



PROUČEVANJE UTRJEVANJA LEPIL NA OSNOVI TANINA IN LIGNINA S SISTEMOM ZA AVTOMATIZIRANO VREDNOTENJE ZLEPLJENOSTI

STUDY OF THE CURING OF TANNIN- AND LIGNIN-BASED ADHESIVES USING AN AUTOMATED BONDING EVALUATION SYSTEM

Maks Brus¹, Jernej Dolenc¹, Aleš Serženta¹, Milan Šernek^{1*}

UDK članka: 630*824.82
Izvirni znanstveni članek / Original scientific article

Prispelo / Received: 8.4.2026
Sprejeto / Accepted: 6.5.2026

Izvleček / Abstract

Izvleček: V raziskavi so bile proučevane lepilne mešanice na osnovi lignina in tanina, zamrežene s heksametilentetraminom (HMTA) in heksametilendiaminom (HMDA). Proces utrjevanja lepila je bil raziskan z metodo ABES (Automated Bonding Evaluation System) pri desetih različnih časih stiskanja od 15 do 600 sekund in štirih temperaturah: 125 °C, 150 °C, 175 °C in 200 °C. Dodatno je ugotavljanje strižne trdnosti lepilnega spoja potekalo po EN 12765:2016 in EN 205:2016, pri temperaturi 200 °C in času stiskanja 15 minut, pri taninskem lepilu tudi pri 175 °C in 15 minutah. ABES rezultati so pokazali, da je strižna trdnost lepilnih spojev naraščala s temperaturo in časom stiskanja. Najvišja trdnost okoli 6,4 MPa je bila ugotovljena za lepilni mešanici T-HMDA in L-HMDA pri 200 °C in času stiskanja 10 minut. Lepilni spoj na osnovi lignina je imel nižjo trdnost kot lepilni spoj na osnovi tanina. Najvišja trdnost po standardni metodi je bila ugotovljena za T-HMDA pri 175 °C in je znašala 10,8 MPa, kar zadostuje zahtevam standarda za nekonstrukcijsko rabo v suhih pogojih (C1).

Ključne besede: naravna lepila, taninska lepila, ligninska lepila, ABES

Abstract: This study investigated adhesive mixtures based on lignin and tannin crosslinked with hexamethylenetetramine (HMTA) and hexamethylenediamine (HMDA). Curing was assessed using the ABES (Automated Bonding Evaluation System) at ten different pressing times, ranging from 15 to 600 seconds, and at four temperatures: 125 °C, 150 °C, 175 °C, and 200 °C. Shear strength was evaluated according to EN 12765:2016 and EN 205:2016 at 200 °C with a 15-minute press time, and for the tannin adhesive also at 175 °C with a 15-minute press time. ABES results show that bond shear strength increased with pressing time and pressing temperature. The highest strength achieved with ABES was for T-HMDA and L-HMDA, of around 6.4 MPa at 200 °C and 10-minute press time. The lignin-based adhesive exhibited lower shear strength than the tannin-based adhesive. The highest bond strength obtained by standard testing was for T-HMDA at 10.8 MPa when pressed at 175 °C, which is sufficient for non-structural use in dry conditions (C1).

Keywords: natural adhesives, tannin adhesives, lignin adhesives, ABES

1 UVOD

1 INTRODUCTION

Zahteve po zmanjševanju izpustov škodljivih hlapnih snovi, predvsem formaldehida, ki je dokazano rakotvorna snov (International Agency for Research on Cancer [IARC], 2006), so povečale zanimanje za zamenjavo sintetičnih lepil v lesnih kompozitih z naravnimi alternativami. V zadnjih 30 letih so se zato intenzivno raziskovala lepila na

osnovi proteinov, ogljikovih hidratov, lignina, tanina in naravnih smol (Pizzi, 2006, 2014). Tanin in lignin izstopata kot naravna vira fenolnih spojin, ki lahko tvorita zamreženo strukturo, podobno fenolnim lepilom, pri čemer ju je mogoče pridobiti iz ostankov lesnopredelovalne verige (ekstrakcija lubja za pridobivanje taninov in lignin kot stranski produkt papirništva) (Dunky, 2021, 2023b; Fink, 2023). Lepila iz kondenziranih taninov se že desetletja uporabljajo

¹ Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, Slovenija

* e-pošta: milan.sernek@bf.uni-lj.si

jo v industriji proizvodnje ivernih, vlaknenih in furnirnih plošč, kjer izkazujejo dobro odpornost proti vlagi in nizko emisijo formaldehida (Dunky, 2023b). V lesni biomasi je lignin druga najbolj razširjena komponenta (takoj za celulozo) in predstavlja najbolj razširjen fenolni polimer na svetu (Fink, 2023). Kljub ogromni količini surovine se lepila iz lignina komercialno ne uporabljajo, saj izkazujejo nizko reaktivnost in variabilnost v zgradbi, kar otežuje zamreževanje in znižuje mehanske lastnosti (Dunky, 2023a; Fink, 2023).

Taninska lepila je mogoče zamreževati z aldehidi (formaldehid, gliksal) (Böhm et al., 2016) ali s heksaminom/heksametilentetraminom (HMTA) (Saražin et al., 2022), pri nekaterih vrstah taninov (npr. borov tanin) pa nastopi tudi samozamreževanje (Pizzi, 2023). Taninska lepila zamrežujejo hitro, imajo nizke emisije formaldehida in uveljavljeno industrijsko uporabo pri proizvodnji lesnih plošč. Izziv pri uporabi predstavljajo visoka viskoznost, kratka obstojnost in nehomogenost lepilne mešanice (Dunky, 2023b; Šernek & Žigon, 2023). Lignin je pogosto kemijsko modificiran z metilolacijo, fenolacijo, gliksalizacijo, encimsko obdelavo ali primešan taninskim lepilom za povečanje reaktivnosti (Fink, 2023; Stücker et al., 2016). Raziskave so pokazale zadovoljive rezultate z lignin-fenol-formaldehidnimi (LFG) smolami (Antov et al., 2021; Stücker et al., 2016; Younesi-Kordkheili in Pizzi, 2020) in mešanicami na osnovi tanina in gliksiliranega lignina (Sauget et al., 2013), čeprav se je izkazalo, da imajo mešanice, ki vsebujejo lignin, nižjo hitrost graditve strižne trdnosti in zahtevajo višje temperature stiskanja kot mešanice brez lignina (Navarrete et al., 2010; Saražin et al., 2020; Zhao et al., 2025).

HMTA in heksametilendiamin (HMDA) sta nealdehidna zamreževalca, ki posebej učinkovito zamrežujeta kondenzirane tanine. Mehanizem reakcije poteka preko iminskih produktov – iminov in imino-metilnih baz, ki hitro reagirajo z nukleofilnimi skupinami na taninskem A-obroču ter tvorijo aminometilne in benzilaminske ($-\text{CH}_2\text{-NH}-$) mostove (Kamoun in Pizzi, 2000a, 2000b; Pichelin et al., 1999). Utrjevanje je temperaturno odvisno – pri nizkih temperaturah ali kratkih časih stiskanja pride pretežno do tvorbe benzilaminskih mostov, pri temperaturah nad $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ pa se benzilaminski mostovi preuredijo v metilenske (Pizzi in Tekely, 1995). HMTA se dodaja kot zamreževalec k hibridnim lig-

ninskim sistemom, kot je kombinacija polivinil alkohola (PVA), lignina in HMTA (Lubis et al., 2022) ter lignina, tanina in HMTA (Navarrete et al., 2010). Za pripravo neizocianatnega poliuretanskega lepila na osnovi lignina se je uporabila kombinacija dimetilkarbonata in HMDA (Saražin et al., 2021).

Čeprav so v literaturi jasno predstavljene prednosti uporabe HMTA v lepilih, kot sta nizka emisija formaldehida in dobra reaktivnost s tanini (Pichelin et al., 1999; Pizzi in Tekely, 1995), je primerjava med HMTA in HMDA redko predstavljena, zlasti pri ligninskih lepilnih mešanicah. Za boljše razumevanje kinetike utrjevanja lepil, zamreženih s HMTA in HMDA, smo v tej raziskavi s pomočjo Sistema za avtomatizirano vrednotenje zlepljenosti – ABES (Automated Bonding Evaluation System) raziskali in primerjali kinetiko utrjevanja lepil iz dveh naravnih virov – tanina in lignina. Za primerjavo učinkovitosti posameznega zamreževalca so bila taninska in ligninska lepila zamrežena z dodatkom HMTA, HMDA ali njuno kombinacijo. Na osnovi rezultatov ABES smo izbrali optimalne parametre stiskanja za izdelavo lepljencev in izvedbo strižnih testov po standardni metodologiji.

2 MATERIALI IN METODE

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 MATERIALI

2.1 MATERIALS

Za pripravo lepilnih mešanic smo uporabili borov tanin (T) (vsebnost polifenolov 92–94 %) (Phenopin, DRT, Dax, Francija), kraft lignin (L) (sarža: KH22M, Ingevity Corporation, North Charleston, Južna Karolina, ZDA), HMTA (H) (Carlo Erba Reagents S.A.S., Val de Reuil, Francija) in HMDA (Sigma-Aldrich, St. Louis, ZDA).

V raziskavi smo pripravili šest različnih lepilnih mešanic na osnovi tanina in lignina (preglednica 1). Mešanice so bile pripravljene tako, da se je osnovna komponenta (tanin ali lignin) dodala v destilirano vodo, sledila je homogenizacija na magnetnem mešalu, nato pa se je dodal zamreževalec (HMTA, HMDA ali oboje) glede na suho maso tanina ali lignina. Izhodišča za pripravo lepilnih mešanic izvirajo iz predhodnih raziskav (Saražin et al., 2020; Dolenc, 2024; Serženta, 2025).

Preglednica 1. Nazivi lepilnih mešanic z oznakami in mešalnimi razmerji.

Table 1. Names of adhesive mixtures with designation and mixing ratios.

Lepilna mešanica / Adhesive mixture	Oznaka / Designation	Formulacija / Formulation	Razmerja / Ratios
Tanin – heksamini / Tannin – hexamine	T-H	H ₂ O : T : H	60 : 40 : 2,4
Tanin – heksametilendiamin / Tannin – hexamethylenediamine	T-HMDA	H ₂ O : T : HMDA	60 : 40 : 3
Tanin–heksamini – heksametilendiamin / Tannin – hexamine – hexamethylenediamine	T-H-HMDA	H ₂ O : T : H : HMDA	60 : 40 : 2,4 : 3
Lignin–heksamini / Lignin – hexamine	L-H	H ₂ O : L : H	60 : 40 : 2,4
Lignin – heksametilendiamin / Lignin – hexamethylenediamine	L-HMDA	H ₂ O : L : HMDA	60 : 40 : 3
Lignin–heksamini – heksametilendiamin / Lignin – hexamine – hexamethylenediamine	L-H-HMDA	H ₂ O : L : H : HMDA	60 : 40 : 2,4 : 3

Pri ABES smo za pripravo preskušancev uporabili polradialno usmerjen rezan bukov furnir (*Fagus sylvatica* L.). Za EN 205:2016 pa smo glede na zahteve standarda uporabili masivno bukovino z radialno do polradialno usmeritvijo, gostoto (700 ± 50) kg/m³ in vlažnostjo (12 ± 1) %.

pomikom, ki povzroči natezne strižne obremenitve. Po porušitvi spoja se zabeleži maksimalna sila (F) in izmeri natančna dolžina (l) ter širina (b) preklopa, iz česar smo izračunali strižno trdnost (f_v) lepilnega spoja po enačbi (1).

$$f_v = \frac{F}{l \cdot b} \quad (1)$$

2.2 METODE

2.2 METHODS

2.2.1 Optimizacija parametrov stiskanja z metodo ABES

2.2.1 Optimization of pressing parameters with the ABES method

Za določitev optimalnih pogojev stiskanja za mešanice T-HMDA, T-H-HMDA, L-HMDA in L-H-HMDA smo izbrali štiri temperature stiskanja: 125 °C, 150 °C, 175 °C in 200 °C ter deset različnih časov stiskanja: 15 s, 30 s, 60 s, 120 s, 180 s, 240 s, 300 s, 420 s in 600 s. Za referenčni mešanici T-H in L-H smo izbrali le temperaturo 200 °C pri istih časih. Pri vsaki kombinaciji temperatura–čas je bilo opravljenih najmanj pet meritev.

Za ugotavljanje strižne trdnosti se pri metodi ABES uporabljata dva lističa furnirja dimenzij 117 mm × 20 mm × 0,85 mm (dolžina × širina × debelina). Furnirje se nareže s posebnim pnevmatskim rezalnikom AES (Adhesive Evaluation Systems Inc., Oregon, ZDA), z dolžino vzporedno z aksialno smerjo vlaken. Na furnir smo nanesti 200 g/m² lepila in ga razporedili z lopatico na površino 5 mm × 20 mm (100 mm²). Lističa se vstavi v čeljusti stroja, nastavljenega tako, da je preklap med lističema 5 mm. Specifični tlak stiskanja je bil 1,2 MPa. Po končanem stiskanju se spoj obremeni z aksialnim

2.2.2 Strižni testi po standardu EN 12765:2016 in EN 205:2016

2.2.2 Shear tests according to EN 12765:2016 and EN 205:2016

Preskušance za strižno testiranje smo izdelali iz masivne bukovine. Lamle so imele dimenzije 620 mm × 130 mm × 5 mm (dolžina × širina × debelina) in so bile na končno debelino skobljane isti dan kot je potekalo lepljenje, da je bila zagotovljena aktivna površina lesa. Lepilne mešanice smo pred nanosom dobro premešali. Lepilo smo nanesti v količini 200 g/m² s pomočjo valjčka in lopatice. Polovico lepila smo nanesti na eno, polovico pa na drugo lamelo. Stiskanje je potekalo pri 175 °C in 200 °C ter specifičnem tlaku 1,2 MPa, čase stiskanja pa smo določili z meritvami ABES. Za L-HMDA je bil čas stiskanja 15 min pri 200 °C, za T-HMDA pa 15 min pri 175 °C in 200 °C. Za vsako kombinacijo temperatura–čas je bilo izdelanih 20 preskušancev iz enega lepljenja. Geometrija preskušancev je predstavljena v EN 205:2016 in v prejšnji literaturi (Saražin et al., 2020; Sitar et al., 2023). Po EN 12765:2016 smo preskušance ustrezno tretirali za razreda C1 in C2

Preglednica 2. Pogoji izpostavitve po EN 12765:2016 in zahteve za strižno trdnost za razreda C1 in C2. Standardno atmosfero predstavlja 20 °C in 65 % RZV.

Table 2. Treatment conditions according to EN 12765:2016 and shear strength requirements for C1 and C2 classes. Standard atmosphere refers to 20 °C and 65% RH.

Oznaka izpostavitve / Treatment	Trajanje in pogoji izpostavitve / Conditions	C1 (MPa)	C2 (MPa)
1	7 dni v standardni atmosferi / 7 days in standard atmosphere	≥ 10	≥ 10
2	7 dni v standardni atmosferi / 7 days in standard atmosphere	–	≥ 7
	24 h v vodi (20 ± 5 °C) / 24 h in water (20 ± 5 °C)		

(preglednica 2). Preskušanci za C1 so bili 7 dni klimatizirani v standardni atmosferi (20 ± 2 °C in 65 ± 5 % RZV). Preskušanci za C2 so bili najprej 7 dni klimatizirani v standardni atmosferi in nato še 24 ur potopljeni v vodi s temperaturo 20 ± 5 °C. S površine preskušancev za C2 smo pred testiranjem s papirnato brisačo odstranili površinsko vodo.

Ugotavljanje strižne trdnosti lepilnih spojev smo izvedli na univerzalnem testirnem stroju Zwick Z05 (Zwick Roell, Ulm, Nemčija) po standardu EN 205:2016. Izmerjene so bile maksimalna sila (F), dolžina (l) in širina (b) preklopa, strižna trdnost pa je bila izračunana po enačbi (1). Delež loma po lesu smo vizualno ocenili (0, 25, 50, 75 in 100) %, pri čemer 100 % pomeni popoln lom po lesu, 0 % pa popoln lom po lepilu.

2.2.3 Statistična analiza

2.2.3 Statistical analysis

Za ABES smo za vsak časovni interval izračunali povprečje petih meritev in standardni odklon. Krivulje rasti smo med seboj primerjali tako, da smo za vsak časovni interval izvedli ANOVA in Duncanov multiple range test (DMRT). Intervale smo primerjali znotraj iste lepilne mešanice (T-HMDA, T-H-HMDA, L-HMDA in L-H-HMDA), znotraj iste osnovne komponente (tanin in lignin) ter med vsemi meritvami.

Za analizo rezultatov strižne trdnosti po EN 12765:2016 smo izračunali povprečje in standardni odklon, za primerjavo med skupinami pa smo uporabili ANOVA in DMRT.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3 RESULTS AND DISCUSSION

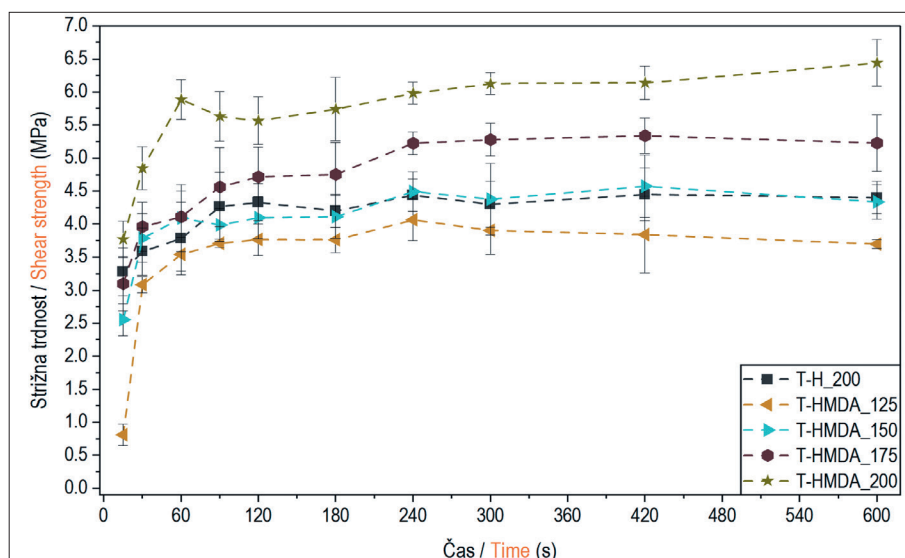
3.1 RAST STRIŽNE TRDNOSTI

3.1 BOND STRENGTH DEVELOPMENT

Na slikah 1–4 so prikazani grafi rasti strižne trdnosti, pridobljeni z metodo ABES za različne lepilne mešanice pri različnih časih in temperaturah stiskanja. Imena v legendi predstavljajo ime mešanice in temperaturo (npr. T-HMDA_150 – mešanica T-HMDA pri 150 °C). Na vsakem grafu je poleg preiskovane mešanice prikazana tudi referenčna mešanica s HMTA (T-H_200 ali L-H_200), ki je bila v literaturi že raziskana (Engozogho Anris et al., 2021; Saražin et al., 2020, 2022; Zhang et al., 2025).

Opazna je višja reaktivnost taninskih mešanic T-HMDA in T-H-HMDA v primerjavi z referenčno T-H, saj so trdnosti pri nižjih temperaturah stiskanja blizu referenčne vrednosti (slika 1 in 2). Pri mešanici T-HMDA (slika 1) sta trdnosti pri 175 °C in 200 °C bistveno višji od referenčne in tvorita dve značilni skupini, trdnost po stiskanju pri 150 °C je primerljiva z referenco, pri 125 °C pa je trdnost značilno nižja. Pri kratkih časih stiskanja (< 60 s) je le stiskanje pri 200 °C značilno višje. Podobno je opazno tudi pri mešanicah T-H-HMDA (slika 2), le da so trdnosti v splošnem nižje kot pri T-HMDA. Tudi po 10 minutah stiskanja imajo preskušanci, pripravljeni pri 175 °C in 200 °C, najvišjo trdnost.

Po analizi vseh mešanic na osnovi tanina z ANOVA in DMRT ima najvišjo trdnost mešanica T-HMDA_200 (6,4 MPa), sledita T-H-HMDA_200 (6,0 MPa) in T-H-HMDA_175 (5,6 MPa), med katerima ni statistične razlike, na tretjem mestu pa je T-HMDA_175 (5,2 MPa).



Slika 1. Krivulje rasti strižne trdnosti, pridobljene z ABES meritvami za T-HMDA, pri različnih temperaturah in referenco T-H_200 pri 200 °C.

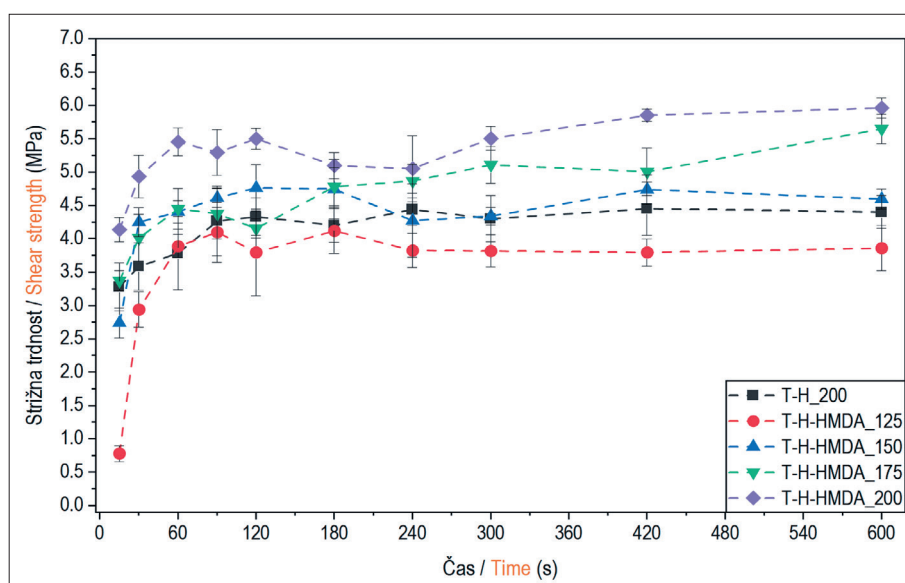
Figure 1. Bond strength development curves obtained with ABES for T-HMDA at different press temperatures and reference T-H_200 at 200 °C.

Saražin et al. (2022) so proučevali T-H lepila z višjo koncentracijo HMTA (6 % glede na suho maso tanina), pri čemer so pri nižjih temperaturah (125, 150 in 175 °C) dosegli višje trdnosti od reference, pri 175 °C pa primerljive s T-HMDA pri 200 °C v tej raziskavi.

Strižna trdnost spojev, zlepljenih z ligninskimi mešanici L-HMDA in L-H-HMDA, je le pri temperaturi 200 °C višja od referenčne L-H_200 (slika 3 in 4). Pri mešanici L-HMDA je opazna razlika med stiskanjem pri 200 °C in nižjih temperaturah (slika 3). Preskok v trdnosti nakazuje, da temperature do 175 °C ne povzročijo bistvenega zamreženja. Podobno so opazili Saražin et al. (2022), ko so raz-

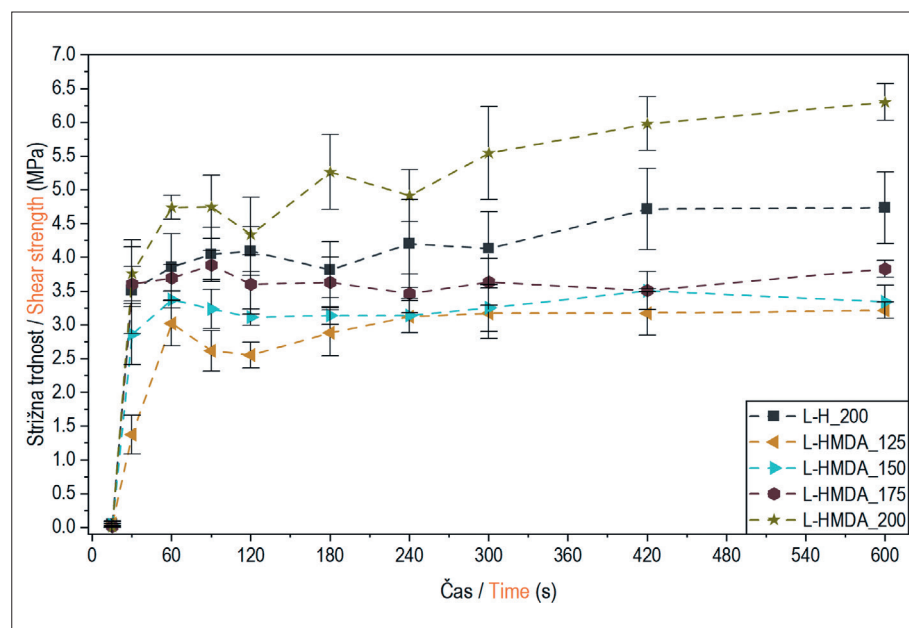
skovali neizocianatno poliuretansko lepilo na osnovi lignina in HMDA, kjer je bila očitna razlika med trdnostmi preskušancev, pripravljenih pri 175 °C in 200 °C, kar so potrdili tudi z DSC meritvami. Trdnosti so primerljive, a nekoliko nižje kot tiste, dosežene z utekočinjenim lesom, zamreženim s HMDA (Žigon et al., 2022). Mešanice na osnovi L-H-HMDA imajo nekoliko nižje trdnosti (slika 4). Najvišja trdnost pri L-H-HMDA je pri 200 °C, vendar ni značilno različna od reference po 10 minutah stiskanja. Višje trdnosti so dosežene pri krajših časih, z vrhom pri 120 sekundah (5,5 MPa).

Po analizi vseh mešanic na osnovi lignina z ANOVA in DMRT ima najvišjo trdnost mešanica



Slika 2. Krivulje rasti strižne trdnosti, pridobljene z ABES meritvami za T-H-HMDA, pri različnih temperaturah in referenco T-H_200 pri 200 °C.

Figure 2. Bond strength development curves obtained with ABES for T-H-HMDA at different press temperatures and reference T-H_200 at 200 °C.



Slika 3. Krivulje rasti strižne trdnosti, pridobljene z ABES meritvami za L-HMDA, pri različnih temperaturah in referenco L-H_200 pri 200 °C.

Figure 3. Bond strength development curves obtained with ABES for L-HMDA at different press temperatures and reference L-H_200 at 200 °C.

L-HMDA_200 (6,3 MPa), sledita L-H-HMDA_200 (5,2 MPa) in L-H_200 (4,7 MPa). Trdnosti L-HMDA so višje, kot so jih dosegli Saražin et al. (2021), z uporabo organosolv lignina, dimetil karbonata in HMDA pri 200 °C. Ko so v raziskavi povišali temperaturo stiskanja na 230 °C, so opazili, da že 3-minutno stiskanje povzroči hitro zamreževanje in visoke trdnosti lepilnih spojev (> 8 MPa).

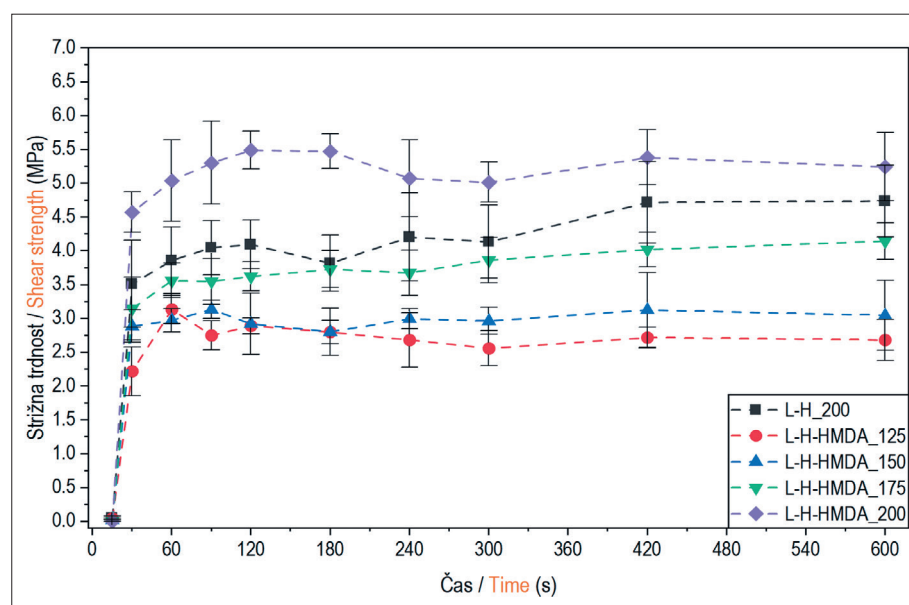
Analiza vseh proučevanih mešanic na osnovi lignina in tanina z ANOVA in DMRT je pokazala, da je najvišja trdnost dosežena pri T-HMDA_200 (6,4 MPa) in L-HMDA_200 (6,3 MPa), med katerima ni

statistično značilne razlike. Sledita T-H-HMDA_200 (6,0 MPa) in T-H-HMDA_175 (5,6 MPa), med katerima prav tako ni statistične razlike.

3.2 KAKOVOST ZLEPLJENOSTI IN KLASIFIKACIJA LEPIL

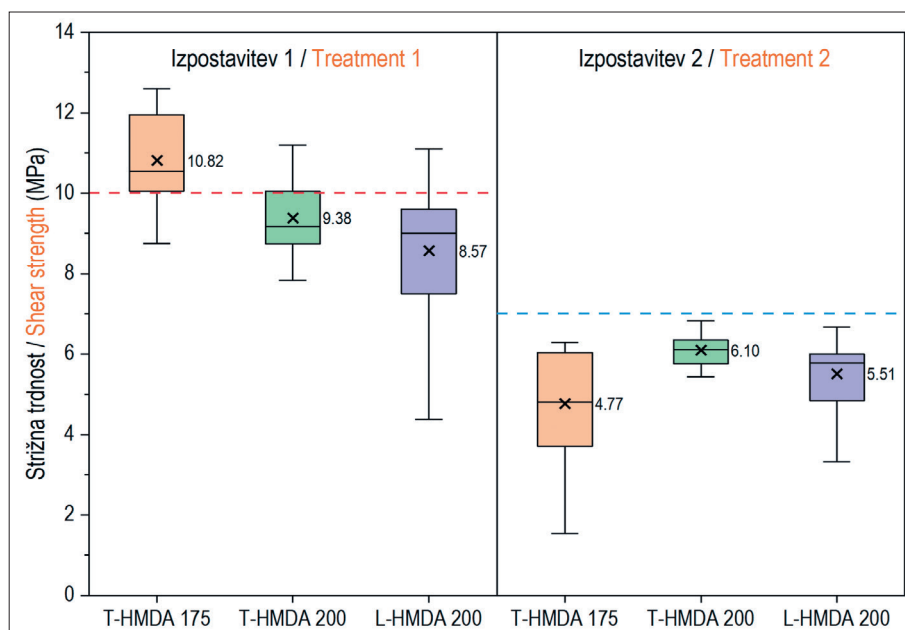
3.2 BOND QUALITY AND CLASSIFICATION OF ADHESIVES

Za proučitev kakovosti zlepljenosti in klasifikacijo lepilnih mešanic po standardu smo glede na rezultate ABES izbrali čas stiskanja 15 minut (5 minut prehoda toplote in 10 minut utrjevanja) za lepilni



Slika 4. Krivulje rasti strižne trdnosti, pridobljene z ABES meritvami za L-H-HMDA, pri različnih temperaturah in referenco L-H_200 pri 200 °C.

Figure 4. Bond strength development curves obtained with ABES for L-H-HMDA at different press temperatures and reference L-H_200 at 200 °C.



Slika 5. Rezultati strižne trdnosti za T-HMDA in L-HMDA lepilo po EN 205:2016, z zahtevami standarda za izpostavitve 1 (rdeče) in 2 (modro) po EN 12765:2016.

Figure 5. Shear strength results for T-HMDA and L-HMDA adhesive based on EN 205:2016 with requirements for Treatment 1 (red) and 2 (blue) based on EN 12765:2016.

mešanici T-HMDA in L-HMDA, ki sta izkazali najvišjo trdnost. Rezultati meritev za taninska in ligninska lepila glede na izpostavitve 1 in izpostavitve 2 po EN 12765:2016 so predstavljeni na sliki 5. Najvišjo trdnost v suhih pogojih (izpostavitve 1) je doseglo lepilo T-HMDA pri temperaturi stiskanja 175 °C, in sicer 10,8 MPa, kar zadostuje pogojem za klasifikacijo lepila v trajnostni razred C1 (za nekonstrukcijsko uporabo v suhih prostorih). Trdnosti so nekoliko nižje kot pri Saražin et al. (2020) za T-H lepila pri pH 11 (~12 MPa) in pH 6,5 (~14 MPa) ter temperaturi stiskanja 150 °C. Pri temperaturi stiskanja 200 °C je trdnost lepila T-HMDA padla na 9,4 MPa zaradi termične modifikacije in delne degradacije lesnega tkiva bukovih lamel pri visoki temperaturi. Delež loma po lesu je bil v obeh primerih blizu 100 % (preglednica 3). Strižna trdnost lepilnega spoja je odvisna od kohezijske trdnosti lesa, kohezijske trdnosti lepi-

la in adhezije med lepilom in lesom (Marra, 1992). Glede na visok delež loma po lesu je prišlo do kohezijskega loma v lesu, kar nakazuje, da je šibki člen les in ne lepilo. Pri lesu, segretem nad 190 °C, se pojavi izrazita izguba mase (Kariž, 2011) zaradi kemijskih sprememb, ki povzročijo degradacijo hemiceluloze in znižanje mehanskih lastnosti lesa (Boonstra et al., 2007; Jančíková & Jablonský, 2025; Wang et al., 2022).

Lepilo na osnovi L-HMDA je v suhih pogojih doseglo nižjo trdnost (8,6 MPa) z veliko variabilnostjo (slika 5). Vrednosti so primerljive z raziskavo Saražin et al. (2020), kjer je L-H lepilo imelo trdnost blizu 9 MPa, vendar ne dosegajo zahtev standarda, kar pomeni, da tega lepila ni mogoče klasificirati kot C1. Vse mešanice so bile statistično značilno različne.

Nobena od lepilnih mešanic ni dosegla trdnostnih zahtev po izpostavitvi 2, zato jih ni mogoče

Lepilo / Adhesive	Temperatura / Temperature (°C)	Izpostavitve / Treatment	Povprečje / Mean (%)	St. odklon / St. Dev. (%)	KV / CV
T-HMDA	175	1	100	0	0
		2	61	37.6	62.1
	200	1	97	7.9	8.1
		2	99	5.6	5.7
L-HMDA	200	1	64	39.3	61.6
		2	55	40.2	73.1

Preglednica 3. Rezultati deleža loma po lesu za lepilni mešanici T-HMDA in L-HMDA pri različnih temperaturah stiskanja glede na EN 205:2016. Predstavljeni so povprečje, standardni odklon in kvocient variabilnosti (KV).

Table 3. Wood failure (WF) results of EN 205:2016 testing for T-HMDA and L-HMDA at different pressing temperatures. The mean, standard deviation and coefficient of variability (CV) are presented.

uvrstiti v razred C2. Najvišjo trdnost je imelo lepilo T-HMDA pri 200 °C (6,1 MPa), vendar ni bilo statistično značilno različno od L-HMDA (5,5 MPa).

4 ZAKLJUČEK

4 CONCLUSIONS

Zaradi vse večjih zahtev po zmanjševanju emisij zdravju škodljivega formaldehida je bilo v tej raziskavi sistematično proučenih šest lepilnih mešanic na osnovi lignina in tanina. Rezultati ABES so pokazali, da so imeli lepilni spoji, zlepljeni s T-HMDA in L-HMDA najvišje trdnosti, okoli 6,4 MPa. Za ti dve mešanici so bile opravljene meritve tudi po standardu EN 12765:2016. Najvišjo strižno trdnost je doseglo lepilo T-HMDA pri 175 °C – 10,8 MPa, kar zadostuje zahtevam standarda za klasifikacijo v razred C1. Preskušanci, pripravljeni pri 200 °C, so izkazovali toplotno degradacijo lesa in posledično nižje trdnosti. Mešanice na osnovi lignina so dosegle nižjo strižno trdnost kot taninske. Rezultati kažejo, da je mogoče iz tanina pripraviti lepilo, ki se lahko uporablja za nekonstrukcijske namene v suhih pogojih (C1).

5 POVZETEK

5 SUMMARY

Due to increasing legislative pressure to reduce emissions of volatile compounds, especially formaldehyde, a proven carcinogenic compound, interest has grown in replacing synthetic adhesives with natural adhesives in wood bonding and wood-based composites. Over the past 30 years, research has focused on protein-, carbohydrate-, lignin-, tannin- and natural resin-based adhesives. Among these, lignin and tannin show promise as natural polymers derived from lignocellulosic materials. Lignin is the second most abundant natural polymer and the most abundant polyphenolic polymer in nature, but its reactivity and practical implementation are limited. In contrast, tannin adhesives have already been developed and adopted industrially, as they exhibit good reactivity and performance comparable to phenolic adhesives.

Adhesives based on lignin and tannin have been studied using various strategies to improve bond strength and reduce pressing times. For tannin, the most common approaches are crosslinking

with aldehydes (formaldehyde, glyoxal) or hexamethylenetetramine (HMTA). Tannin adhesives are characterised by good reactivity, low formaldehyde emission, and industrial adoption, while challenges include high viscosity and short pot life. The lignin used in adhesives is usually chemically modified to increase reactivity, such as by methylation, phenolation, glyoxalation, or enzymatic treatments. Blending with more reactive compounds, such as phenol or tannin, is also common for lignin adhesives.

HMTA and hexamethylenediamine (HMDA) are two non-aldehyde crosslinkers that are particularly effective for crosslinking condensed tannins. They can form either aminomethylene or benzylamine bridges, depending on the pressing temperature. Although HMTA and HMDA offer clear advantages, such as low formaldehyde emissions and good reactivity with tannins, a direct comparison between them is lacking, especially in the context of lignin adhesive mixtures.

To better understand the kinetics of bond strength development in adhesives crosslinked with HMTA and HMDA, the Automated Bonding Evaluation System (ABES) was used. Ten different pressing times, ranging from 15 seconds to 600 seconds, at four pressing temperatures (125, 150, 175, and 200 °C) were applied. Six adhesive mixtures – three based on tannin and three based on lignin – were examined. The adhesive mixtures with the highest strength were further compared using standard tests according to EN 12765:2016 and EN 205:2016. European beech wood (*Fagus sylvatica* L.) was used to prepare the test samples. A 200 g/m² layer of adhesive was evenly spread onto freshly planed wood using a roller and spatula. The pressing temperature was 200 °C at 1.2 MPa specific pressure for 15 minutes for both lignin and tannin adhesives; the latter was also prepared at 175 °C for 15 minutes. Samples were conditioned according to C1 (7 days in standard climate) or C2 (7 days in standard climate, followed by 24 hours of water submersion) prior to testing.

ABES testing showed that pressing temperature significantly influenced bond strength, with higher temperatures leading to increased bond strength. Samples pressed at 125 °C exhibited the lowest strength, while those pressed at 200 °C showed the highest. Adhesive mixtures T-HMDA

and L-HMDA pressed at 200 °C achieved a shear strength of approximately 6.4 MPa and were selected for standard testing. L-HMDA recorded a shear strength of 8.6 MPa according to C1 and 5.5 MPa according to C2. T-HMDA reached higher strengths of 9.4 MPa and 6.1 MPa for C1 and C2, respectively. As there were clear signs of wood degradation at high pressing temperatures (100% wood failure without meeting standard requirements), additional samples of T-HMDA were prepared at 175 °C. These samples achieved 10.8 MPa for C1 and 4.8 MPa for C2. T-HMDA met the requirements for C1 classification and can be considered for non-structural use in dry conditions.

ZAHVALA

ACKNOWLEDGEMENT

Raziskavo je finančno podprla Javna agencija za znanstvenoraziskovalno in inovacijsko dejavnost Republike Slovenije (ARIS) v okviru programa P4-0015 »Les in lignocelulozni kompoziti«.

DOSTOPNOST RAZISKOVALNIH PODATKOV

DATA AVAILABILITY

Raziskovalni podatki, uporabljeni v članku, so prosto dostopni prek repozitorija Zenodo na povezavi <https://doi.org/10.5281/zenodo.20065599> in naj bodo citirani kot Brus et al., 2026.

All research data used in this paper are publicly available in the Zenodo repository at <https://doi.org/10.5281/zenodo.20065599> and can be cited as Brus et al., 2026.

VIRI

REFERENCES

- Antov, P., Savov, V., Mantanis, G. I., & Neykov, N. (2021). Medium-density fibreboards bonded with phenol-formaldehyde resin and calcium lignosulfonate as an eco-friendly additive. *Wood Material Science & Engineering*, 16(1), 42–48. DOI: <https://doi.org/10.1080/17480272.2020.1751279>
- Böhm, R., Hauptmann, M., Pizzi, A., Friedrich, C., & Laborie, M.-P. (2016). The chemical, kinetic and mechanical characterization of tannin-based adhesives with different crosslinking systems. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 68, 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.01.006>
- Boonstra, M. J., Van Acker, J., Tjeerdma, B. F., & Kegel, E. V. (2007). Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. *Annals of Forest Science*, 64(7), 679–690. DOI: <https://doi.org/10.1051/forest:2007048>
- Brus, M., Dolenc, J., Serženta, A., & Šernek, M. (2026). Data for: "Study of the Curing Process of Tannin- and Lignin-Based Adhesive Using an Automated Bonding Evaluation System (1.1) [Data set]. Zenodo. DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.20065599>
- EN 12765:2016. Classification of thermosetting wood adhesives for non-structural applications.
- EN 205:2016. Adhesives – Wood adhesives for non-structural applications – Determination of tensile shear strength of lap joints.
- Dolenc, J. (2024). Proučevanje procesa utrjevanja lepila na osnovi tanina s sistemom za avtomatizirano vrednotenje zlepljenosti [Thesis, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta]. URL: <https://repozitorij.uni-lj.si/IzpisGradiva.php?id=161208> (30.3.2025)
- Dunky, M. (2021). Wood Adhesives Based on Natural Resources: A Critical Review: Part III. Tannin- and Lignin-Based Adhesives. In *Progress in Adhesion and Adhesives* (pp. 383–529). John Wiley & Sons, Ltd. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119846703.ch10>
- Dunky, M. (2023a). Natural Crosslinkers for Naturally-Based Adhesives. In *Biobased Adhesives* (pp. 207–254). John Wiley & Sons, Ltd. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781394175406.ch6>
- Dunky, M. (2023b). Naturally-Based Adhesives for Wood and Wood-Based Panels. In *Biobased Adhesives* (pp. 517–578). John Wiley & Sons, Ltd. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781394175406.ch19>
- Engozogho Anris, S. P., Bikoro Bi Athomo, A., Safou-Tchiam, R., Leroy, L., Vidal, M., & Charrier, B. (2021). Development of green adhesives for fibreboard manufacturing, using okoume bark tannins and hexamine – characterization by ¹H NMR, TMA, TGA and DSC analysis. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 35(4), 436–449. DOI: <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1808356>
- Fink, J. K. (2023). Biorefinery Products as Naturally-Based Key Raw Materials for Adhesives. In *Biobased Adhesives* (pp. 119–165). John Wiley & Sons, Ltd. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781394175406.ch4>
- International Agency for Research on Cancer (2006). Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 88). World Health Organization. URL: <https://incchem.org/documents/iarc/vol88/volume88.pdf> (30.3.2026)
- Jančíková, V., & Jablonský, M. (2025). Thermal Modification of Wood—A Review. *Sustainable Chemistry*, 6(3), 19. DOI: <https://doi.org/10.3390/suschem6030019>
- Kamoun, C., & Pizzi, A. (2000a). Mechanism of hexamine as a non-aldehyde polycondensation hardener. Part 2: Recombination of intermediate reactive compounds. *Holzforschung Und Holzverwertung*, 52, 66–67.
- Kamoun, C., & Pizzi, A. (2000b). Mechanism of Hexamine as a non-aldehyde polycondensation resins hardener.—Part 1: Hexamine

- decomposition and reactive intermediates. *Holzforschung Und Holzverwertung*, 52, 16–19.
- Kariž, M. (2011). Vpliv termične modifikacije lesa na utrjevanje lepil in kakovost lepilnih slojev: Doktorska disertacija [Thesis, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta]. URL: <https://repozitorij.uni-lj.si/IzpisGradiva.php?id=126881> (30.3.2025)
- Lubis, M. A. R., Labib, A., Sudarmanto, Akbar, F., Nuryawan, A., Antov, P., Kristak, L., Papadopoulos, A. N., & Pizzi, A. (2022). Influence of Lignin Content and Pressing Time on Plywood Properties Bonded with Cold-Setting Adhesive Based on Poly (Vinyl Alcohol), Lignin, and Hexamine. *Polymers*, 14(10), 2111. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14102111>
- Marra, A. A. (1992). Technology of wood bonding: Principles in practice. Van Nostrand Reinhold.
- Navarrete, P., Mansouri, H. R., Pizzi, A., Tapin-Lingua, S., Benjelloun-Mlayah, B., Pasch, H., & Rigolet, S. (2010). Wood Panel Adhesives from Low Molecular Mass Lignin and Tannin without Synthetic Resins. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(8–10), 1597–1610. DOI: <https://doi.org/10.1163/016942410X500972>
- Pichelin, F., Kamoun, C., & Pizzi, A. (1999). Hexamine hardener behaviour: Effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, 57(5), 305–317. DOI: <https://doi.org/10.1007/s001070050349>
- Pizzi, A. (2006). Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: Opportunities and issues. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20(8), 829–846. DOI: <https://doi.org/10.1163/156856106777638635>
- Pizzi, A. (2014). Natural Adhesives, Binders, and Matrices for Wood and Fiber Composites: Chemistry and Technology. In *Research Developments in Wood Engineering and Technology* (pp. 131–181). IGI Global Scientific Publishing. DOI: <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-4554-7.ch004>
- Pizzi, A. (2023). The Chemistry of Bioadhesives. In *Biobased Adhesives* (pp. 85–117). John Wiley & Sons, Ltd. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781394175406.ch3>
- Pizzi, A., & Tekely, P. (1995). Mechanism of polyphenolic tannin resin hardening by hexamethylenetetramine: CP–MAS 13C-NMR. *Journal of Applied Polymer Science*, 56(12), 1645–1650. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1995.070561215>
- Saražin, J., Pizzi, A., Amirou, S., Schmiedl, D., & Šernek, M. (2021). Organosolv Lignin for Non-Isocyanate Based Polyurethanes (NIPU) as Wood Adhesive. *Journal of Renewable Materials*, 9(5), 881–907. DOI: <https://doi.org/10.32604/jrm.2021.015047>
- Saražin, J., Poljanšek, I., Pizzi, A., & Šernek, M. (2022). Curing Kinetics of Tannin and Lignin Biobased Adhesives Determined by DSC and ABES. *Journal of Renewable Materials*, 10(8), 2117–2131. DOI: <https://doi.org/10.32604/jrm.2022.019602>
- Saražin, J., Schmiedl, D., Pizzi, A., & Šernek, M. (2020). Bio-based adhesive mixtures of pine tannin and different types of lignins. *BioResources*, 15(4), 9401–9412. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.15.4.9401-9412>
- Sauget, A., Nicollin, A., & Pizzi, A. (2013). Fabrication and mechanical analysis of mimosa tannin and commercial flax fibers biocomposites. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27(20), 2204–2218. DOI: <https://doi.org/10.1080/01694243.2013.767151>
- Serženta, A. (2025). Proučevanje procesa utrjevanja lepila na osnovi lignina s sistemom za avtomatizirano vrednotenje zlepljenosti [Thesis, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta]. URL: <https://repozitorij.uni-lj.si/IzpisGradiva.php?id=173367>(30.3.2025)
- Sitar, M., Pondelak, A., Grbec, S., & Šernek, M. (2023). Strižna trdnost spojev z ribjim klejem lepljenega lesa ovrednotena z metodo ABES. *Les/Wood*, 72(2), 49–56. DOI: <https://doi.org/10.26614/les-wood.2023.v72n02a03>
- Stücker, A., Schütt, F., Saake, B., & Lehnen, R. (2016). Lignins from enzymatic hydrolysis and alkaline extraction of steam refined poplar wood: Utilization in lignin-phenol-formaldehyde resins. *Industrial Crops and Products*, 85, 300–308. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.062>
- Šernek, M., & Žigon, J. (2023). Curing and Adhesive Bond Strength Development in Naturally-Based Adhesives. In *Biobased Adhesives* (pp. 255–278). John Wiley & Sons, Ltd. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781394175406.ch7>
- Wang, D., Fu, F., & Lin, L. (2022). Molecular-level characterization of changes in the mechanical properties of wood in response to thermal treatment. *Cellulose*, 29(6), 3131–3142. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04471-3>
- Younesi-Kordkheili, H., & Pizzi, A. (2020). Some of Physical and Mechanical Properties of Particleboard Panels bonded with Phenol- Lignin- Glyoxal Resin. *The Journal of Adhesion*, 96(16), 1385–1395. DOI: <https://doi.org/10.1080/00218464.2019.1600405>
- Zhao, D., Li, Z., Zhang, Y., & Fu, P. (2025). The role of lignin in adhesives for lignin-based formaldehyde-based resins: A review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15(11), 16307–16341. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-024-06397-1>
- Zhang, Y., Hu, W., Zhang, Y., Zhou, Y., Zhu, N., & Han, S. (2025). Tannin-hexamethylenetetramine wood adhesives with high performance and environmentally friendly characteristics: Based on photocatalytic degradation of larch tannins. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 8(4), 333. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42114-025-01417-8>
- Žigon, J., Šeda, V., Čermák, P., & Šernek, M. (2022). Characterization of Curing and Bonding of Wood with Adhesive Mixtures of Liquefied Wood and Hexamethylenediamine. *Journal of Renewable Materials*, 11(2), 991–1001. DOI: <https://doi.org/10.32604/jrm.2022.023584>