., Yoshioka M., Shiraishi N. (2001b)** Liquefaction mechanism of beta-O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis Part 2. Reaction behavior and pathways. *Holzforschung*, 55: 625-630
15. **Lin L., Yao Y., Yoshioka M., Shiraishi N. (1997a)** Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts. Studies on β-O-4 lignin model compound. I. Structural characterization of the reaction products. *Holzforschung*, 51: 316-324
16. **Lin L., Yao Y., Shiraishi N. (2001a)** Liquefaction mechanism of beta-O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis Part 1. Identification of the reaction products. *Holzforschung*, 55: 617-624
17. **Lin L., Yao Y., Yoshioka M., Shiraishi N. (1996)** Molecular weights and molecular weight distributions of liquefied wood obtained by acid-catalysed phenolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(2): 351-357
18. **Lin L., Yao Y., Yoshioka M., Shiraishi N. (2004)** Liquefaction mechanism of cellulose in the presence of phenol under acid catalysis. *Carbohydrate Polymers*, 57:123-129
19. **Lin L., Yoshioka M., Yao Y., Shiraishi N. (1997b)** Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts. Studies on β-O-4 lignin model compound. II. Reaction pathway. *Holzforschung*, 51: 324-332
20. **Lin L., Yoshioka M., Yao Y., Shiraishi N. (1997c)** Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts. Studies on β-O-4 lignin model compound. III. Multi-condensation. *Holzforschung*, 51: 333-337
21. **Mun S. P., Hassan E. M., Yoon T. H. (2001)** Evaluation of organic sulfonic acids as catalyst during cellulose liquefaction using ethylene carbonate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 7: 430-434
22. **Pan H., Shupe T. F., Hse C. (2007)** Characterization of liquefied wood residues from different liquefaction conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 105: 3739-3746
23. **Pu S., Shiraishi N. (1993)** Liquefaction of wood without a catalyst I. Time course of wood liquefaction with phenols and effect of wood/phenol ratios. *Mokuzai Gakkaishi*, 39(4): 446-452
24. **Shimada K., Hosoya S., Ikeda T. (1997)** Condensation reactions of softwood and hardwood lignin model compounds under organic acid cooking conditions. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 17(1 &2):57-72
25. **Ugovšek A., Budija F., Kariž M., Šernek M. (2011)** The influence of solvent content in liquefied wood and of the addition of condensed tannin on bonding quality. *Drvena Industrija*, 62(2): 87-95
26. **Wei Y., Cheng F., Li H., Yu J. (2004)** Synthesis and properties of polyurethane resins based on liquefied wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 92: 351-356
27. **Xiaojun M., Guangjie Z. (2010)** Preparation of carbon fibers from liquefied wood. *Wood Science and Technology*, 44: 3-11
28. **Xie H., Shi T. (2006)** Wood liquefaction by ionic liquids. *Holzforschung*, 60: 509-512
29. **Yamada T., Ono H. (1999)** Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate. *Bioresource Technology*, 70: 61-67
30. **Yamada T., Ono H. (2001)** Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *Journal of Wood Science*, 47: 458-464
31. **Yamada T., Ono H., Ohara S., Yamaguchi A. (1996)** Characterization of the products resulting from direct liquefaction of cellulose. *Mokuzai Gakkaishi*, 42: 1098-1104