

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Matej JOŠT

**VPLIV TEMPERATURE STISKANJA NA KINETIKO UTRJEVANJA
IN DINAMIKO GRADITVE TRDNOSTI
FENOL-FORMALDEHIDNEGA LEPILNEGA SPOJA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

**THE INFLUENCE OF PRESS TEMPERATURE ON THE CURING
KINETICS AND DYNAMICS OF STRENGTH DEVELOPMENT OF
THE PHENOL-FORMALDEHYDE ADHESIVE BOND**

DOCTORAL DISSERTATION

Ljubljana, 2009

Doktorska disertacija je zaključek doktorskega podiplomskega študija bioloških in biotehniških znanosti na znanstvenem področju lesarstva na Biotehniški fakulteti Univerze v Ljubljani.

Eksperimentalno delo je bilo opravljeno v:

- laboratorijih Katedre za žagarstvo in lesna tvoriva, Oddelek za lesarstvo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani,
- laboratoriju Katedre za polimerne materiale, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani.

Senat Biotehniške fakultete je na seji dne 15. 9. 2006 (po pooblastilu senata Univerze z dne 27. 6. 2006 ter sklepa Komisije za doktorski študij in Senata Oddelka za lesarstvo) odobril naslov doktorske disertacije in imenoval izr. prof. dr. Milana Šerneka za mentorja.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Jože RESNIK, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član: izr. prof. dr. Milan ŠERNEK, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član: izr. prof. dr. Matjaž KRAJNC, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Datum zagovora: 15.6.2009

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Matej JOŠT

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dd
DK UDK 630*824.832
KG fenol-formaldehidno lepilo/bukov furnir/utrjevanje/temperatura/graditev strižne trdnosti/DEA/DMA/DSC
AV JOŠT, Matej, univ. dipl. inž. les.
SA ŠERNEK, Milan (mentor)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, Cesta VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Podiplomski študij bioloških in biotehniških znanosti
LI 2009
IN VPLIV TEMPERATURE STISKANJA NA KINETIKO UTRJEVANJA IN DINAMIKO GRADITVE TRDNOSTI FENOL-FORMALDEHIDNEGA LEPILNEGA SPOJA
TD Doktorska disertacija
OP XII, 106 str., 15 pregl., 68 sl., 76 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Proučevali smo vpliv temperature stiskanja na utrjevanje fenol-formaldehidnega (FF) lepilnega spoja. Uporabili smo FF lepilo za lepljenje vezanega lesa in bukov furnir (*Fagus sylvatica* L.). Za proučevanje kinetike utrjevanja FF lepila smo uporabili diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), dinamično mehansko analizo (DMA) in dielektrično analizo (DEA). Dinamiko graditve strižne trdnosti (DGST) FF lepilnega spoja v lepljencu iz dveh trakov luščenega furnirja smo ugotavljali s prilagojeno metodo »Automated Bonding Evaluation System« (ABES). Z DSC smo ugotovili, da je glavna reakcij v FF lepilu, pri katerih se sprošča energija, potekala pri temperaturah med 135 °C in 160 °C. Rezultati DMA so odražali mehanski odziv lesa in tudi odziv utrjevanja FF lepila, glede na spremembo temperature. DEA in DGST smo izvedli v majhni vroči stiskalnici pri različnih temperaturah stiskanja (140 °C, 160 °C, 180 °C in 200 °C). Pri DEA smo z LCR metrom in ploščatim IDEX senzorjem, vstavljenim v lepilni spoj, merili električno prevodnost pri treh frekvencah elektromagnetnega polja. Stopnja utrjenosti FF lepila, ki smo jo izračunali iz prevodnosti, je bila odvisna od temperature in časa stiskanja. Z naraščajočo temperaturo stiskanja se je utrjevanje FF lepila začelo prej, hitrost utrjevanja se je povečevala, zaradi česar je bila hitreje dosežena določena stopnja utrjenosti. S statistično analizo rezultatov kinetike utrjevanja smo ugotovili, da Gompertzova funkcija najbolje empirično opiše stopnjo utrjenosti FF lepila v odvisnosti od časa stiskanja. Rezultati DGST so pokazali, da sta bila strižna trdnost in delež loma po lesu FF lepilnega spoja odvisna od temperature in časa stiskanja. Pri višji temperaturi stiskalnice se je strižna trdnost formirala hitreje, kar smo matematično opisali s tri-parametrsko logistično funkcijo. Soodvisnost med rezultati DGST in DEA lahko opišemo z eksponentno zvezo, kar pa je relevantno samo za proučevano FF lepilo in pogoje stiskanja.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dd
DC UDC 630*824.832
CX phenol-formaldehyde adhesive/beechn veneer/curing/temperature/shear strength development/DEA/DMA/DSC
AU JOŠT, Matej
AA ŠERNEK, Milan (supervisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, Cesta VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Postgraduate Study Program of Biological and Biotechnical Sciences
PY 2009
TI THE INFLUENCE OF PRESS TEMPERATURE ON THE CURING KINETICS AND DYNAMICS OF STRENGTH DEVELOPMENT OF THE PHENOL-FORMALDEHYDE ADHESIVE BOND
DT Doctoral Dissertation
NO XII, 106 p., 15 tab., 68 fig., 76 ref.
LA sl
AL sl/en
AB In the thesis the influence of press temperature on the curing of the phenol-formaldehyde (PF) adhesive bond has been investigated. A PF adhesive for plywood and beech veneer (*Fagus sylvatica* L.) were used. Differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA) and dielectric analysis (DEA) were applied in order to observe the cure kinetics of the PF adhesive. The dynamics of the bond strength development (DBSD) of the PF adhesive bond on a two-ply specimen of peeled veneer were observed on a modified Automated Bonding Evaluation System (ABES). The DSC results showed that the majority of the reaction, which revealed energy, occurred between 135 °C and 160 °C. The results of DMA at increasing temperatures were dependent upon the mechanical response of wood, and also upon the curing of the PF adhesive. DEA and DBSD were performed in a miniature hot-press at different press temperatures (140 °C, 160 °C, 180 °C and 200 °C). The DEA measurements were carried out using a fringe field IDEX sensor, embedded in the PF adhesive layer, and connected to a LCR Meter, at three different frequencies. It was found that the degree of cure, calculated from the conductivity data, depends on the pressing time and the temperature. When the temperature is increased the curing of the PF adhesive begins earlier, and the speed of curing increases, so that the desired degree of cure is achieved faster. By means of a statistical analysis of the cure kinetics results it was found that the Gompertz function is best able to define empirically the degree of cure vs. time. Results of DBSD showed that shear strength and wood failure of the PF adhesive bond depend on pressing time and temperature. At higher pressing temperatures the shear strength develops faster. This was mathematically described by means of a three-parameter logistic function. The relationship between DBSD and DEA can be described by a power equation, which is, however, only relevant for the observed PF adhesive and the pressing conditions used.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key Words Documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VIII
Kazalo slik	IX
1 UVOD	1
1.1 HIPOTEZE	1
1.2 CILJI.....	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 LEPILA ZA LES	3
2.1.1 Fenol-formaldehidno lepilo	3
2.1.1.1 Fenol-formaldehidno lepilo tipa novolak	4
2.1.1.2 Fenol-formaldehidno lepilo tipa resol	4
2.2 VPLIV RAZLIČNIH DEJAVNIKOV NA UTRJEVANJE LEPILA IN GRADITEV TRDNOSTI LEPILNEGA SPOJA	6
2.2.1 Vpliv sestave lepila na utrjevanje in graditev trdnosti	6
2.2.2 Vpliv lesa na utrjevanje in graditev trdnosti	8
2.2.3 Vpliv parametrov lepljenja na utrjevanje in graditev trdnosti	10
2.2.3.1 Vlažnost lesa.....	10
2.2.3.2 Nanos lepila	11
2.2.3.3 Vmesni čas.....	11
2.2.3.4 Temperatura in čas stiskanja	11
2.2.3.5 Tlak stiskanja.....	12
2.3 SPREMLJANJE UTRJEVANJA LEPIL	13
2.3.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija – DSC	14
2.3.2 Nihajna spektroskopija – FT-IR	15
2.3.3 Nuklearna magnetna resonanca – NMR	16
2.3.4 Termomehanska analiza – TMA	17
2.3.5 Dinamična mehanska analiza – DMA	18
2.3.6 Torzijska analiza – TBA	20
2.3.7 Dielektrična analiza – DEA	20
2.3.7.1 Dielektrične lastnosti	22
2.3.7.1.1 Vpliv strukture polimera na dielektrične lastnosti.....	23
2.3.7.1.2 Vpliv frekvence elektromagnetnega polja na dielektrične lastnosti.....	24
2.3.7.1.3 Vpliv temperature snovi na dielektrične lastnosti	26
2.3.7.1.4 Vpliv utrjevanja na dielektrične lastnosti	26
2.3.7.2 Dosedanje raziskave utrjevanja lepil z DEA	27
2.3.8 Spremljanje dinamike graditve trdnosti lepilnega spoja - DGST	28
2.3.8.1 Dosedanje raziskave z ABES in DGST.....	28
2.3.9 IPATES	28
2.3.10 Kinetika in modeliranje utrjevanja	29

2.3.11	Korelacija med rezultati spremljanja utrjevanja z različnimi metodami ...	30
3	MATERIAL IN METODE	32
3.1	MATERIAL	32
3.1.1	Priprava lesnih preskušancev	32
3.1.2	Fenol-formaldehidno lepilo	32
3.2	METODE	33
3.2.1	Proučevanje nekaterih lastnosti lesa	33
3.2.1.1	Ugotavljanje gostote in vlažnosti lesa	33
3.2.1.2	Ugotavljanje dielektričnih lastnosti lesa	34
3.2.2	Proučevanje nekaterih lastnosti lepila v tekočem stanju	36
3.2.2.1	Ugotavljanje gostote lepila	36
3.2.2.2	Ugotavljanje viskoznosti lepila	36
3.2.2.3	Ugotavljanje suhe snovi lepila	37
3.2.2.4	Ugotavljanje deleža nehlapnih komponent lepila pri sobni temperaturi	37
3.2.2.5	Ugotavljanje vrednosti pH lepila	37
3.2.2.6	Ugotavljanje dielektričnih lastnosti tekočega lepila	38
3.2.3	Proučevanje sistema les – tekoče lepilo	39
3.2.3.1	Ugotavljanje kontaktnega kota	39
3.2.4	Proučevanje utrjevanja lepila	41
3.2.4.1	Proučevanje utrjevanja FF lepila z DSC	41
3.2.4.2	Proučevanje utrjevanja FF lepila z DMA	41
3.2.4.3	Proučevanje utrjevanja FF lepila z dielektrično analizo na sistemu lepilo – les	43
3.2.4.3.1	Proučevanje vpliva deleža suhe snovi lepila na utrjevanje	47
3.2.4.4	Proučevanje graditve strižne trdnosti FF lepilnega spoja	48
3.2.4.4.1	Proučevanje vpliva suhe snovi lepila na graditev trdnosti	51
4	REZULTATI	52
4.1	NEKATERE LASTNOSTI LESA	52
4.1.1	Gostota in vlažnost lesa	52
4.1.2	Dielektrične lastnosti lesa	52
4.2	NEKATERE LASTNOSTI LEPILA V TEKOČEM STANJU	53
4.2.1	Gostota lepila	53
4.2.2	Viskoznost lepila	54
4.2.3	Suha snov lepila	54
4.2.4	Deleža nehlapnih komponent lepila pri sobni temperaturi	54
4.2.5	Vrednosti pH lepila	54
4.2.6	Dielektrične lastnosti lepila	54
4.3	PROUČEVANJE SISTEMA LES – TEKOČE LEPILO	57
4.3.1	Kontaktne kot	57
4.4	UTRJEVANJE FF LEPILA	58
4.4.1	DSC utrjevanja FF lepila	58
4.4.2	DMA utrjevanja FF lepila	60
4.4.3	Dielektrična analiza utrjevanja FF lepila	62
4.4.3.1	Porast temperature v lepilnem spoju med utrjevanjem FF lepila v stiskalnici	62
4.4.3.2	Spremembe dielektričnih lastnosti v lepilnem spoju med utrjevanjem	64
4.4.3.3	Vpliv vsebnosti suhe snovi lepila na utrjevanje FF lepila	70
4.4.4	Graditev trdnosti FF lepilnega spoja	71
4.4.4.1	Vpliv vsebnosti suhe snovi na graditev trdnosti FF lepilnega spoja	73

5	RAZPRAVA IN SKLEPI.....	75
5.1	LASTNOSTI LESA IN LEPILA	75
5.1.1	Dielektrične lastnosti lesa.....	75
5.1.2	Dielektrične lastnosti lepila.....	76
5.2	UTRJEVANJE FF LEPILA	78
5.2.1	Kemijski vidik utrjevanja FF lepila (DSC).....	78
5.2.2	Mehanski vidik utrjevanja FF lepila (DMA).....	79
5.2.3	Fizikalno-kemijski vidik utrjevanja FF lepila (DEA).....	80
5.2.3.1	Modeliranje funkcije utrjevanja FF lepila	84
5.2.4	Dinamika graditve strižne trdnosti in deleža loma po lesu.....	86
5.2.4.1	Modeliranje rasti trdnosti lepilnega spoja	89
5.2.5	Povezava med trdnostjo in stopnjo utrjenosti	92
5.3	SKLEPI.....	95
6	POVZETEK.....	98
7	SUMMARY.....	100
8	VIRI	102

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Dielektrična vrednost in izgubni faktor nekaterih snovi pri različnih pogojih.....	23
Preglednica 2: Lastnosti lepila (podatki proizvajalca lepila - Fenolit).....	32
Preglednica 3: Suha snov lepila v lepilnem spoju v odvisnosti od odprtega vmesnega časa	48
Preglednica 4: Časi stiskanja, po katerih so bile izvedene meritve strižne trdnosti pri različnih temperaturah; X predstavlja vsaj 10 meritev	50
Preglednica 5: Dielektrična vrednost in izgubni faktor bukovega luščenega furnirja v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja pri sobni temperaturi; povprečne vrednosti ($n = 16$)	53
Preglednica 6: Dielektrična vrednost FF lepila v odvisnosti od temperature lepila in frekvence elektromagnetnega polja; povprečne vrednosti ($n = 12$; razen pri $90\text{ }^{\circ}\text{C} - n = 3$)	55
Preglednica 7: Izgubni faktor FF lepila v odvisnosti od temperature lepila in frekvence elektromagnetnega polja; povprečne vrednosti ($n = 12$; razen pri $90\text{ }^{\circ}\text{C} - n = 3$)	56
Preglednica 8: Temperatura endotermnega prehoda (T_{en}), eksotermna vrhova (prvi - T_{ek1} in drugi - T_{ek2}) in sprememba entalpije (ΔH_0) pri različnih hitrostih segrevanja.....	58
Preglednica 9: Nastavljena (T_s) in dejanska (T_f) temperatura plošč stiskalnice	63
Preglednica 10: Značilne točke in elastični modul (minimalna in maksimalna vrednost) za različni sestavi DMA preskušancev	80
Preglednica 11: Čas in temperatura želiranja FF lepila (najintenzivnejše padanje prevodnosti) pri temperaturi plošč stiskalnice $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja	84
Preglednica 12: Parametra za izračun stopnje utrjenosti FF lepila z enačbo (43) v odvisnosti od temperature stiskalnice za meritve pri 1 MHz; κ (koeficient naklona krivulje), γ (čas ob maksimalnem prirastku) in w_M (maksimalen prirastek)	85
Preglednica 13: Parametri za izračun strižne trdnosti in deleža loma po lesu FF lepilnega spoja z enačbo (45) v odvisnosti od temperature stiskalnice; β (zgornja asimptota), κ (koeficient naklona krivulje), γ (čas ob maksimalnem porastu), w_M (maksimalen porast).....	90
Preglednica 14: Parametri enačbe (48) za določitev strižne trdnosti na podlagi stopnje utrjenosti (pri 1 MHz).....	93
Preglednica 15: Parametri enačbe (49) za določitev deleža loma po lesu na podlagi stopnje utrjenosti (pri frekvenci 1 MHz)	94

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Reakcija med fenolom in formaldehidom ter nastanek utrjenega FF lepila.....	5
Slika 2: Stopnja utrjenosti FF lepila v odvisnosti od vrste uporabljenega katalizatorja: ○ – FF s HCONH ₂ , □ – FF s Na ₂ CO ₃ in Δ - čista FF smola	8
Slika 3: Strižna trdnost FF lepilnega spoja v odvisnosti od časa utrjevanja pri različnih temperaturah lepljenja	12
Slika 4: Shematski prikaz prehodnih stanj pri izotermnem utrjevanju duromernih lepil (TTT diagram).....	13
Slika 5: Tipična DSC krivulja polimera v odvisnosti od temperature.....	15
Slika 6: FT-IR spekter pri različnih časih polimerizacije FF smole.....	16
Slika 7: C-NMR spekter preskušanca, lepljenega s FF lepilom po 10 minutnem utrjevanju pri različnih temperaturah	17
Slika 8: Spreminjanje elastičnega (Youngovega) modula v odvisnosti od temperature med utrjevanjem mešanice fenol-melamin-urea-formaldehidnega (PMUF) in izocianatnega (pMDI) lepila s termomehansko analizo (TMA) za različna razmerja med PMUF (M) in pMDI (P)	18
Slika 9: Princip dinamične mehanske analize – DMA; sila in deformacija pri frekvenci vzburjanja 1 Hz.....	19
Slika 10: Princip DEA merjenja: amplituda in fazni zamik (δ) med implicirano napetostjo in induciranim tokom.....	20
Slika 11: Tipična sprememba prevodnosti v odvisnosti od časa utrjevanja	21
Slika 12: Prikaz verig z različno orientacijo dipolne komponente: vzporedna z verigo (tip A), pravokotna na verigo (tip B) in dipoli na gibljivih stranskih verigah (tip C).....	24
Slika 13: Gibljivost v polimernih sistemih glede na različne velikostne razrede.....	24
Slika 14: Spreminjanje dielektrične vrednosti in izgubnega faktorja v odvisnosti od frekvence pri izotermnih pogojih	25
Slika 15: Dielektrična vrednost (levo) in izgubni faktor (desno) PVA lepila v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja pri različnih temperaturah.....	26
Slika 16: Spreminjanje dielektrične vrednosti med izotermnim utrjevanjem v odvisnosti od časa utrjevanja pri različnih frekvencah elektromagnetnega polja	27
Slika 17: Princip metode IPATES; segrevanje in stiskanje (a), ugotavljanje razslojne trdnosti (b)	29
Slika 18: Kemijsko in mehansko utrjevanje fenol-urea-formaldehidno-taninskega lepila v odvisnosti časa utrjevanja pri temperaturi 140 °C.....	31
Slika 19: Sonda za merjenje dielektričnih lastnosti trdnih snovi (Agilent 16451B Dielectric Test Fixture).....	34
Slika 20: Princip merjenja dielektričnih lastnosti trdnih snovi po nekontaktni metodi: prazna sonda (levo) in sonda s preskušancem (desno); premična elektroda (1), varovalna elektroda (2), diskast preskušanec iz lesa (3) in fiksna elektroda (4).....	35

Slika 21:	Sonda za merjenje dielektričnih lastnosti tekočin (Agilent 16452A Liquid Test Fixture)	38
Slika 22:	Merjenje dielektričnih lastnosti lepila v vodni kopeli pri povišani temperaturi (50 °C - 90 °C)	39
Slika 23:	Parametri za izračun kontaktnega kota	40
Slika 24:	Naprava za izvedbo meritev DSC (Mettler Toledo DSC 821e)	41
Slika 25:	Naprava za izvedbo meritev DMA (Mettler Toledo DMA/STDA 861e) (levo) in enojno konzolno vpetje (desno)	43
Slika 26:	Preskušanelec za DMA meritve: pred meritvijo (zgoraj) in po meritvi (spodaj)	43
Slika 27:	Agilent 4285A LCR Meter pripravljen za spremljanje utrjevanja z DEA (levo) in ploščati IDEX senzor (desno)	44
Slika 28:	Programski vmesnik za spremljanje utrjevanja lepila	45
Slika 29:	Shematski prikaz časovnega poteka enega cikla meritve DEA pri treh frekvencah	46
Slika 30:	Priprava preskušanca za spremljanje utrjevanja z DEA pred sestavo: preskušanelec z nanesenim lepilom (levo) ter preskušanelec z IDEX senzorjem in termočlenom (desno)	47
Slika 31:	Shematski prikaz izvedbe meritve z metodo DGST: stiskanje preskušanca – čas utrjevanja (a) in ugotovitev strižne trdnosti lepilnega spoja (b)	49
Slika 32:	Preskušanelec za ugotavljanje graditve strižne trdnosti lepilnega spoja pred preskusom; daljši kos furnirja z nanesenim lepilom ter dodatkom za lažjo nastavitve ustreznega tlaka stiskanja (desno) in krajši kos furnirja (levo)	50
Slika 33:	Dielektrična vrednost FF lepila v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja pri različnih temperaturah lepila; povprečne vrednosti ($n = 12$; razen pri 90 °C – $n = 3$)	57
Slika 34:	Spremembe kontaktnega kota FF lepila na bukovem luščnem furnirju (predhodno brušen) v odvisnosti od časa; povprečne vrednosti ($n = 6$)	58
Slika 35:	DSC krivulje FF lepila pri različnih hitrostih segrevanja v odvisnosti od časa	59
Slika 36:	DSC – »Model-free Kinetics« (simulacija izotermnih pogojev)	60
Slika 37:	DMA krivulji elastičnega modula (E') pri "utrjevanju" FF lepila med dvema absolutno suhima furnirjema in dvema vlažnima furnirjema	61
Slika 38:	DMA krivulji izgubnega faktorja ($\tan \delta_M$) pri "utrjevanju" FF lepila med dvema absolutno suhima furnirjema in dvema vlažnima furnirjema	61
Slika 39:	Rast temperature v lepilnem spoju v odvisnosti od časa stiskanja; meritve in vrednosti, izračunane iz modela (enačba (36))	63
Slika 40:	Sprememba kapacitivnosti med utrjevanjem FF lepila v vroči stiskalnici pri različnih temperaturah stiskanja, izmerjena pri frekvenci elektromagnetnega polja 0,1 MHz	64
Slika 41:	Sprememba izgubnega faktorja med utrjevanjem FF lepila v vroči stiskalnici pri različnih temperaturah, izmerjena pri frekvenci elektromagnetnega polja 0,1 MHz	65
Slika 42:	Sprememba prevodnosti med utrjevanjem FF lepila v vroči stiskalnici pri različnih temperaturah, izmerjena pri frekvenci elektromagnetnega polja 0,1 MHz	66

Slika 43:	Sprememba prevodnosti med utrjevanjem FF lepila v vroči stiskalnici pri različnih temperaturah, izmerjena pri frekvenci elektromagnetnega polja 1 MHz.....	66
Slika 44:	Sprememba prevodnosti med utrjevanjem FF lepila v vroči stiskalnici pri različnih temperaturah, izmerjena pri frekvenci elektromagnetnega polja 10 MHz.....	67
Slika 45:	Sprememba prevodnosti med utrjevanjem FF lepila pri 160 °C, izmerjena pri različnih frekvencah.....	68
Slika 46:	Stopnja utrjenosti FF lepila, izračunana iz prevodnosti, izmerjena pri frekvenci 0,1 MHz, pri različnih temperaturah stiskalnice.....	69
Slika 47:	Stopnja utrjenosti FF lepila, izračunana iz prevodnosti, izmerjena pri temperaturi stiskalnice 160 °C, pri različnih frekvencah elektromagnetnega polja.....	69
Slika 48:	Sprememba prevodnosti med utrjevanjem FF lepila pri 160 °C pri različnih vsebnostih suhe snovi lepila, izmerjena pri frekvenci 0,1 MHz.....	70
Slika 49:	Stopnja utrjenosti FF lepila pri 160 °C, izračunana iz prevodnosti, izmerjene pri frekvenci 0,1 MHz, pri različnih vsebnostih suhe snovi lepila....	71
Slika 50:	Graditev strižne trdnosti in deleža loma po lesu FF lepilnega spoja pri temperaturi stiskalnice 160 °C v odvisnosti od časa stiskanja; meritve in povprečne vrednosti ($n = 10$).....	72
Slika 51:	Graditev trdnosti FF lepilnega spoja v odvisnosti od časa stiskanja pri različnih temperaturah stiskalnice; povprečne vrednosti ($n = 10$).....	72
Slika 52:	Delež loma po lesu FF lepilnega spoja v odvisnosti od časa stiskanja pri različnih temperaturah stiskalnice; povprečne vrednosti ($n = 10$).....	73
Slika 53:	Graditev trdnosti in deleža loma po lesu FF lepilnega spoja pri lepilu, pripravljenem v proizvodnji (46,2 %), in pri lepilu z višjo vsebnostjo suhe snovi (88,2 %); povprečne vrednosti ($n = 5$).....	74
Slika 54:	Dielektrična vrednost in izgubni faktor bukovega luščenega furnirja v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja pri sobni temperaturi; povprečne vrednosti ($n = 16$).....	76
Slika 55:	Dielektrična vrednost tekočega FF lepila v odvisnosti od temperature lepila in frekvence elektromagnetnega polja; povprečne vrednosti ($n = 12$).....	77
Slika 56:	Izgubni faktor tekočega FF lepila v odvisnosti od temperature lepila in frekvence elektromagnetnega polja; povprečne vrednosti ($n = 12$).....	78
Slika 57:	Spremembe v kapacitivnosti med utrjevanjem FF lepila v vroči stiskalnici pri temperaturi stiskanja 160 °C, izmerjene pri frekvenci elektromagnetnega polja 0,1 MHz; tri značilna območja.....	81
Slika 58:	Spreminjanje izgubnega faktorja FF lepila v odvisnosti od temperature v lepilnem spoju pri različnih temperaturah stiskanja, izmerjenega pri frekvenci elektromagnetnega polja 0,1 MHz.....	82
Slika 59:	Spreminjanje prevodnosti FF lepila v odvisnosti od temperature v lepilnem spoju pri različnih temperaturah stiskanja, izmerjene pri frekvenci elektromagnetnega polja 0,1 MHz.....	83
Slika 60:	Stopnja utrjenosti FF lepila, določena z DEA eksperimentom pri frekvenci 1 MHz, in izračunane vrednosti po modelu (enačba (43)).....	86

Slika 61:	Strižna trdnost, delež loma po lesu in porast temperature v FF lepilnem spoju pri temperaturi stiskanja 160 °C v odvisnosti od časa stiskanja; tri značilna območja	87
Slika 62:	Graditev trdnosti v odvisnosti od temperature v FF lepilnem spoju za različne temperature stiskanja	88
Slika 63:	Delež loma po lesu v odvisnosti od temperature v FF lepilnem spoju za različne temperature stiskanja	88
Slika 64:	Graditev trdnosti FF lepilnega spoja pri različnih temperaturah stiskalnice; model (enačba (45)) in meritve	91
Slika 65:	Naraščanje deleža loma po lesu FF lepilnega spoja pri različnih temperaturah stiskalnice; model (enačba (46)) in meritve	91
Slika 66:	Strižna trdnost FF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje utrjenosti, določena z DEA analizo, pri različnih frekvencah in temperaturi stiskalnice 160 °C; povprečja meritev strižne trdnosti	92
Slika 67:	Strižna trdnost FF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje utrjenosti, določena z DEA analizo, pri frekvenci 1 MHz; povprečja meritev strižne trdnosti in model po enačbi (48).....	94
Slika 68:	Delež loma po lesu FF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje utrjenosti, določena z DEA analizo, pri frekvenci 1 MHz, povprečja meritev deleža loma po lesu in model po enačbi (49).....	95

1 UVOD

Utrjevanje lepila je ključna faza v procesu lepljenja lesa. Za zagotovitev ustrezne trdnosti lepilnih spojev mora biti ta faza dobro kontrolirana in vodena. V procesu lepljenja se uporabljajo različna lepila, ki so prilagojena različnim načinom uporabe. Tako nekatera lepila lahko utrjujejo že pri sobni temperaturi, vendar so časi utrjevanja takih lepil razmeroma dolgi, stopnja utrjenosti pa je navadno manjša. Večina polikondenzacijskih in poliadicijskih lepil utrjuje pri povišani temperaturi, ki pogosto presega 100 °C. Zaradi povišane temperature je hitrost reakcije utrjevanja lepila višja, zato je čas utrjevanja bistveno krajši, trdnost utrjenih lepilnih spojev pa visoka. Vendar pa se lahko pri daljši izpostavitvi visoki temperaturi v lepljencu pojavijo kemične spremembe, ki se lahko odražajo v delni degradaciji lesa in lepilnega spoja, kar je značilno predvsem za urea-formaldehidna (UF) lepila (Šernek, 2004).

Zaradi dovajanja toplotne energije je faza vročega lepljenja dokaj draga, prav tako pa ta faza v proizvodnji pogosto predstavlja ozko grlo zaradi nizke kapacitete. V proizvodnji skušajo kapaciteto povečati s krajšanjem časa utrjevanja lepila v stiskalnici bodisi z zamenjavo lepila s takim, ki hitreje utrjuje, ali s poviševanjem temperature stiskalnice. Vendar je pri višji temperaturi stiskalnice strošek za energijo višji, hkrati pa so večje tudi izgube toplote. Tako v proizvodnji vedno iščejo kompromis med potrebno kapaciteto, stroški proizvodnje in kvaliteto lepljenega proizvoda. Čas stiskanja v proizvodnji običajno določajo na osnovi izkušenj ali s pomočjo empiričnih enačb. Tako določen čas je lahko optimalen, predolg ali prekratek (Šernek, 2004).

Za kakovosten lepilni spoj, ki bo v praksi prenašal predvidene obremenitve, je zelo pomembna zadostna trdnost lepilnega spoja. Prav zato je pomembno poznavanje graditve trdnosti lepilnega spoja in hitrosti utrjevanja lepila. Za ugotavljanje optimalnega časa stiskanja v proizvodnji bi bilo potrebno razviti oz. prilagoditi metode, ki bi omogočale kontinuirano spremljanje utrjevanja lepila tudi v proizvodnem procesu lepljenja. S tem bi lahko za vsako lepljenje posebej določili optimalen čas stiskanja.

1.1 HIPOTEZE

Z dielektrično analizo (DEA) lahko spremljamo fizikalno-kemijski proces utrjevanja fenol-formaldehidnega (FF) lepila. Pri DEA merimo spremembe dielektričnih lastnosti (prevodnost, kapacitivnost, izgubni faktor) v lepilnem spoju. Iz izmerjenih vrednosti lahko izračunamo indeks utrjenosti in izrišemo krivuljo, ki odraža dinamiko utrjevanja lepila. Predvidevamo, da do sprememb dielektričnih lastnosti v lepilnem spoju pride zaradi povezovanja polimernih molekul v daljše makromolekule in nadalje v zamreženo strukturo. Molekule lepila imajo pred utrjevanjem majhno molekulsko maso, velik delež prostih skupin in precej molekul vode, tako da je tudi delež dipolnih molekul velik. Dipoli se lahko premikajo ali rotirajo v električnem polju, kar se odraža v visoki prevodnosti. V začetku procesa utrjevanja se molekule lepila najprej delno povezujejo, s tem pa se zmanjšuje delež prostih skupin in tudi delež dipolov. V zadnji fazi utrjevanja se delno

povezane molekule popolnoma povežejo med seboj v tridimenzionalno mrežo. Prav tako predvidevamo, da je sprememba dielektričnih lastnosti v lepilnem spoju v začetni fazi povezana tudi s segrevanjem lepila in lesa, zaradi česar se zmanjša viskoznost lepila, prevodnost pa se poveča. V nadaljevanju utrjevanja, poleg že omenjenega povezovanja polimernih molekul, iz lepilnega spoja izhaja tudi voda, zaradi česar se prevodnost še dodatno zmanjšuje.

S spremljanjem dinamike graditve strižne trdnosti (DGST) lepilnega spoja lahko proučujemo mehanski vidik utrjevanja. Predvidevamo, da se trdnost pri višjih temperaturah formira hitreje kot pri nižjih, ob tem pa mora biti za zadostno utrjevanje običajnih FF lepil temperatura vsaj nad 100 °C. Na drugi strani pa maksimalna dosežena trdnost ni bistveno odvisna od višine temperature, s tem da je čas utrjevanja pri višjih temperaturah bistveno krajši. Predpostavljamo, da se začetek mehanskega utrjevanja (določeno z DGST) začne kasneje kot fizikalno-kemijsko utrjevanje, ugotovljeno z dielektrično analizo (Jošt in Šernek, 2009). Do teh razlik pride zaradi tega, ker delno utrjene molekule v začetni fazi še ne prispevajo bistveno k trdnosti lepilnega spoja. Poleg tega predvidevamo, da je dinamika graditve trdnosti lepilnega spoja v začetni fazi povezana s spremembo viskoznosti lepila.

Prav tako predvidevamo, da je možno spremljati mehanski vidik utrjevanja FF lepila z dinamično mehansko analizo (DMA), kemijski vidik pa z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Pomanjkljivost obeh metod je v tem, da ju ni mogoče izvesti na večjih preskušancih, meritve pa potekajo pri drugačnih pogojih kot pri običajnem lepljenju v stiskalnici. Predvidevamo, da je kljub posameznim omejitvam mogoče poiskati nekatere povezave med rezultati spremljanja utrjevanja z različnimi metodami. Empirična enačba, ki bi opisovala soodvisnost med rezultati DGST in DEA, bi omogočila učinkovitejšo spremljanje in kontrolo procesa vročega lepljenja v industriji na osnovi merjenja sprememb dielektričnih lastnosti v lepilnem spoju.

1.2 CILJI

Podrobneje bomo pojasnili utrjevanje FF lepila v lepilnem spoju. Proces utrjevanja FF lepila pri lepljenju lesa bomo z uporabo več metod (DSC, DEA, DMA in DGST) pojasnili s fizikalnega, kemijskega in mehanskega vidika ter ugotovili soodvisnosti med rezultati meritev z različnimi metodami. Pričakujemo, da bomo lahko pojasnili neraziskan fenomen, ki povzroči časovni zamik med rezultati utrjevanja, dobljenimi z DEA in DGST metodo. Prav tako pričakujemo, da bomo na podlagi korelacij lahko za ugotavljanje zadostne utrjenosti FF lepila pri industrijskem postopku v bodoče uporabili zgolj DEA in na osnovi teh meritev posredno predpostavili trdnost lepilnega spoja. V nadaljevanju bi lahko nato razvili model, s pomočjo katerega bi za izbrano lepilo in dane pogoje ugotovili optimalen čas stiskanja. Izpeljani model hitrosti utrjevanja bo imel praktičen pomen za uporabo v proizvodnji lepljenega lesa. Z uporabo takega modela bi namreč lahko optimizirali fazo lepljenja s FF lepili.

2 PREGLED OBJAV

Utrjevanje lepila je proces, pri katerem se tekoče lepilo spremeni v trdno obliko. Proces utrjevanja je kompleksen, nanj pa vpliva veliko dejavnikov. Marra (1992) vplivne dejavnike deli v šest skupin: dejavniki sestave lepila, dejavniki lastnosti lesa, dejavniki priprave lesa, dejavniki aplikacije lepila, dejavniki geometrije lesa in dejavniki uporabe lepljenega izdelka. V vsako skupino dejavnikov je nadalje vključenih več spremenljivk (več kot 120), ki skupaj tvorijo tako imenovano enačbo lastnosti lepljenega izdelka.

2.1 LEPILA ZA LES

Poznamo naravna in sintetična lepila za lepljenje lesa. Naravna lepila so po izvoru starejša, vendar je njihova uporaba majhna, ker imajo nekatere pomanjkljivosti. Tako dandanes v lesni industriji uporabljajo skoraj izključno sintetična lepila. Utrjevanje lepil lahko poteka fizikalno in/ali kemijsko. Pri fizikalnem utrjevanju prihaja do izhajanja topil (polivinilacetatna lepila – PVA) ali pa hlajenja taline (talilna lepila). Pri kemijskem utrjevanju pa potekajo različne kemijske reakcije, ki vodijo k zamreženemu trdemu polimeru: polimerizacija (PVA), polikondenzacija (urea-formaldehidna – UF, melamin-formaldehidna lepila – MF, fenol-formaldehidna lepila – FF, resorcinol-formaldehidna lepila – RF), poliadicija (epoksidna in izocianatna lepila). Kemijska reakcija je navadno pospešena s segrevanjem in/ali dodatkom katalizatorja. V procesu kemijskega utrjevanja prihaja do povečanja molekulske mase in zaradi tega se poveča viskoznost lepila. V nadaljevanju reakcije pride do želiranja lepila, kasneje pa struktura postaja vse bolj zamrežena in prepredena, vse dokler lepilo ne doseže končne trdne oblike.

2.1.1 Fenol-formaldehidno lepilo

Fenol-formaldehidna (FF) lepila spadajo med kemijsko utrjujoča polikondenzacijska lepila. FF smole nastanejo z reakcijo fenola ali njegovih derivatov z aldehidi in ketoni. Pri sintezi prihaja do hkratnega poteka več reakcij, na kar v veliki meri vplivajo pogoji reakcije in vrsta fenola.

Pogoji sinteze in vrsta fenola dajeta končni smoli specifične lastnosti. Poznamo dve osnovni obliki fenolnih smol: novolak in resol. Katera oblika bo nastala pa je odvisno od molarne razmerja med fenolom in formaldehidom ter od vrednosti pH katalizatorja (Marra, 1992).

2.1.1.1 Fenol-formaldehidno lepilo tipa novolak

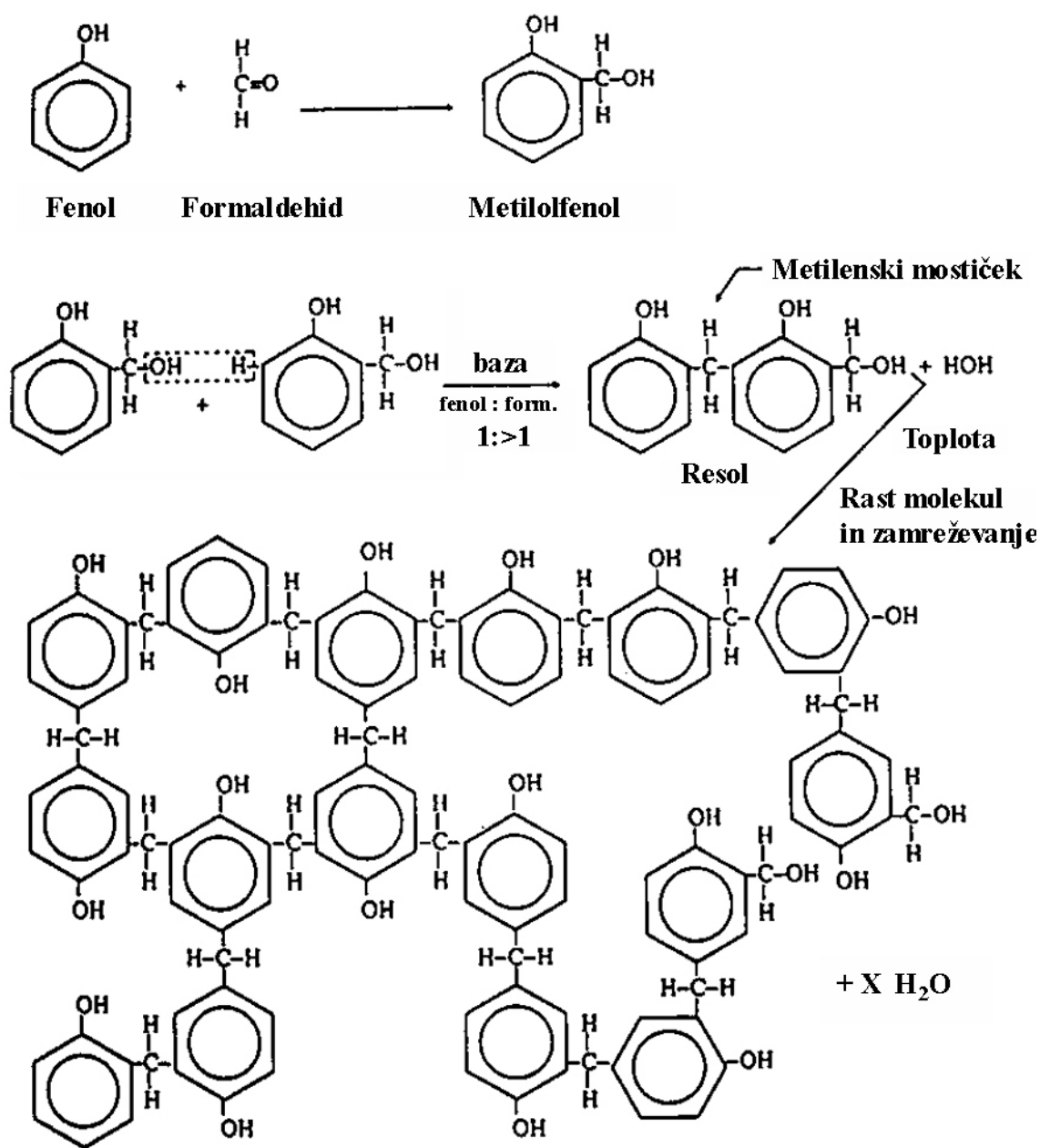
Sinteza smole tipa novolak poteka ob prisotnosti kislega katalizatorja s pribitkom fenola. Molekule novolaka so linearne in nimajo reaktivnih metilolnih skupin, zato ob segrevanju brez dodatka katalizatorja niso sposobne reagirati z drugimi novolak molekulami in tako tvoriti utrjene strukture. Za dokončno utrjevanje se tem smolam dodaja formaldehid. Prednost teh lepil je dolg čas skladiščenja (Marra, 1992).

2.1.1.2 Fenol-formaldehidno lepilo tipa resol

Za izdelavo fenolne smole tipa resol je pri reakciji formaldehid v pribitku, uporablja pa se bazičen katalizator (npr. natrijev hidroksid). Molekule resola vsebujejo reaktivne metilolne skupine in zato lahko pri povišani temperaturi utrjujejo že brez dodatka katalizatorja. Največja pomanjkljivost teh lepil je omejen čas skladiščenja, saj v proizvodnji lepila zaustavljena reakcija počasi poteka tudi pri sobnih pogojih. Skoraj vsa FF lepila, ki se uporabljajo v lesni industriji, so tipa resol (Pizzi, 1983). FF lepila so lahko v tekoči in praškasti obliki ter tudi kot filmi.

Reakcija med fenolom in formaldehidom, nastanek resol FF smole in zamrežena struktura polimera so prikazani na sliki 1. Fenol v prvi fazi ob prisotnosti baze kondenzira s formaldehidom in tvori metilolfenol (fenolni alkohol), nato pa še dimetilolalkohol. Druga faza vključuje reakcijo metilolnih skupin z razpoložljivimi fenoli ali metilolfenoli, zaradi česar nastanejo linearni polimeri, ki v zadnji fazi tvorijo utrjene, močno razvejane strukture. Mnogi, ki so raziskovali reakcijo med fenolom in formaldehidom, so prišli do zaključka, da je reakcija, ki poteka s kislim katalizatorjem, bi-molekularna. Pri bazičnem katalizatorju pa so reakcije bodisi mono-molekularne ali bi-molekularne (Pizzi, 1983).

Popolnoma utrjeni spoji FF lepil so trdi in krhki, obarvani (temno rdeče, rjavo), odporni proti vodi in vlagi ter zelo trajni. Ker FF lepila vsebujejo kar precej vode (suha snov lepil je med 40 % in 50 %) in je voda hkrati tudi stranski produkt polikondenzacije (slika 1), mora iz lepila med utrjevanjem iziti veliko vode, zaradi česar se lepilo med utrjevanjem krči. Kot posledica močnega krčenja in visoke krhkosti utrjenega lepila lahko včasih pride do pokanja lepilnega spoja.



Slika 1: Reakcija med fenolom in formaldehidom ter nastanek utrjenega FF lepila (Marra, 1992)

Figure 1: Reaction between phenol and formaldehyde for the hardening of PF adhesive (Marra, 1992)

FF lepilo se pri običajnih pogojih lepljenja kemijsko ne veže z lesom (Pizzi, 1994; He in Riedl, 2004), vendar pa so nekatere raziskave pri ekstremnih eksperimentalnih pogojih nakazale na obstoj kovalentnih vezi med lesom in FF lepilom (Mizumachi, 1975). He in Riedl (2004) navajata, da se ob prisotnosti lesa aktivacijska energija utrjevanja FF lepila zmanjša; tako ima les nekakšno vlogo pospeševalca reakcije. Dobra vez med lesom in utrjenim FF lepilom je v glavnem posledica sekundarnih interakcij in mehanskega sidranja lepila v les (Pizzi, 1994).

2.2 VPLIV RAZLIČNIH DEJAVNIKOV NA UTRJEVANJE LEPILA IN GRADITEV TRDNOSTI LEPILNEGA SPOJA

Na utrjevanje lepila in posledično graditev trdnosti lepilnega spoja vpliva več dejavnikov (Marra, 1992): lepilo (vrsta, način utrjevanja, vsebnost suhe snovi, viskoznost, vrednost pH, katalizatorji, dodatki lepila, količina nanosa), les (vrsta lesa, gostota, smer lesnih vlaken, vlažnost, vrednost pH lesa, priprava površine, jedrovina/beljava, starost lesa, rani/kasni les) in pogoji utrjevanja (temperatura, čas in tlak stiskanja, debelina lesa, vmesni čas).

2.2.1 Vpliv sestave lepila na utrjevanje in graditev trdnosti

Lepila lahko utrjujejo pri različnih temperaturah: do 35 °C (hladno lepljenje), od 35 °C do 90 °C (toplo lepljenje) ali nad 90 °C (vroče lepljenje). FF lepila navadno utrjujejo pri vročem lepljenju, če pa jim dodamo zelo agresivne katalizatorje, pa lahko utrjujejo tudi pri sobni temperaturi.

Na utrjevanje fenolnih lepil vpliva mnogo dejavnikov, glavni pa so: sestava lepila (razmerje med fenolom in formaldehidom, stopnja polikondenzacije lepila pred utrjevanjem, število reaktivnih skupin, katalizatorji, polnila, delež hlapnih komponent), vrednost pH lepila, količina lepila in reološke lastnosti. Reološke lastnosti lepila, ki vplivajo na formiranje spoja, so: lastnosti tekočine (viskoznost, sposobnost adhezije), mehanizem utrjevanja, hitrost utrjevanja, stopnja utrjenosti in popolnost utrjevanja (Marra, 1992).

Pri smoli tipa resol se z večanjem molarne razmerja med formaldehidom in fenolom (F/P) hitrost utrjevanja povečuje (Tohmura in sod., 1992). Kljub temu, da reakcija pri večjem deležu formaldehida poteka hitreje, je potrebno biti pri dodajanju formaldehida previden in ga dodati le v majhnem pribitku; toliko, kot ga je potrebno za utrjevanje, ker se sicer pojavi problem emisij prostega formaldehida. Z večanjem stopnje polikondenzacije smole (večanje povprečne molekulske mase) se časi za utrjevanje krajšajo (Christiansen in sod., 1993), na drugi strani pa se povečuje viskoznost takega lepila (Haupt in Sellers, 1994). Smole z več reaktivnimi skupinami zamrežujejo hitreje zaradi večje gostote reaktivnih skupin v smoli, kar poveča možnost poteka reakcije.

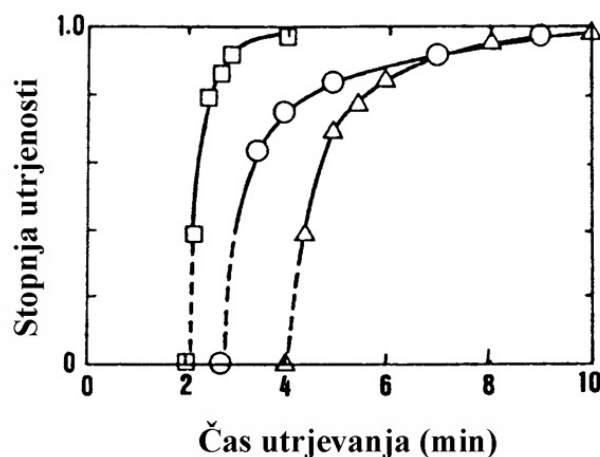
Viskoznost je pomembna lastnost lepila, ki vpliva na nanos lepila. Ima velik vpliv na omočitev površine in ustrezno penetracijo lepila. Premalo viskozno lepilo prehitro penetrira v les in tako na površini lepljenca ostane zelo malo lepila (Jošt in Šernek, 2009). Na drugi strani pa preveč viskozno lepilo ni dovolj mobilno in zato slabo penetrira v les ter slabo omaka površino (Haupt in Sellers, 1994). Ker je pri FF lepilih za trden lepilni spoj mehanska adhezija (sidranje) in fizikalna adhezija (privlačnost med molekulami) pomembnejša kot kemijska adhezija med lepilom in lesom, sta ustrezna penetracija in omočitev zelo pomembni. Z naraščanjem temperature se viskoznost lepilu zmanjšuje, medtem ko se viskoznost zaradi utrjevanja izrazito povečuje (Lodeiro in Mulligan, 2005).

Polnila FF lepilom navadno dodajajo zaradi uravnavanja viskoznosti, penetracije in gostote, ob tem pa vplivajo tudi na trajnost spoja in zmanjšanje cene lepila. Poleg tega delno vplivajo tudi na hitrost utrjevanja. Jošt in Šernek (2009) navajata, da je fizikalno-kemijsko utrjevanje (proučevano z DEA) lepila z dodatkom moke počasnejše kot utrjevanje lepila brez dodatka. To pripisujeta moki, ki se vrine med molekule lepila in s tem poveča razdaljo med molekulami lepila. Na drugi strani pa je graditev strižne trdnosti lepilnega spoja lepil z dodatki in brez njih podobna (Jošt in Šernek, 2009; Waage in sod., 1991).

Večina FF lepil za lepljenje lesa je bazičnih in imajo vrednost pH med 9 in 12. Za uravnavanje bazičnosti se uporablja natrijev hidroksid, ki pa je poleg tega še stabilizator in katalizator. Smole nižjih vrednosti pH vsebujejo manjše molekule, ki zaradi tega utrjujejo daljši čas. Na drugi strani pa višja vrednost pH lepila pri formiranju lepilnega spoja deluje pozitivno. Taka lepila so sposobna topiti določene nečistoče (kontaminante) na površini lesa, ki se potem vgradijo v lepilni film. Zaradi tega se kohezijska trdnost utrjenega filma zniža, vendar pa lepilo zaradi "očiščene" površine bistveno bolje omoči površino lepljenca. Druga posledica bazičnosti je nabrekanje lesa in s tem odpiranje strukture celične stene, kar pa lepilu omogoči boljšo penetracijo v les (Marra, 1992).

S povečevanjem deleža hlapnih komponent se pri enaki količini nanosa lepila zmanjšuje količina zamrežene smole v lepilnem spoju. Manjša količina smole v spoju pa lahko privede do slabše trdnosti lepilnega spoja. Navadno so časi za utrjevanje lepil z višjim deležem hlapnih komponent daljši, saj mora iz spoja iziti več hlapnih snovi. Poleg tega se z večanjem deleža hlapnih komponent zmanjšuje tudi viskoznost lepila. Količina nanosenega lepila na hitrost reakcije utrjevanja bistveno ne vpliva, ima pa vpliv na trdnost utrjenega lepilnega spoja, saj premalo lepila ne more zagotoviti zadostne trdnosti.

Na hitrost želiranja FF lepila vpliva tudi dodatek katalizatorja (slika 2). Z dodatkom natrijevega karbonata (Na_2CO_3) lepilo želira precej hitreje kot čista FF smola. Z dodatkom formamida (HCONH_2) pa lepilo začne želirati prej, medtem ko končno stopnjo želiranja doseže enako hitro kot FF smola brez dodanega katalizatorja (Higuchi in sod., 1994). Na hitrost utrjevanja, poleg vrste katalizatorja, vpliva tudi njegova količina. Tako z naraščanjem molarne razmerja med natrijevim hidroksidom (NaOH) in fenolom (F) lepilo utrjuje hitreje, vendar le do molarne razmerja $\text{NaOH} / \text{F} = 0,5$ (kjer je reakcija najhitrejša), nato pa z nadaljnjim naraščanjem molarne razmerja hitrost reakcije hitro pada (Tohmura in sod., 1994).



Slika 2: Stopnja utrjenosti FF lepila v odvisnosti od vrste uporabljenega katalizatorja: ○ – FF s HCONH_2 , □ – FF s Na_2CO_3 in Δ - čista FF smola (Higuchi in sod., 1994)

Figure 2: Curing of PF adhesive in the case of different catalysts: ○ – PF with HCONH_2 , □ – PF with Na_2CO_3 in Δ - pure PF adhesive (Higuchi et al., 1994)

2.2.2 Vpliv lesa na utrjevanje in graditev trdnosti

Glavni dejavniki lesa, ki vplivajo na utrjevanje in graditev trdnosti lepilnega spoja, so:

- anatomske lastnosti (rani/kasni les, beljava/jedrovina, smer lesnih vlaken, juvenilni/adultni les, poroznost),
- fizikalne lastnosti (gostota, higroskopnost, vlažnost, ravnovesna vlažnost, krčenje - nabrekanje, termične lastnosti, električne lastnosti),
- kemijske lastnosti (celuloza, hemiceluloza, lignin, ekstraktivi, vrednost pH),
- mehanske lastnosti lesa (trdnost lesa, lezenje, ...) in
- priprava površine (omočitev).

Različne anatomske lastnosti lesnih vrst vplivajo predvsem na gibanje lepila (penetracijo). Razlike obstajajo tako med iglavci in listavci, kot tudi med posameznimi vrstami. Pri listavcih je bistvena razlika v velikosti vlaken in trahej ter njuna količina in razporeditev. Poleg razlik med lesnimi vrstami obstajajo tudi razlike med lesovi iste lesne vrste (posledica rastišča in klimatskih pogojev) ter razlike znotraj enega kosa lesa (rani/kasni les, juvenilni/adultni/senescentni les, beljava/jedrovina).

Poroznost lesa je odvisna od lesne vrste in smeri lesnih vlaken (tangencialno, radialno in vzdolžno), vpliva pa na penetracijo lepila v les (Kamke in Lee, 2007). Penetracija UF lepila pri bukovini je v tangencialni smeri boljša kot v radialni smeri (Šernek in sod., 1999). Lepilo zaradi večjih lumnov v ranem lesu bolje penetrira v rani kot v kasni les. Poleg tega lepilo lažje penetrira v beljavo kot v jedrovino, saj jedrovina vsebuje različne ekstraktive, celice pa niso več aktivne kot so sicer v beljavi. Ob tem je lepljenje lesov z visoko poroznostjo lahko problematično, saj večina lepila zelo hitro penetrira v les, kar povzroči pust lepilni spoj. Za lepljenje so lepila lahko pripravljena tako, da idealno penetrirajo v določeno lesno vrsto, vendar pa se zaradi naravne variabilnosti lesa in

uporabe več lesnih vrst hkrati (npr. proizvodnja ivernih plošč) navadno uporabljajo bolj "univerzalno" pripravljena lepila. Gostejši lesovi so navadno manj permeabilni, običajno pa imajo višjo trdnost lesa, ki omogoča večje trdnosti lepljenca oz. lepilnega spoja.

Poleg ustrezne penetracije lepila je za kakovost lepljenja zelo pomembna tudi ustrezna omočitev lesne površine. Tako pri boljši omočitvi lesne površine (manjši kontaktni kot) dosežemo višjo trdnost lepilnega spoja (Chen, 1970). Za dobro omočitev mora biti površina lesa ustrezno pripravljena, očiščena in aktivna. Površina ne sme biti mastna, prav tako pa med pripravo površine in lepljenjem ne sme preteči preveč časa, saj zaradi izpostavljenosti toploti, svetlobi, zraku, ... lahko nastane neaktivna površina. Ob tem različna priprava površine lepljenca (skobljanje, brušenje) bistveno ne vpliva na omočitev, ima pa vpliv na trdnost lepilnega spoja (Seljak in Šernek, 2005).

Les je higroskopen material. Zaradi sprememb relativne zračne vlažnosti (RVZ) in temperature (T) se les suši oziroma navlažuje. Pri konstantnih pogojih se v lesu vzpostavi higroskopsko ravnovesje (ravnovesna vlažnost - u_r). Ravnovesna vlažnost smrekovine pri $T = 20\text{ °C}$ in $RVZ = 65\%$ je $u_r = 11,9\%$, pri enaki temperaturi in nižji $RVZ = 35\%$ pa je nižja; $u_r = 6,8\%$.

Vlažnost lesa in njena porazdelitev vplivata tako na oblikovanje lepilnega spoja, kot tudi na kasnejše lastnosti utrjenega spoja. Pri višji vlažnosti lesa se lepilo zmanjša viskoznost in je zato lepilo bolj mobilno in zaradi tega bolj penetrira v les, kar lahko povzroči pust lepilni spoj. Poleg tega vlaga iz lepila in lesa pri vročem lepljenju zavira porast temperature v lepilnem spoju, ker se energija poleg segrevanja lesa porablja tudi za izparevanje vode. Če pa je vlažnost lesa zelo nizka, pa zaradi visoke higroskopsnosti lesa v les penetrira večinoma le voda iz lepila, molekule lepila pa tako lahko ostanejo na površini lesa in je zato trdnost spoja majhna.

Ob spremembi vlažnosti lesa se spreminjajo tudi dimenzije lesa, in sicer različno v različnih smereh. Skrček v prečni smeri (radialna in tangencialna smer) je dokaj velik in je odvisen od lesne vrste. V tangencialni smeri je skrček lahko tudi do 12 %, medtem ko je v radialni smeri približno dvakrat manjši. Delovanje lesa v vzdolžni smeri pa je bistveno manjše in ga običajno zanemarimo. Pri lepljenju lesa pogosto zlepimo površine, ki so vsaj nekoliko različno orientirane, zaradi česar je tudi krčenje in nabrekanje dveh takih kosov med kasnejšo uporabo različno. Lepilo mora biti zato dovolj elastično, da ob teh spremembah ne popusti.

Kemično je les sestavljen pretežno iz treh glavnih sestavin: celuloze, hemiceluloze in lignina. V povprečju les vsebuje 40 %-50 % celuloze, 25 %-35 % hemiceluloze, 20 %-30 % lignina, 5 % ekstraktivnih snovi in do 0,5 % anorganskih snovi (pepel) (Fengel in Wegener, 1989). Prve štiri neposredno vplivajo na oblikovanje lepilnega spoja, oziroma na adhezijo. Ob tem pa ekstraktivne snovi lahko vplivajo tudi na penetracijo lepila v podlago, nekateri ekstraktivi pa se celo vgradijo v lepilni spoj.

Z naraščanjem vrednosti pH lesa na območju med 4,5 in 7 narašča tudi čas želiranja UF smole (Xing in sod., 2004), saj večja kislost lesa deluje kot katalizator. Na drugi strani pa

Lee in sod. (2001) ugotavljajo, da vrednost pH lesa med 4,5 in 7 bistveno ne vpliva na čas želiranja FF lepila.

Termične lastnosti lesa so pomembne pri toplem oz. vročem lepljenju. V splošnem velja, da je les dober toplotni izolator, kar pa negativno vpliva na hitrost prenosa toplote in se s tem podaljšuje čas stiskanja. Med stiskanjem v klasični vroči stiskalnici za ploskovno lepljenje segreti plošči stiskalnice oddajata toploto. Toplota se nato kontaktno prenaša do lepljenca in se zatem prevaja proti lepilnemu spoju, ki se počasi segreva. Stiskanje v stiskalnici mora trajati toliko časa, da se lepilo v lepilnem spoju segreje na določeno temperaturo (dodatni čas – t_d) in ostane segreto na tej temperaturi predpisan čas (osnovni čas – t_0). Osnovni čas je čas, v katerem lepilo pri določeni temperaturi utrdi. Dodatni čas v proizvodnem procesu največkrat temelji na izkustvenem podatku, da za prehod toplote skozi 1 mm lesa pri temperaturi 100 °C potrebujemo 1 minuto. Za bolj natančno določitev t_d za prehod toplote je potrebno poznati toplotno prevodnost lesa in specifično toploto lesa, ki pa sta odvisni od vrste, vlažnosti in orientacije lesa ter temperature (Simpson in TenWolde, 1993). Tako lahko približen čas stiskanja izračunamo po enačbi (1):

$$t_s = t_0 + t_d \quad \dots (1)$$

t_s	=	čas stiskanja	(s)
t_0	=	osnovni čas utrjevanja lepila	(s)
t_d	=	dodatni čas (zaradi prehoda toplote)	(s)

2.2.3 Vpliv parametrov lepljenja na utrjevanje in graditev trdnosti

Glavni parametri lepljenja so: temperatura, čas in tlak stiskanja, poleg teh pa tudi vlažnost lesa, nanos lepila in vmesni čas.

2.2.3.1 Vlažnost lesa

Med vročim lepljenjem vlažnost lesa vpliva na hitrost prehoda toplote od plošč stiskalnice proti sredini lepljenca. Z višanjem vlažnosti lesa se prevodnost lesa povečuje, le da je poraba energije, zaradi dodatnega segrevanja vode, višja. Pri temperaturah lepljenja, višjih od 100 °C, se porast temperature še dodatno upočasni zaradi porabe energije za izparevanje vode. Poleg tega, da vlažnost lesa vpliva na hitrost prehoda toplote, se zaradi segrevanja vzpostavi tudi vlažnostni gradient v lepljencu. Vlažnostni gradient je posledica gibanja vlage v smeri proč od vira toplote. Zaradi tega se v lepilnem sloju poruši higroskopsko ravnovesje, mobilnost še neutrjenega lepila v sredini lepljenca pa se zelo poveča. Po končanem stiskanju v stiskalnici je lahko, zaradi velikega vlažnostnega gradienta, v lepilnem spoju ujete precej vlage, ki lahko povzroči razslojitev ali pa nižjo trdnost lepilnega spoja.

2.2.3.2 Nanos lepila

Na površino lesa moramo enakomerno nanesti zadostno količino lepila. Količina potrebnega lepila je neposredno odvisna od deleža suhe snovi v lepilu, hrapavosti površine in poroznosti lesa.

2.2.3.3 Vmesni čas

Vmesni čas nam pove, koliko časa lahko lepilo ostane naneseno na površino, preden lepljenec stisnemo. Pri nekaterih lepilih je ta čas dolg le nekaj sekund, pri nekaterih pa lahko tudi več ur. Navadno govorimo o maksimalnem dovoljenem vmesnem času, pri nekaterih lepilih pa je pomemben tudi minimalni potreben vmesni čas. V času od trenutka nanosa lepila na površino lepljenca iz lepilne mešanice izhaja topilo, zaradi česar se mešanici zmanjša mobilnost in zato vmesni čas ne sme biti predolg.

2.2.3.4 Temperatura in čas stiskanja

Ustrezna temperatura lepljenja je pogojena z vrsto lepila in možnostjo dovajanja toplote. Tako ločimo tri temperaturna območja lepljenja:

- hladno lepljenje, pri temperaturah, ki so nižje od 35 °C,
- toplo lepljenje od 35 °C do 90 °C in
- vroče lepljenje nad 90 °C.

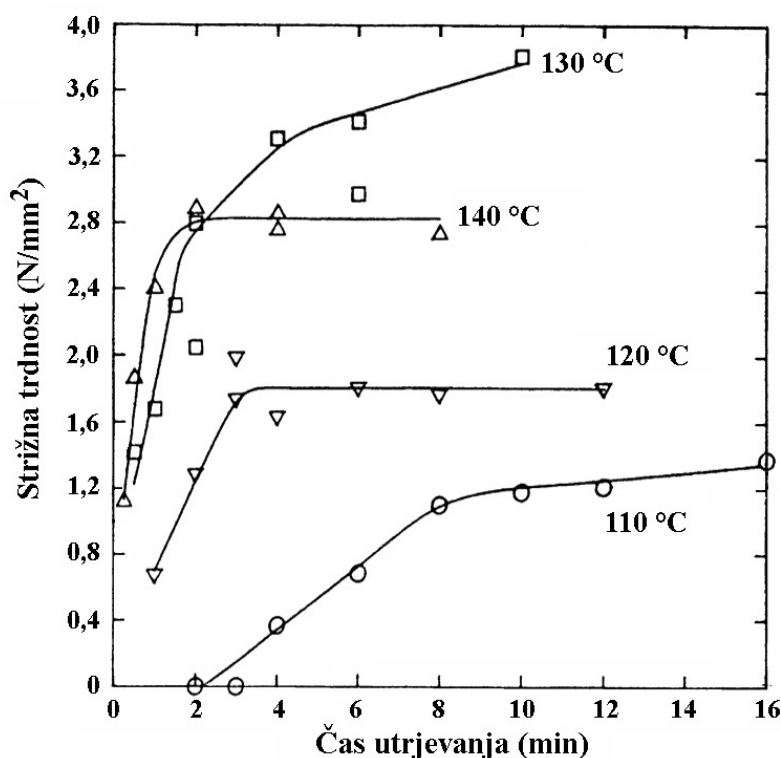
Določena lepila za utrjevanje potrebujejo visoko temperaturo, saj kemijska reakcija dovolj hitro poteka šele pri povišani temperaturi. Poleg tega pa se z naraščajočo temperaturo navadno skrajšujejo časi lepljenja, saj pri višji temperaturi kemijska reakcija poteče hitreje. Za toplo in vroče lepljenje lesa se uporabljajo pretežno kemijsko utrjujoča lepila. Pri lepljenjih, ki potekajo pri temperaturah nad 100 °C, poleg utrjevanja lepila poteka tudi uparjanje vode, ki se nahaja v lesu in lepilnem spoju. Za izparevanje vode se porabi veliko energije, zaradi česar se zmanjša hitrost utrjevanja lepila. Za vodno paro je tudi značilno, da ima v primerjavi z vodo bistveno večjo prostornino in če ne uspe iziti iz lesa in lepilnega spoja, lahko v njem nastanejo mehurji. Zaradi segrevanja se lepilu poveča mobilnost, zato je penetracija lepila v času stiskanja zelo intenzivna in če je potek reakcije prepočasen, lahko večina lepila penetrira v podlago in nastane pust lepilni spoj.

S segrevanjem lahko čas stiskanja skrajšamo, saj pri višjih temperaturah hitreje poteka kemična reakcija kot tudi penetracija in difuzija topil v podlago. Zelo pomembno je, da se pri utrjevanju lepil, pri katerih potekata sočasno kemijska reakcija in oddajanje disperznega sredstva, zagotovi takšne pogoje, da sta hitrosti obeh procesov usklajeni.

Iz lepilnega spoja moramo odstraniti odvečno vodo, vendar pa to odstranjevanje ne sme biti prehitro, to pa zaradi tega, ker v tem primeru voda predstavlja reakcijski medij, v katerem poteka polikondenzacija. Če vodo prehitro odstranimo, reakcija ne poteče do konca, kar se odraža v slabši adheziji in koheziji. Če pa je odstranjevanje vode prepočasno,

oziroma je kemična reakcija prehitra in lepilo utrdi, preden iz lepilnega sloja izide vsa voda, ostane le-ta ujeta v utrjenem polimeru. Ker molekule lepila niso ustrezno povezane med seboj, to vpliva na kvaliteto lepilnega spoja.

Pri utrjevanju FF lepila je pomembna tudi minimalna potrebna višina temperature. Tako bazična FF lepila (resol) lahko dobro utrdijo le pri temperaturi, ki je višja od 125 °C, medtem ko nekatera lepila tipa novolak lahko utrdijo tudi pri nižjih temperaturah (Pizzi, 1983). Utrjevanje pri nižjih temperaturah je počasnejše, hkrati pa je trdnost takega lepilnega spoja nižja (Wang in sod., 1995) (slika 3).



Slika 3: Strižna trdnost FF lepilnega spoja v odvisnosti od časa utrjevanja pri različnih temperaturah lepljenja (prirejeno po Wang in sod., 1995)

Figure 3: Shear strength of the PF adhesive bond at different press temperatures (adapted after Wang et al., 1995)

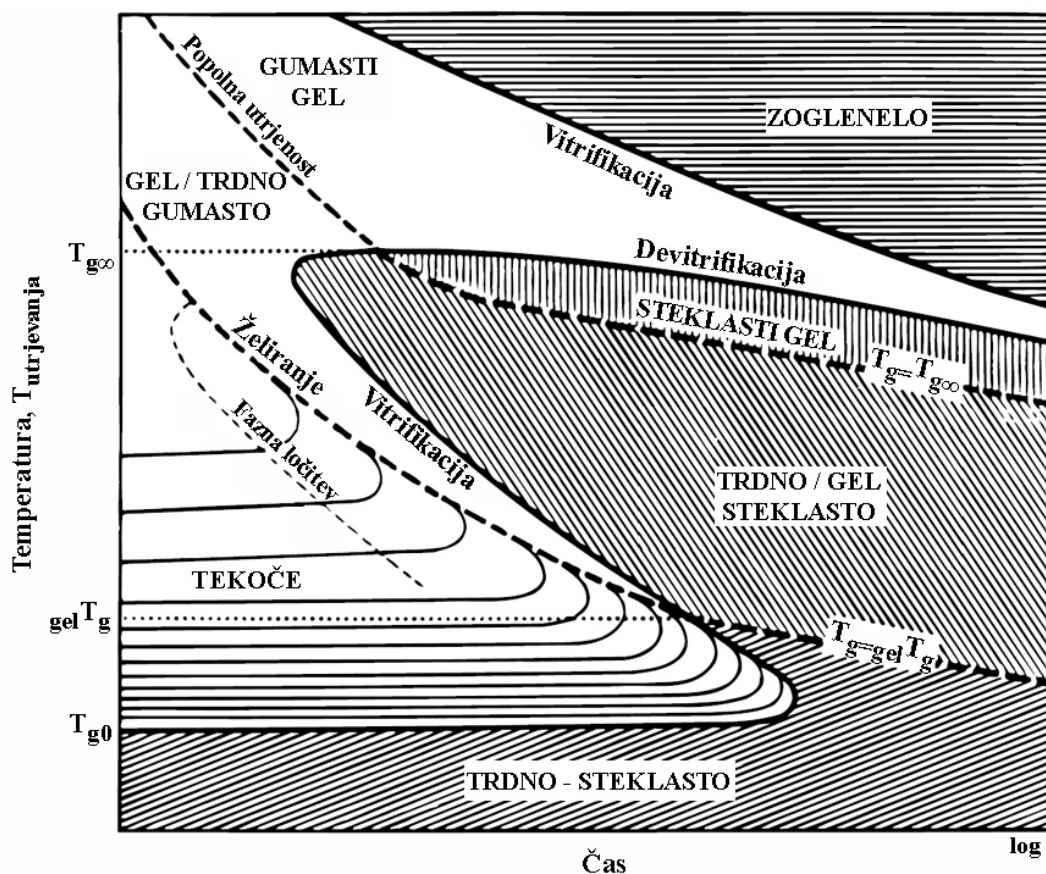
2.2.3.5 Tlak stiskanja

Tlak stiskanja je v glavnem odvisen od kvalitete površin, ki jih lepimo in ne od vrste lepila. Višje tlake stiskanja uporabljamo za lepljenje površin, ki se slabo prilegajo in za lepljenje gostejših lesov. Glavna funkcija tlaka je zagotovitev čim boljšega prileganja (kontakta) površin in iztiskanje odvečnega česoča, ob tem pa s povišanim tlakom povečamo tudi mobilnost lepila. Lepila so namreč pripravljena tako, da navadno šele tlak omogoči zadostno penetracijo.

2.3 SPREMLJANJE UTRJEVANJA LEPIL

Utrjevanje lepil je ena od pomembnejših lastnosti in značilnosti, hkrati pa le ustrezno utrjeno lepilo zagotavlja dober lepilni spoj. Za ugotavljanje lastnosti utrjenih lepilnih spojev je pomembno poznavanje in razumevanje procesa utrjevanja. Poleg tega pa je utrjevanje odvisno tudi od temperature in drugih pogojev.

Pri različnih temperaturah in časih izpostavitve lepilo prehaja v različna stanja (slika 4): trdno – steklasto, tekoče, trdno/gel steklasto, gel/trdno gumasto, gumasti gel, steklasti gel in zoglenelo lepilo. Lepilo gre v procesu utrjevanja lepila skozi dve glavni fazi: želiranje in vitrifikacija. Med utrjevanjem lepila se zaradi povezovanja molekul viskoznost lepila povečuje. Točki, ko viskoznost lepila doseže "neskončno" vrednost, pravimo točka želiranja in predstavlja prehod med tekočim ter gel stanjem. Z nadaljevanjem procesa utrjevanja se molekule vse bolj zamrežujejo med seboj in na koncu dosežejo vitrifikacijo.



Slika 4: Shematski prikaz prehodnih stanj pri izotermnem utrjevanju duromernih lepil (TTT diagram) (Gillham, 1997)

Figure 4: Schematic time-temperature-transformation (TTT) isothermal cure diagram of adhesives (Gillham, 1997)

Utrjevanje lepil lahko raziskujemo z različnimi metodami, ki karakterizirajo kemijski ali fizikalni vidik sprememb v polimerih. Za celostno sliko dogajanja v procesu utrjevanja je potrebno uporabiti take metode, ki odražajo kemijski kot tudi fizikalni del utrjevanja (Ballerini, 1994).

Metode, ki odražajo kemijski del utrjevanja, so:

- diferenčna dinamična kalorimetrija (Differential Scanning Calorimetry – DSC),
- nihajna spektroskopija (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FT-IR) in
- nuklearna magnetna resonanca (Nuclear Magnetic Resonance – NMR).

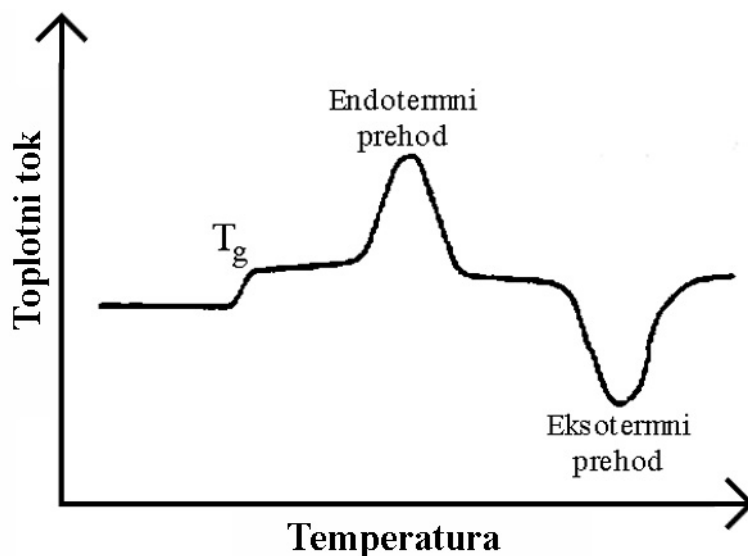
Glavne metode, ki odražajo fizikalni del utrjevanja, so:

- termomehanska analiza (Thermomechanical analysis – TMA)
- dinamična mehanska analiza (Dynamic Mechanical Analysis – DMA),
- torzijska analiza (Torsional Braid Analysis - TBA),
- dielektrična analiza (Dielectric Analysis – DEA),
- spremljanje dinamike graditve strižne trdnosti – DGST (Automated Bonding Evaluation System – ABES),
- spremljanje dinamike graditve razslojne trdnosti ivernih in vlaknenih plošč (Integrated Pressing and Testing System – IPATES).

Večino metod lahko izvajamo le v kontroliranih laboratorijskih pogojih in so primerne le za lepila. Za spremljanje utrjevanja lepil v lepilnem spoju so primerne TMA, DEA, DMA in ABES, pri čemer pa je le DEA potencialno primerna za spremljanje utrjevanja v vroči stiskalnici pri proizvodnji lepljenih izdelkov (Šernek, 2004).

2.3.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija – DSC

Z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) merimo razliko med toplotnim tokom iz preskušanca in reference v odvisnosti od temperature ali časa. Meritev temelji na principu temperaturnega ravnotežja med referenco in preskušancem pri segrevanju ($\Delta T = 0$). Razlika v toplotnem toku (ΔH) nastane, ko preskušanec zaradi termičnih efektov (taljenje, kristalizacija, kemična reakcija, izhlapevanje, fazni prehod, ...) absorbira ali sprosti toploto. Na podlagi izmerjenih temperatur in entalpij faznih prehodov lahko za snov (lepilo) ugotovimo: temperaturo steklastega prehoda (T_g), temperaturo kristalizacije (utrjevanja), temperaturo tališča, reakcijsko hitrost, kinetiko, delež kristalizacije in termično stabilnost (Park in sod., 1999). Na sliki 5 je prikazana tipična DSC krivulja, na kateri lahko vidimo območje steklastega prehoda ter endotermni in eksotermni prehod.



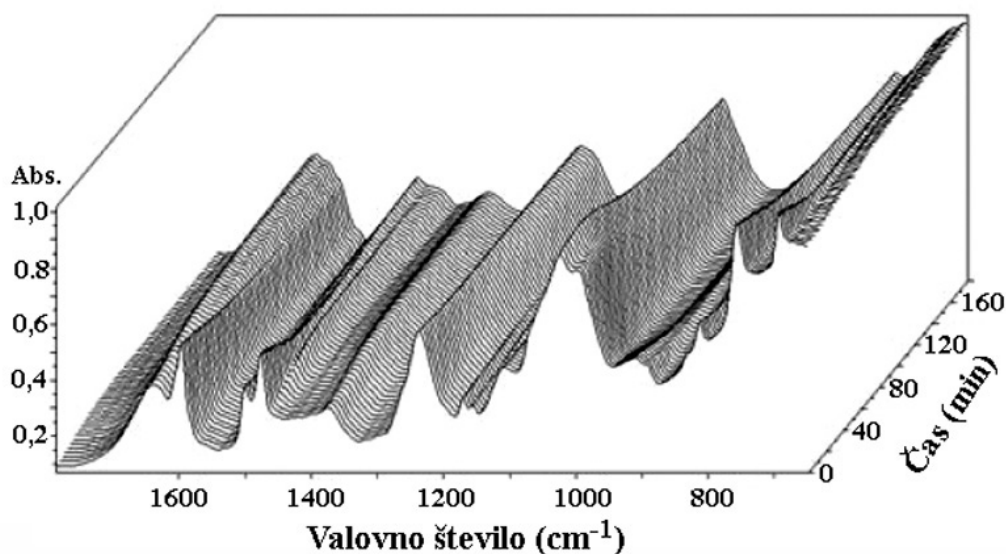
Slika 5: Tipična DSC krivulja polimera v odvisnosti od temperature

Figure 5: Typical DSC curve of polymer vs. temperature

2.3.2 Nihajna spektroskopija – FT-IR

Pri nihajni spektroskopiji z IR žarkom oz. svetlobo z valovnim številom med 4000 cm^{-1} in 650 cm^{-1} obsevamo preskušane. Lastne frekvence nihanja kemijske vezi so različne in značilne za določene funkcionalne skupine. Tako se del vpadle IR svetlobe določene valovne dolžine absorbira na opazovanem preskušancu, preostala svetloba pa se odbije. S spremljanjem odbite svetlobe lahko dobimo nihajni spekter snovi.

Med procesom utrjevanja se število vezi, ki nihajo, lahko povečuje ali zmanjšuje. S tem se spreminja intenziteta absorpcije določene valovne dolžine IR svetlobe. Na podlagi teh sprememb lahko posredno sklepamo na utrjenost lepila. Na sliki 6 je prikazan FT-IR spekter v odvisnosti od časa polimerizacije FF smole. Na začetku so bili dokaj izraziti vrhovi, ki so značilni za fenol in formaldehid, med potekom reakcije so se ti vrhovi zmanjševali, pojavljati pa so se začeli vrhovi značilni za fenol-formaldehid (Poljanšek in Krajnc, 2005).

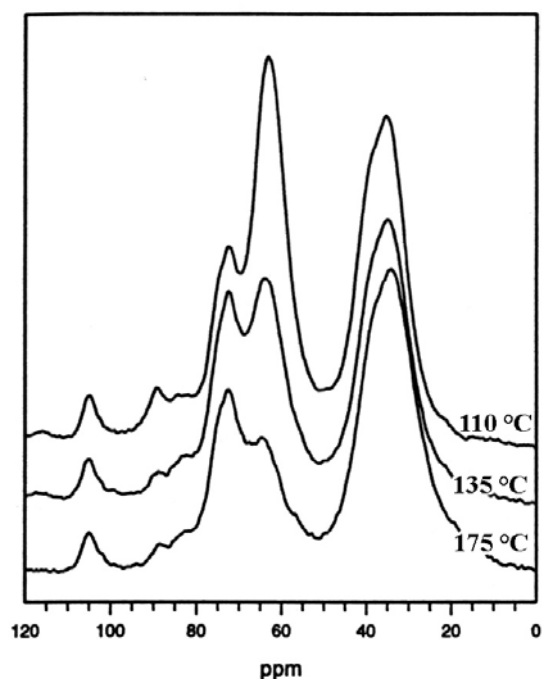


Slika 6: FT-IR spekter pri različnih časih polimerizacije FF smole (Poljanšek in Krajnc, 2005)

Figure 6: FT-IR spectra at different times of polymerization of the PF resin (Poljanšek and Krajnc, 2005)

2.3.3 Nuklearna magnetna resonanca – NMR

Pri NMR tehniki preskušane (polimer) vstavimo v statično magnetno polje in ga obsevamo z radijskimi valovi. Pri določeni frekvenci atomska jedra v preskušancu absorbirajo valovanje in ob tem preidejo iz osnovnega v vzbujeno stanje. Kasneje se jedra vrnejo v osnovno stanje in ob tem izsevajo elektromagnetno valovanje, ki ga lahko izmerimo. Na osnovi izmerjenih spektrov lahko določimo strukturo spojin in njihovo prostorsko obliko, prav tako pa lahko opazujemo kemijske pretvorbe, kot je utrjevanje (Schmidt in Frazier, 1998). Na sliki 7 lahko vidimo razlike v spektrih preskušancev po 10 minutnem utrjevanju FF lepila pri različnih temperaturah. Z zviševanjem temperature utrjevanja se relaksacijski časi zmanjšujejo (Schmidt in Frazier, 1998).

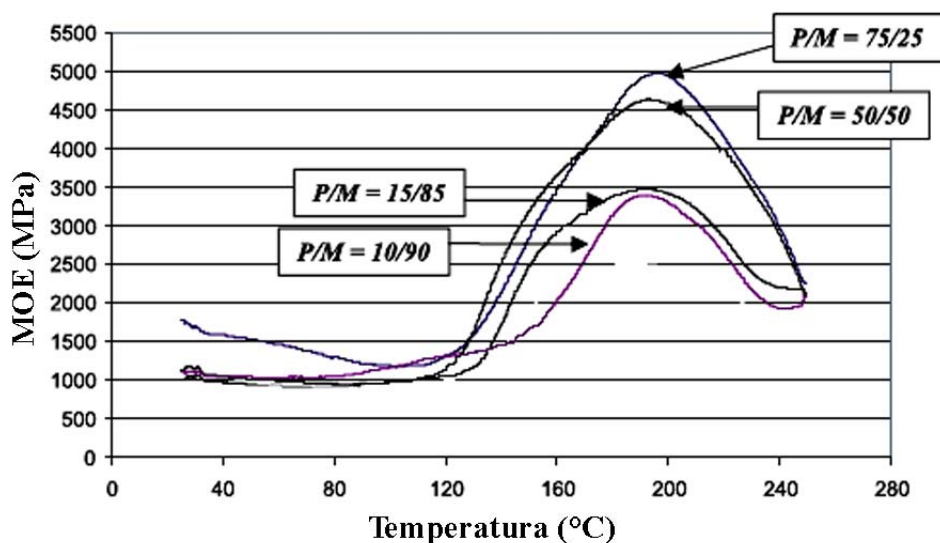


Slika 7: C-NMR spekter preskušanca, lepljenega s FF lepilom po 10 minutnem utrjevanju pri različnih temperaturah (Schmidt in Frazier, 1998)

Figure 7: C-NMR spectra of PF-wood sample composites cured at different temperatures for 10 minutes (Schmidt and Frazier, 1998)

2.3.4 Termomehanska analiza – TMA

S TMA merimo deformacije statično obremenjenega materiala pri kontroliranih pogojih (temperatura, vlažnost, čas). Tako lahko ugotovimo nekatere lastnosti materiala (modul elastičnosti, steklasti prehod, temperaturni razteznostni koeficient) in lastnosti materiala med uporabo (lezenje in relaksacija). Preskušanec lahko obremenimo na različne načine (nateg, tlak, upogib), pri čemer je za spremljanje utrjevanja najprimernejša upogibna obremenitev (Lei in sod., 2006). Utrjevanje lepila pa spremljamo predvsem preko temperature steklastega prehoda in maksimalnega modula elastičnosti (MOE). Pri steklastem prehodu (T_g) se viskoznost snovi (lepila) tako poveča, da se atomi ne morejo več premikati med seboj in zato lahko snov (lepilo) prenaša strižne obremenitve. Na sliki 8 je prikazan primer spremljanja utrjevanja mešanice fenol-melamin-urea-formaldehidnega (PMUF) in izocianatnega (pMDI) lepila s TMA metodo. Že zelo majhen delež pMDI lepila poveča maksimalen MOE (Lei in sod., 2006).



Slika 8: Spreminjanje elastičnega (Youngovega) modula v odvisnosti od temperature med utrjevanjem mešanice fenol-melamin-urea-formaldehidnega (PMUF) in izocianatnega (pMDI) lepila s termomehansko analizo (TMA) za različna razmerja med PMUF (M) in pMDI (P) (Lei in sod., 2006)

Figure 8: Changes of Young's Modulus as a function of the temperature during the cure of phenol-melamine-urea-formaldehyde (PMUF) and isocyanate (pMDI) adhesive with thermo-mechanical analysis (TMA) for different mixtures between PMUF (M) and pMDI (P) (Lei et al., 2006)

2.3.5 Dinamična mehanska analiza – DMA

V nasprotju s TMA, kjer je preskušaneč statično obremenjen, pri DMA preskušaneč vzbujamo z oscilirajočo silo (s frekvenco – f), ki nato v preskušaneču povzroča sinusoidno deformacijo (slika 9). Z merjenjem amplitude deformacije na vrhu sinusoide (L_a) in časovnega zamika (Δ) med vrhovoma napetosti in deformacije lahko izračunamo: kompleksni modul (E^*) – enačba (2), elastični modul (E') – enačba (3), modul izgub (E'') – enačba (4), iz zadnjih dveh pa izračunamo izgubni faktor ($\tan \delta_M$) – enačba (5). Z DMA lahko proučujemo naslednje lastnosti: viskoelastično in relaksacijsko obnašanje, steklasti prehod, spremembe modulov, mehčanje, kristalizacijo, taljenje, utrjevanje, ... (Menard, 1999).

$$|E^*| = S \cdot g = \frac{F_a}{L_a} \cdot g \quad \dots (2)$$

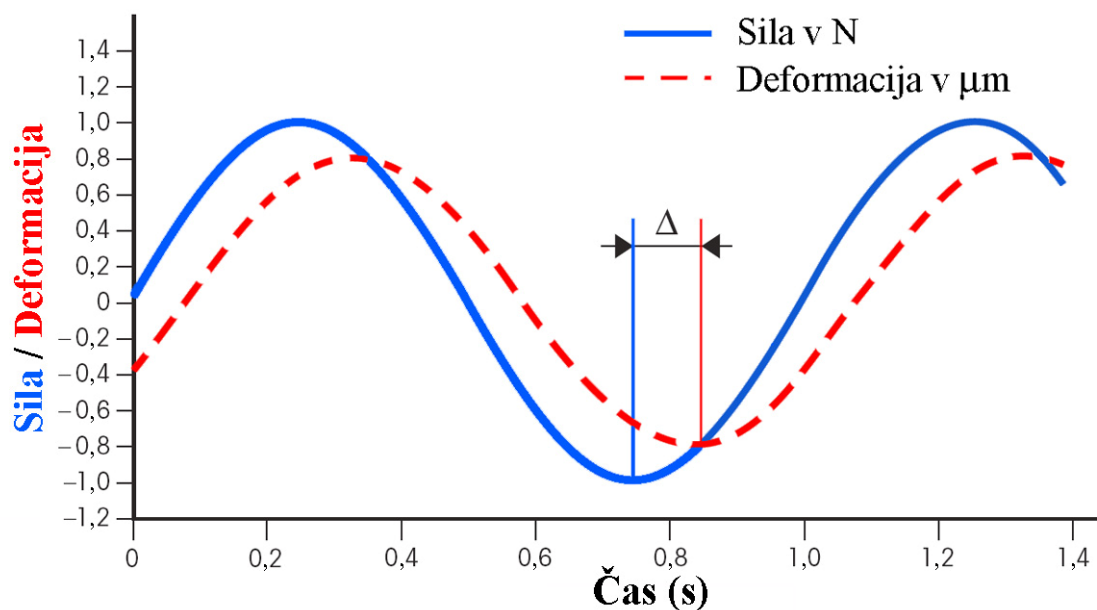
$$E' = |E^*| \cdot \cos \delta \quad \dots (3)$$

$$E'' = |E^*| \cdot \sin \delta \quad \dots (4)$$

$$\tan \delta_M = \frac{E''}{E'} \quad \dots (5)$$

$$\delta = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \Delta \quad \dots (6)$$

E^*	=	kompleksni modul	(MPa)
E'	=	elastični modul	(MPa)
E''	=	modul izgub	(MPa)
$\tan \delta_M$	=	izgubni faktor	(-)
S	=	trdota materiala	(N/m)
g	=	geometrijski faktor	(m ⁻¹)
F_a	=	izmerjena maksimalna sila (ob ekstremu sinusoide)	(N)
L_a	=	maksimalna deformacija (ob ekstremu sinusoide)	(m)
δ	=	fazni zamik	(-)
Δ	=	časovni zamik	(s)
f	=	frekvenca vzbujanja preskušanca	(Hz)



Slika 9: Princip dinamične mehanske analize – DMA; sila in deformacija pri frekvenci vzbujanja 1 Hz (Menard, 1999)

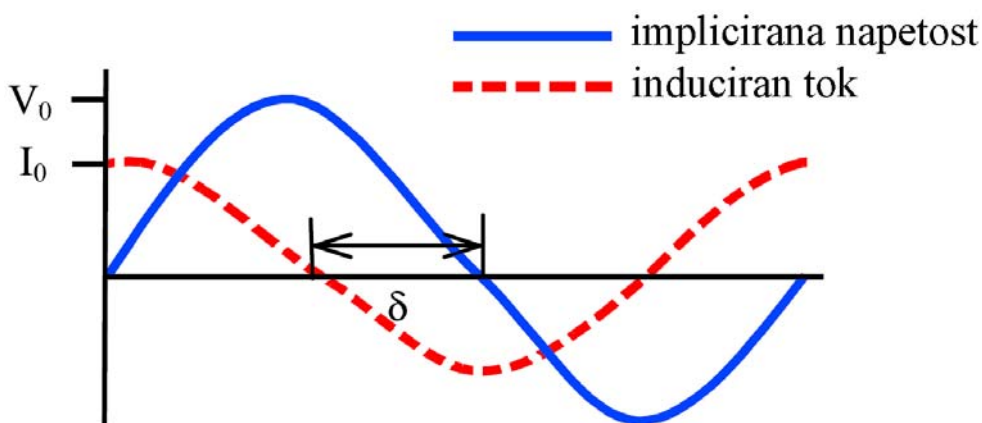
Figure 9: Principle of dynamic mechanical analysis – DMA, force and deformation at a frequency 1 Hz (Menard, 1999)

2.3.6 Torzijska analiza – TBA

Metodo TBA so razvili iz DMA. Pri TBA je preskušanec vpet v dve čeljusti, ki oscilirata okoli osi (običajno samo zgornja čeljust, lahko pa obe) in povzročata torzijsko obremenitev preskušanca. S spremljanjem amplitude kotne deformacije lahko izračunamo različne veličine (elastični strižni modul, strižni modul izgub, izgubni faktor, ...). Na podlagi spreminjanja vrednosti elastičnega strižnega modula in izgubnega faktorja lahko proučujemo utrjevanje polimerov (Ohyama in sod., 1995).

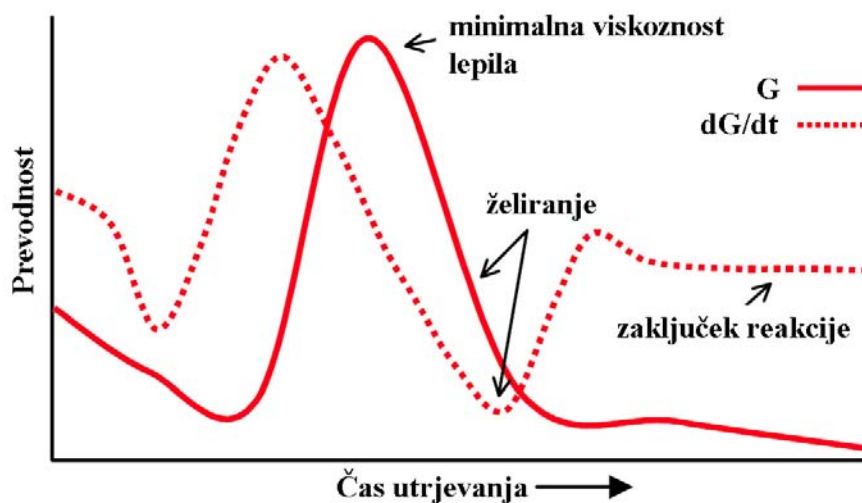
2.3.7 Dielektrična analiza – DEA

Princip DEA je podoben principu DMA, le da se namesto mehanske sile uporablja oscilirajoče elektromagnetno polje. Za spremljanje utrjevanja z DEA se uporabljajo elektrode, ki so v kontaktu s polimerom (lepilom). Z elektrodami spremljamo notranje električne lastnosti materiala, ki se spreminjajo zaradi fizikalnih in kemičnih sprememb med utrjevanjem. Metoda temelji na merjenju sprememb med implicirano napetostjo in induciranim tokom. Implicirana sinusoidna napetost na paru elektrod ustvari lokalno električno polje, ki sproži mobilnost ionov in dipolno orientacijo polimerov, kar povzroči sinusoidni tok. Mobilnost ionov je zadržana (ovirana) zaradi viskoznosti, kar se odraža kot fazni zamik med implicirano napetostjo in induciranim tokom (slika 10). Z DEA lahko pri utrjevanju lepil ugotovimo minimalno viskoznost, želiranje, stopnjo utrjenosti, zaključek reakcije in po-utrjevanje (slika 11) (Lodeiro in Mulligan, 2005).



Slika 10: Princip DEA merjenja: amplituda in fazni zamik (δ) med implicirano napetostjo in induciranim tokom (Lodeiro in Mulligan, 2005)

Figure 10: Principle of DEA measurements: amplitude and phase (δ) relationship between the applied voltage and the current response (Lodeiro and Mulligan, 2005)



Slika 11: Tipična sprememba prevodnosti v odvisnosti od časa utrjevanja (Lodeiro in Mulligan, 2005)

Figure 11: Typical change in conductivity vs. cure time (Lodeiro and Mulligan, 2005)

Na podlagi meritev spremembe dielektričnega faktorja izgub (ε'') v lepilnem spoju lahko izračunamo trenutno stopnjo utrjenosti lepila (α) po enačbi (7) (Šernek in Kamke, 2007), kjer je ε_t dielektrični faktor izgub v času t in ε_{\min} minimalni (končni) dielektrični faktor izgub:

$$\alpha(t) = \frac{\varepsilon_{\max}'' - \varepsilon_t''}{\varepsilon_{\max}'' - \varepsilon_{\min}''} \quad \dots (7)$$

$\alpha(t)$	=	stopnja utrjenosti lepila	(-)
ε_{\max}''	=	maksimalni dielektrični faktor izgub	(-)
ε_t''	=	dielektrični faktor izgub ob času t	(-)
ε_{\min}''	=	minimalni dielektrični faktor izgub	(-)

Dielektrični faktor izgub izračunamo na podlagi izmerjene kapacitivnosti samega senzorja in senzorja z lepilom ter tangensa izgubnega kota po enačbi (8):

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \tan \delta = \frac{C_p}{C_0} \cdot \tan \delta \quad \dots (8)$$

$$G = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_p \cdot \tan \delta = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C_0 \cdot \varepsilon'' \quad \dots (9)$$

ε''	=	dielektrični faktor izgub	(-)
ε'	=	dielektrična vrednost	(-)
$\tan \delta$	=	tangens izgubnega kota	(-)
C_0	=	kapacitivnost senzorja (začetna)	(F)
C_p	=	kapacitivnost senzorja z lepilom	(F)
G	=	prevodnost	(S)
f	=	frekvenca elektromagnetnega polja	(Hz)

Z uporabo zveze med prevodnostjo (G), ki je direktno merjena količina, dielektričnim faktorjem izgub, frekvence in začetne kapacitivnosti (enačba (9)), lahko stopnjo utrjenosti (α) zapišemo enostavneje (Šernek in Kamke, 2007) (enačba (10)):

$$\alpha(t) = \frac{G_{\max} - G_t}{G_{\max} - G_{\min}} \quad \dots (10)$$

$\alpha(t)$	=	stopnja utrjenosti lepila	(-)
G_t	=	prevodnost ob času t	(S)
G_{\max}	=	maksimalna prevodnost	(S)
G_{\min}	=	minimalna prevodnost	(S)

2.3.7.1 Dielektrične lastnosti

Vsaka snov ima dielektrično vrednost (ε), ki opisuje obnašanje snovi v električnem polju. Definirana je kot razmerje med gostoto električnega polja v snovi (E) in gostoto električnega polja v praznem prostoru (E_0), če dielektrik odstranimo iz električnega polja (enačba (11)). Dielektrična vrednost je mera za električno energijo, ki se absorbira in shrani v obliki električne polarizacije v neki snovi, ko je ta v električnem polju. Prevodniki imajo neskončno veliko ε , dielektričnost plinov je praktično 1, ε vakuumu pa je 1. Na drugi strani pa je izgubni faktor ($\tan \delta$) mera za del v dielektriku absorbirane energije, ki se spremeni v toploto (Kladnik, 1977).

$$\varepsilon = \frac{E_0}{E} \quad \dots (11)$$

E_0	=	prvotna električna poljska jakost (prazno)	(N/(A · s))
E	=	električna poljska jakost v snovi	(N/(A · s))
ε	=	dielektričnost snovi	(-)

Dielektrična vrednost je lastnost materiala, ki je odvisna od strukture (vrste snovi), temperature, tlaka in frekvence elektromagnetnega polja (Schönhals, 1998). Dielektrične vrednosti nekaterih snovi so zbrane v preglednici 1.

Preglednica 1: Dielektrična vrednost in izgubni faktor nekaterih snovi pri različnih pogojih (Kladnik, 1977: 17; Torgovnikov, 1993: 26, 28, 37, 89; Kranjc, 2006; Podmenik, 2006)

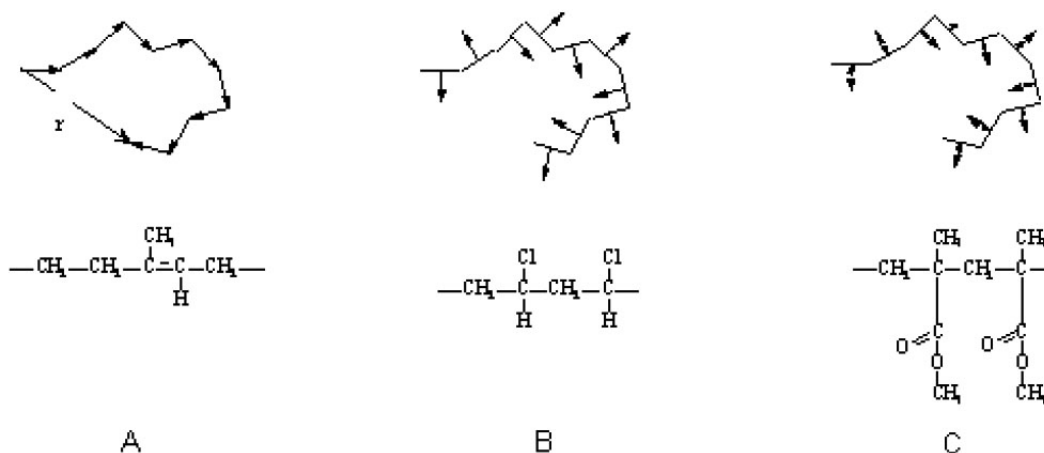
Table 1: Dielectric value and loss tangent of several materials under different conditions (Kladnik, 1977: 17; Torgovnikov, 1993: 26, 28, 37, 89; Kranjc, 2006; Podmenik, 2006)

Snov	Dielektrična vrednost (ϵ)	Izgubni faktor ($\tan \delta$)
Vakuum	1	
Zrak (0 °C, 1 bar)	1,00059	
Les	2-8	
Eter	4,1	
Etilni alkohol (20 °C)	21	
Aceton (20 °C)	21,4	
Glicerin (2 °C)	56	
Voda – 1 MHz – (0 °C)	87,0	0,019
(20-25 °C)	78,2	0,022
(40-45 °C)	71,5	0,059
(65 °C)	64,8	0,086
(85 °C)	58,0	0,124
Smreka – 0,92 GHz (20 °C) u = 5 %	1,8	0,08
10 %	2,1	0,11
Lepilo: PVA (1 MHz, 22 °C)	201,6	80,69
^(Kranjc) PVA (10 MHz, 22 °C)	116,8	14,12
Lepilo PF0 (1 MHz, 25 °C)	412,3	71,91
^(Podmenik) PF1 (1 MHz, 25 °C)	107,8	95,77
UF (1 MHz, 25 °C)	122,2	23,69

2.3.7.1.1 Vpliv strukture polimera na dielektrične lastnosti

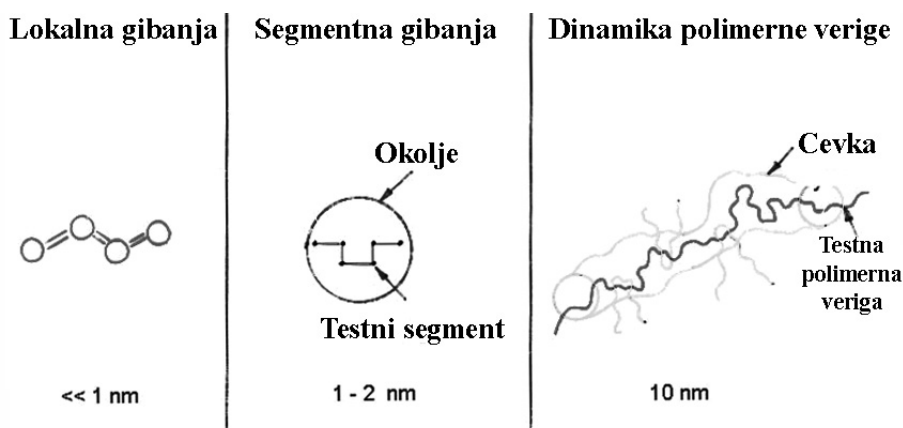
Na dielektrične lastnosti polimera vplivata velikost molekul in njihova oblika: linearne verige, razvejane strukture, ciklične molekule, kopolimeri, zamreženi polimeri (Schönhals, 1998). Polarizacija je povezana z gostoto dipolov molekul. Dipolni moment molekul z nizko molekulsko maso lahko predstavimo kot en sam vektor, medtem ko je to pri daljših verigah drugače. Orientacija molekularnih dipolnih vektorjev glede na strukturo polimera je prikazana na sliki 12. Polimeri tipa A imajo molekularne dipole večinoma orientirane vzporedno z glavno verigo. Na drugi strani je orientacija dipolov pri tipu B pravokotna na glavno verigo. Pri polimerih tipa C pa je večina dipolov na gibljivih stranskih verigah. Oblike polimerov so zelo različne, poleg tega pa je določitev tipa polarizacije dokaj zahtevna. Poleg tega lahko nihanje dipolnih momentov opišemo na različnih velikostnih segmentih: lokalna gibanja, segmentna gibanja in dinamika celotne polimerne verige (slika 13). Na lokalni ravni se gibalni proces lahko pojavlja kot nihanje znotraj monomerne enote ali kot rotacija manjših stranskih skupin. Na večjem delu se pojavljajo segmentna gibanja, ki se odražajo predvsem na steklastem prehodu. Na ravni celotne verige polimera je gibanje odvisno od prepletanja polimerov ali pa od začetno-končnega vektorja polimerne verige. Dogajanja na tej ravni se odražajo na viskoelastičnih lastnostih raztopine polimera.

Krajši monomeri, z več stranskimi skupinami, imajo višjo dielektrično vrednost zaradi večje gostote dipolnih molekul. Daljše linearne polimerne verige, z manjšim deležem stranskih skupin, pa imajo nižjo dielektrično vrednost. Prav tako imajo bolj razvejane oz. zamrežene molekule nižjo dielektrično vrednost (Schönhals, 1998).



Slika 12: Prikaz verig z različno orientacijo dipolne komponente: vzporedna z verigo (tip A), pravokotna na verigo (tip B) in dipoli na gibljivih stranskih verigah (tip C) (Schönhals, 1998)

Figure 12: Representation of chains with different dipole component orientation: parallel to the chain (type A), perpendicular to the chain and dipoles (type B) on the flexible side group (type C) (Schönhals, 1998)



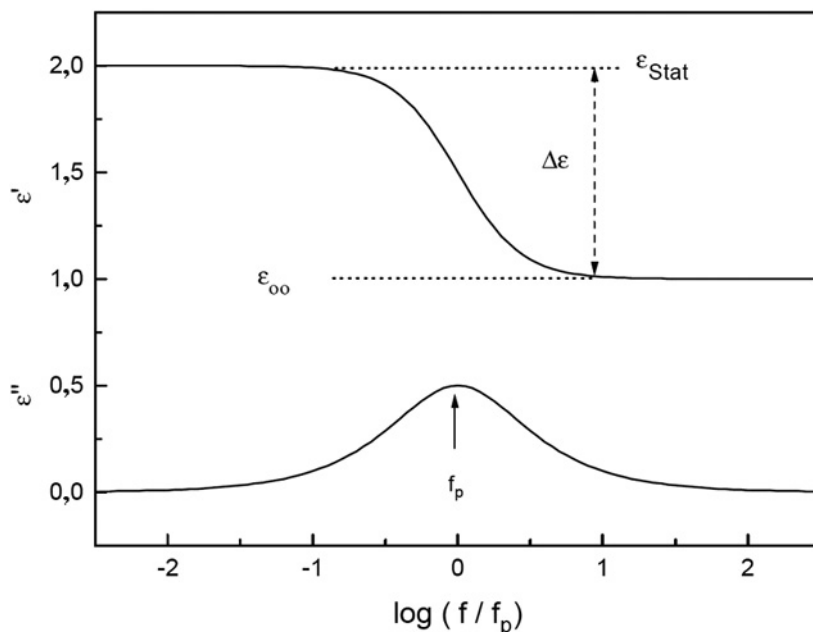
Slika 13: Gibljivost v polimernih sistemih glede na različne velikostne razrede (Schönhals, 1998)

Figure 13: Length scales and motional processes in polymeric systems (Schönhals, 1998)

2.3.7.1.2 Vpliv frekvence elektromagnetnega polja na dielektrične lastnosti

Dielektrične lastnosti so odvisne tudi od frekvence elektromagnetnega polja (slika 14). Spremembe dielektričnih lastnosti so posledica relaksacijskih procesov v polimeru (snovi). Z naraščajočo frekvenco elektromagnetnega polja dielektrična vrednost pada, saj se pri

višji frekvenci uspe poravnati s smerjo električnega polja manjše število molekul. Pri izgubnem faktorju obstajata dva ekstrema (maksimum in minimum). Maksimum, ki nastopa pri višjih frekvencah (f_p), je posledica segmentnih relaksacij zaradi dinamičnega steklastega prehoda. Minimum pri nižjih frekvencah pa je povezan z relaksacijo na ravni celotne verige. S stališča spremljanja utrjevanja je pomembnejše dogajanje pri frekvencah okrog f_p (Schönhals, 1998). Frekvenca f_p se poleg tega z višanjem temperature povečuje (slika 15).

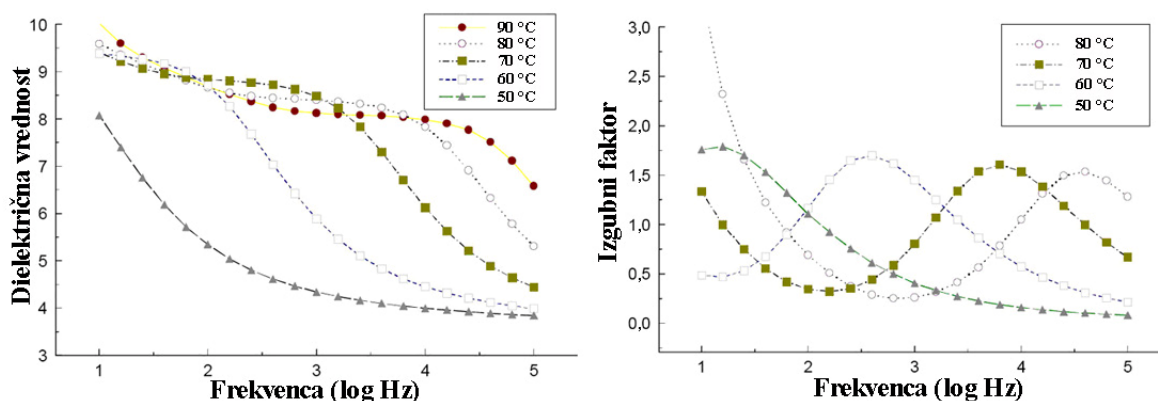


Slika 14: Spreminjanje dielektrične vrednosti in izgubnega faktorja v odvisnosti od frekvence pri izotermnih pogojih (Schönhals, 1998)

Figure 14: Principal behaviour of dielectric value and loss factor in frequency domain under isothermal conditions (Schönhals, 1998)

2.3.7.1.3 Vpliv temperature snovi na dielektrične lastnosti

Spremljanje utrjevanja lepila se navadno izvaja pri fiksni frekvenci elektromagnetnega polja, zaradi segrevanja pa se spreminja temperatura. Tako kot pri frekvenčni odvisnosti (fiksna temperatura), se tudi pri spreminjanju temperature (ob fiksni frekvenci) pojavi maksimum izgubnega faktorja (slika 15). Na drugi strani se dielektrična vrednost povečuje z naraščajočo temperaturo. Dielektrična vrednost namreč narašča zaradi višje energije v molekulah (Williams in Thomas, 1998).



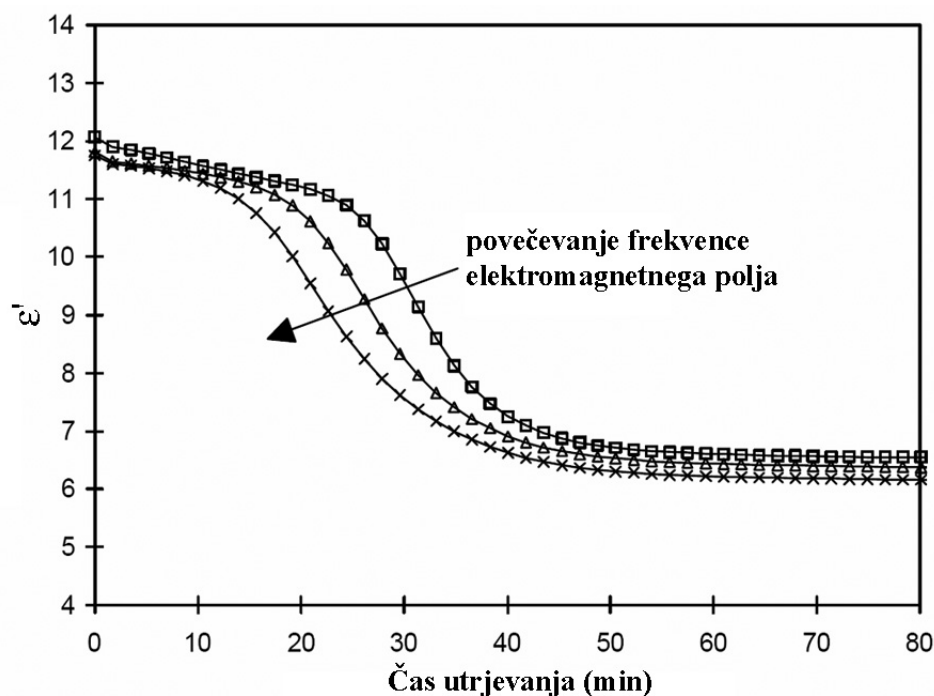
Slika 15: Dielektrična vrednost (levo) in izgubni faktor (desno) PVA lepila v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja pri različnih temperaturah (Williams in Thomas, 1998)

Figure 15: Dielectric value (left) and loss factor (right) of PVA adhesive vs. frequencies at different temperatures (Williams and Thomas, 1998)

2.3.7.1.4 Vpliv utrjevanja na dielektrične lastnosti

Dielektrično vrednost, izgubni faktor in prevodnost snovi lahko povežemo s steklastim prehodom, drugimi prehodi in različnimi reološkimi fenomeni (Pethrick in Hayward, 2002). V začetni fazi utrjevanja se zaradi segrevanja lepilu spreminja viskoznost, zaradi česar se prevodnost lepila povečuje. Na drugi strani pa v tej fazi prevodnost bistveno ni odvisna od frekvence. Ko pa lepilo v času utrjevanja doseže točko želiranja, vpliv frekvence postane bolj pomemben (slika 16). Ob zaključku utrjevanja je dielektrična vrednost zelo nizka v primerjavi z začetnim stanjem.

V utrjenem in zamreženem lepilu so molekule dokaj velike in zato pri višjih frekvencah niso dovolj "mobilne". Prav zato se s smerjo električnega polja uspejo poravnati le manjše stranske skupine (Schönhals, 1998). Pri nižjih frekvencah (daljši časi) se lahko s smerjo električnega polja poravnajo tudi nekatere popolnoma utrjene oz. zamrežene (daljše) molekule, kar prispeva k višji dielektrični vrednosti in prevodnosti.



Slika 16: Spreminjanje dielektrične vrednosti med izotermnim utrjevanjem v odvisnosti od časa utrjevanja pri različnih frekvencah elektromagnetnega polja (Mijovic in Fitz, 1998)

Figure 16: Dielectric value vs. cure time for isothermal cure measured at different frequencies (Mijovic and Fitz, 1998)

2.3.7.2 Dosedanje raziskave utrjevanja lepil z DEA

DEA je bila uporabljena za spremljanje utrjevanja različnih vrst lepil za lepljenje lesa in drugih materialov ter pri izdelavi raznih kompozitov. Z lepili za les je bilo največ raziskav opravljenih s FF lepili (Kamke in sod., 2004; Šernek in sod., 2006; Kamke in sod., 2006; Šernek in Kamke, 2007; Šernek in Jošt, 2008; Jošt in Šernek, 2009). Poleg tega pa so bile raziskave opravljene tudi z drugimi lepili: UF lepila (Šernek in sod., 2000; Wang in Winistorfer, 2003; Šernek, 2004), MUF lepila (Šernek in Jošt, 2005) in pMDI lepila (Wolcott in Rials, 1995; Harper in sod., 2001). Vsi avtorji navajajo, da z DEA lahko spremljamo utrjevanje lepila v realnih pogojih ter, da lepila pri višjih temperaturah utrjujejo hitreje.

Šernek in sod. (2000) navajajo, da se z utrjevanjem UF lepila povečuje njegova molekulska masa. Zaradi tega se zmanjšuje število dipolnih molekul, hkrati pa se zmanjša mobilnost polimerne verige, kar se odraža v znižanju izgubnega faktorja. Ko se polikondenzacija lepila zaključi, pa se dielektrične lastnosti lepila ne spreminjajo več. Tako so lahko določili dve referenčni točki: ob začetku – maksimalni izgubni faktor in končni izgubni faktor. Na podlagi teh dveh točk in merjenja sprememb med njima so izračunali stopnjo utrjenosti lepila med utrjevanjem.

Med procesom utrjevanja FF lepila na spremembe dielektričnih lastnosti v lepilnem spoju najbolj vplivajo spremembe v lepilu, medtem ko vlažnost lesa nima bistvenega vpliva (Šernek in Kamke, 2007).

2.3.8 Spremljanje dinamike graditve trdnosti lepilnega spoja - DGST

Princip DGST je podoben tistemu, kot ga je pri napravi ABES (Automated Bonding Evaluation System) uporabljal Humphrey (1990) in temelji na merjenju strižne trdnosti novonastalega lepilnega spoja po določenem času stiskanja. Preskušane pri DGST je po obliki podoben preskušancem za ugotavljanje natezne strižne trdnosti lepilnega spoja (SIST EN 205:2003), uporabljen je le tanjši furnir namesto 5 mm debele lamele iz bukovine. Na strižno površino preskušanca nanese lepilo, nato preskušane sestavimo skupaj in ga vpne v čeljusti testirnega stroja. Ko vpne preskušane, ga s strani stisnemo z grelci, s čimer zagotovimo segrevanje in ustrezen tlak v lepilnem spoju. Ker je preskušane med vročim stiskanjem ves čas vpet v testirni stroj, lahko takoj po končanem stiskanju izvedemo meritev strižne trdnosti lepilnega spoja. Na ta način lahko opazujemo graditev strižne trdnosti lepilnega spoja. Pomanjkljivost te metode je v tem, da z enim preskušancem, pri izbranem času stiskanja, dobimo samo eno izmerjeno vrednost. Zato moramo za ugotavljanje graditve trdnosti izvesti več ponovitev pri različnih časih. Zaradi variabilnosti lesa (penetracija, rani/kasni les, ...) in boljše zanesljivosti rezultatov je potrebno izvesti več ponovitev pri istem času stiskanja. Poleg spremljanja trdnosti lahko spremljamo tudi delež loma po lesu.

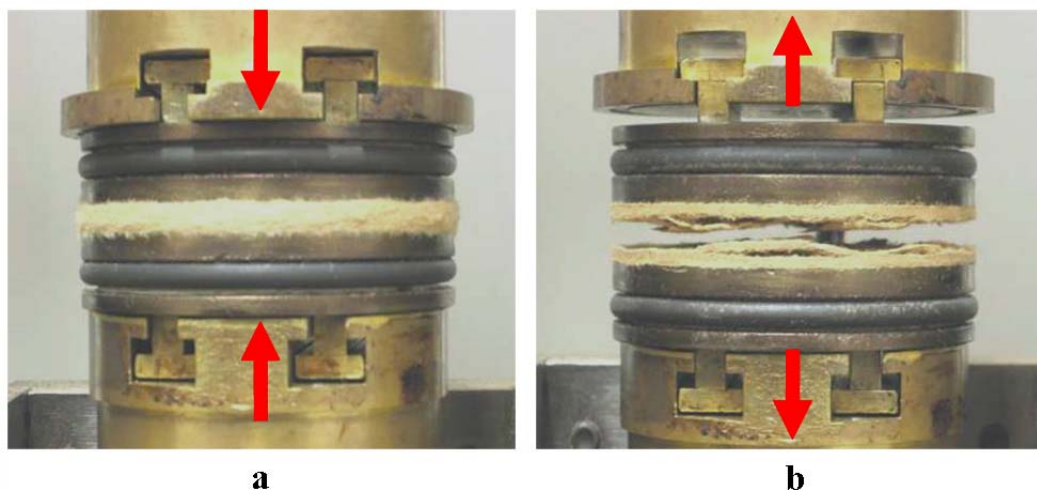
2.3.8.1 Dosedanje raziskave z ABES in DGST

Od kar je 1990 Humphrey patentiral in izdelal napravo ABES, je bilo s takimi napravami narejenih precej raziskav utrjevanja različnih lepil: Kreber in sod. (1993), Prasad in sod. (1994), Chowdhury in Humphrey (1999), Kim in Humphrey (2000), Heinemann in sod. (2002), Lecourt in sod. (2003). Poleg tega je bilo nekaj raziskav narejenih na prirejenih napravah, ki pa delujejo po podobnih principih (DGST): Šernek in sod. (2006), Šernek in Jošt (2008), Jošt in Šernek (2009). Razlika med obema napravama je v tem, da je pri DGST (Šernek in sod., 2006) preskušane vpet v čeljusti med celotnim ciklom (stiskanje in preskušanje), pri napravi ABES (Humphrey, 1990) pa se preskušane avtomatsko vpne v čeljusti šele po zaključenem stiskanju. Zaradi vpetja preskušanca skozi celoten cikel preskusa DGST, se kot posledica sušenja furnirja in lepila v preskušancu pojavijo natezne napetosti. Napetosti pa se lahko zmanjšajo z uravnavanjem sile ($F = 0$ N) na vpenjalnih čeljustih tekom celotnega cikla. Ker so napetosti v preskušancu skozi celoten cikel okrog 0, sta obe metodi in tako dobljeni rezultati primerljivi med seboj.

2.3.9 IPATES

Z metodo IPATES lahko spremljamo naraščanje razslojne trdnosti iverne ali vlaknene plošče med vročim stiskanjem. Princip metode je prikazan na sliki 17. Pri tej metodi sta zgornja in spodnja plošča ogrevani in sta pritrjeni na trgalni stroj. V fazi stiskanja z njima

zagotavljamo potreben tlak in segrevanje, kasneje v drugi fazi pa plošči služita kot čeljusti za preskus razslojne trdnosti. Podobno kot metoda DGST, je tudi metoda IPATES destruktivna metoda in tako tudi tu z vsakim preskušancem dobimo le en podatek o razslojni trdnosti (Heinemann, 2007).



Slika 17: Princip metode IPATES; segrevanje in stiskanje (a), ugotavljanje razslojne trdnosti (b) (Heinemann, 2007)

Figure 17: Principle of IPATES; heating and pressing (a), determination of internal bond strength (b) (Heinemann, 2007)

2.3.10 Kinetika in modeliranje utrjevanja

Za modeliranje procesa utrjevanja lepila je potrebno poznavanje kinetike kemijske reakcije in fizikalnih sprememb lepila in sistema lepilo-les. Utrjevanje različnih vrst in sestav lepila poteka preko različnih kemijskih reakcij, poleg tega pa je odvisno tudi od temperature. Splošni model hitrosti utrjevanja je (enačba (12)) (Ballerini, 1994; Park in sod., 1999; Harper in sod., 2001; Zombori in sod., 2003; Kamke in sod., 2004; Šernek, 2004; Šernek in Kamke, 2007):

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k \times f(\alpha) \quad \dots (12)$$

$$\begin{aligned} f(\alpha) &= \text{funkcija utrjevanja lepila} && (-) \\ k &= \text{reakcijska konstanta} && (1/s) \end{aligned}$$

Reakcijska konstanta k je odvisna od temperature, to odvisnost pa najbolje opiše Arrheniusova zveza (enačba (13)). Za uporabo Arrheniusove zveze mora utrjevanje potekati pri izotermnih pogojih.

$$k = A \times e^{\frac{-E}{RT}} \quad \dots (13)$$

E	=	aktivacijska energija	(J/mol)
A	=	Arrheniusov frekvenčni faktor	(1/s)
T	=	temperatura	(K)
R	=	plinska konstanta (8,314472)	(J/(K · mol))

Arrheniusov frekvenčni faktor (A) odraža število trkov, ki se morajo zgoditi v časovni enoti, da se reakcija nadaljuje, aktivacijska energija (E) pa energijo, ki je potrebna za začetek reakcije.

Oblika funkcije utrjevanja lepila je odvisna od vrste kemijske reakcije. Kiran in Iyer (1994) navajata več modelov za funkcijo utrjevanja. Homogene reakcijske modele sta razdelila v dve skupini: funkcija prvega reda (enačba (14)) in funkcija n -tega reda (enačba (15)). Za avtokatalisne reakcije pa sta predlagala enačbo (16).

$$f(\alpha) = 1 - \alpha \quad \dots (14)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \dots (15)$$

$$f(\alpha) = \alpha^m \times (1 - \alpha)^n \quad \dots (16)$$

Ballerini (1994) je za opis polikondenzacije FF lepil predlagal funkcijo n -tega reda (enačba (15)), pri čemer n predstavlja red reakcije. Isti model je uporaben tudi za UF lepila (Šernek in sod., 2000). Za utrjevanje pMDI lepila (Harper in sod., 2001) pa je primeren avtokatalitski model (enačba (16)), pri čemer sta m in n reda reakcije, njuna vsota pa je enaka redu celotne reakcije.

2.3.11 Korelacija med rezultati spremljanja utrjevanja z različnimi metodami

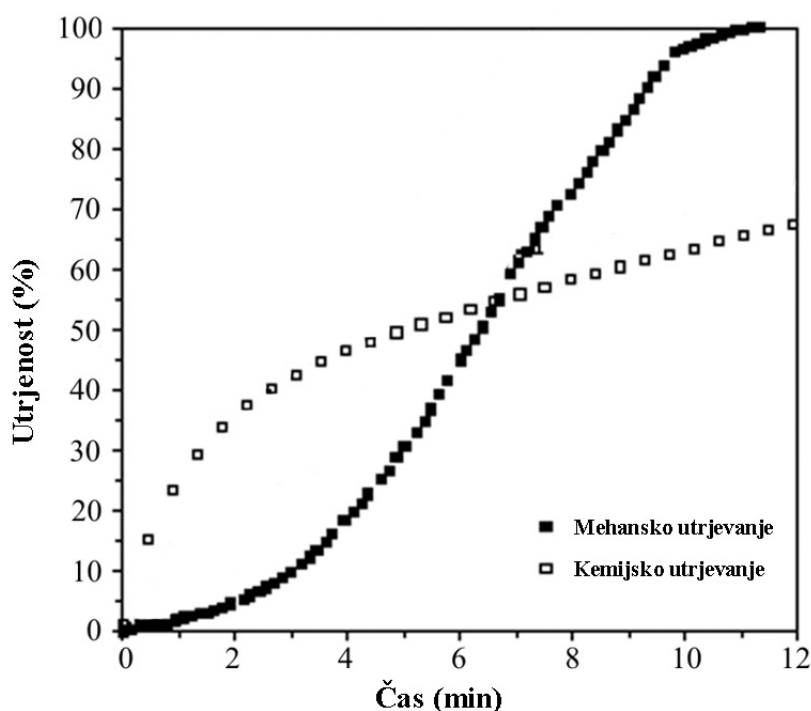
Več raziskovalcev se je ukvarjalo s proučevanjem utrjevanja lepil z uporabo dveh ali več različnih metod ter korelacijo med rezultati. Uporabili so različne kombinacije metod spremljanja utrjevanja:

- DMA in DSC: Christiansen in sod. (1993), Vazquez in sod. (2005),
- DSC, DEA in strižni test: Harper in sod. (2001),
- DGST in DSC: Heinemann in sod. (2002),
- DGST in TMA: Lecourt in sod. (2003),
- DGST in DEA: Šernek in sod. (2006), Šernek in Jošt (2008), Jošt in Šernek (2009).

Harper in sod. (2001) so izvedli DEA med procesom utrjevanja, DSC in strižni test pa so izvedli na delno do popolnoma utrjenih preskušancih lepljenih s pMDI lepilom. Prišli so do ugotovitve, da sta si kinetična modela utrjevanja, izpeljana iz DSC in DEA, podobna. Poleg tega pa navajajo, da lahko z DEA dokaj dobro določimo točko, ko je dosežena maksimalna strižna trdnost, pri čemer je zveza med stopnjo utrjenosti in strižno trdnostjo skoraj linearna.

Heinemann in sod. (2002) so ugotovili, da so rezultati spremljanja utrjevanja UF lepila z DSC in DGST metodo povezani. Poleg tega so pokazali, da rezultati DGST odražajo večje spremembe zaradi spremenjene sestave lepila kot rezultati DSC.

Pri proučevanju FF lepila (Christiansen in sod., 1993) in FUF taninskega lepila (Vazquez in sod., 2005) so z DSC in DMA ugotovili, da je končno mehansko utrjevanje hitreje zaključeno kot kemijsko utrjevanje. Ob tem Vazquez in sod. (2005) ugotavljajo, da je kemijsko utrjevanje v začetku hitrejše, vendar se kasneje hitreje povečuje mehansko utrjevanje in se zaključi, ko je kemijska pretvorba pod 70 % (slika 18).



Slika 18: Kemijsko in mehansko utrjevanje fenol-urea-formaldehidno-taninskega lepila v odvisnosti časa utrjevanja pri temperaturi 140 °C (Vazquez in sod., 2005)

Figure 18: Chemical and mechanical cure of phenol-urea-formaldehyde-tannin adhesive vs. time of cure at a temperature of 140 °C (Vazquez et al., 2005)

Z uporabo DGST in TMA pri proučevanju taninskih lepil so Lecourt in sod. (2003) ugotovili, da med rezultati obstaja linearna zveza.

DGST in DEA metodi so za proučevanje utrjevanja FF lepil uporabili Šernek in sod. (2006); Šernek in Jošt (2008); Jošt in Šernek (2009). Pri prvi raziskavi (Šernek in sod., 2006) so za lepljenje uporabili debelejšje preskušance (5 mm), zaradi česar je bil prehod toplote počasnejši. Pri temperaturi stiskanja 160 °C se je strižna trdnost začela graditi šele, ko je bila stopnja utrjenosti nad 0,9; glavna strižna trdnosti (85 %) pa se je formirala, ko je bila stopnja utrjenosti nad 0,98. Pri kasnejši raziskavi (Jošt in Šernek, 2009) pa so uporabili pet FF lepilnih mešanic in furnir debeline 1,1 mm, DEA meritve pa so opravili pri frekvenci 0,1 MHz. Prav tako so ugotovili, da se glavna trdnosti formira, ko je stopnja utrjenosti višja od 0,9, med rezultati pa obstaja eksponentna zveza.

3 MATERIAL IN METODE

Raziskavo za doktorsko disertacijo smo razdelili na dva dela. V prvem delu smo s standardnimi testi proučevali nekatere lastnosti lesa (gostota in vlažnost) in lepila (gostota, viskoznost, suhi ostanek, delež nehlapnih komponent in vrednost pH) ter ugotavljali dielektrične lastnosti lesa in tekočega lepila. V drugem, glavnem delu, raziskave pa smo proučevali utrjevanje lepila in graditev trdnosti lepilnega spoja. Uporabili smo različne metode: kemijski del utrjevanja smo spremljali z DSC, mehanske lastnosti smo spremljali z DMA, dielektrične lastnosti v lepilnem spoju smo spremljali z DEA in graditev strižne trdnosti lepilnega spoja smo spremljali z DGST.

3.1 MATERIAL

3.1.1 Priprava lesnih preskušancev

V raziskavi smo uporabili preskušance, izdelane iz bukovega luščenega furnirja (*Fagus sylvatica* L.), debeline 1,1 mm. Širina preskušancev je bila 30 mm, dolžina pa 110 mm oz. 150 mm. Iz celotne količine materiala smo izbrali le preskušance z gostoto v absolutno suhem stanju med 650 kg/m^3 in 720 kg/m^3 . Pred meritvami oz. lepljenjem so bili vsi preskušanci klimatizirani v klimi: $T = 22 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$ in $\varphi = 33 \% \pm 2 \%$, v kateri so preskušanci vzpostavili ravnovesno vlažnost $6,9 \% \pm 0,3 \%$.

3.1.2 Fenol-formaldehidno lepilo

V raziskavi smo uporabili fenol-formaldehidno (FF) lepilo tipa resol, proizvajalca Fenolit d.d., Borovnica, Slovenija. Lepilo je bilo v osnovi namenjeno lepljenju vezanega lesa. Po podatkih proizvajalca ima lepilo naslednje lastnosti (Preglednica 2):

Preglednica 2: Lastnosti lepila (podatki proizvajalca lepila - Fenolit)

Table 2: Properties of the adhesive (data provided by the manufacturer of the adhesive – Fenolit)

Lastnost	Vrednost
Vsebnost suhe snovi (DIN 16916 T2 (P))	45 %-46 %
Vsebnost baz	7 %-8 %
Iztočni čas (20 °C, $\phi 4$ mm)	90 s-110 s
% NaOH	6 %-7 %
Vsebnost prostega formaldehida	< 0,2 %
Vsebnost prostega fenola	< 0,2 %
Čas skladiščenja (pri 20 °C)	minimalno 30 dni

3.2 METODE

3.2.1 Proučevanje nekaterih lastnosti lesa

3.2.1.1 Ugotavljanje gostote in vlažnosti lesa

Gostoto in vlažnost lesa smo ugotavljali po dveh, nekoliko spremenjenih metodah iz standarda SIST EN 323 (1996) in SIST EN 322 (1996). Zaradi uporabe furnirja so bili preskušanci lažji kot jih predpisuje standard. Ugotavljanje gostote in vlažnosti lesa smo izvedli na skupnih preskušancih iz trakov bukovega luščenega furnirja dolžine 330 mm, širine 30 mm in debeline 1,1 mm. Pred izvedbo meritev so bili klimatizirani v komori pri $T = 22 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$ in $\varphi = 33 \% \pm 2 \%$. Trakove smo izmerili in stehali takoj po klimatiziranju in jih nato dali za 24 ur v sušilnik pri temperaturi $T = 103 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$. Dolžino trakov smo merili s tračnim metrom (na 1 mm natančno), širino s pomičnim merilom (na 0,01 mm natančno), debelino z mikrometrom (na 0,001 mm natančno), tehtali pa smo na 0,001 g natančno. Širino in debelino smo izmerili na štirih mestih po celotni dolžini traku, za izračun pa smo uporabili povprečne vrednosti. Po končanem sušenju smo trakove ponovno izmerili in stehali. Gostoto vlažnega lesa smo izračunali po enačbi (17), gostoto suhega lesa po enačbi (18) in vlažnost lesa po enačbi (19):

$$\rho_u = \frac{m_u}{l_u \cdot b_u \cdot t_u} \cdot 1000 \quad \dots (17)$$

$$\rho_0 = \frac{m_0}{l_0 \cdot b_0 \cdot t_0} \cdot 1000 \quad \dots (18)$$

$$H = \frac{m_u - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad \dots (19)$$

ρ_u	=	gostota vlažnega lesa	(g/cm ³)
ρ_0	=	gostota suhega lesa	(g/cm ³)
H	=	vlažnost lesa	(%)
m_u	=	masa vlažnega traku lesa	(g)
l_u	=	dolžina vlažnega traku lesa	(mm)
b_u	=	povprečna širina vlažnega traku lesa	(mm)
t_u	=	povprečna debelina vlažnega traku lesa	(mm)
m_0	=	masa suhega traku lesa	(g)
l_0	=	dolžina suhega traku lesa	(mm)
b_0	=	povprečna širina suhega traku lesa	(mm)
t_0	=	povprečna debelina suhega traku lesa	(mm)

3.2.1.2 Ugotavljanje dielektričnih lastnosti lesa

Dielektrične lastnosti lesa (furnirja) smo merili s sondo Agilent 16451B Dielectric Test Fixture (slika 19), priključeno na napravo Agilent 4285A Precision LCR meter. Agilent 4285A Precision LCR meter je namenjen merjenju različnih električnih in dielektričnih veličin (impedanca, induktivnost, kapacitivnost, upornost, prevodnost, izgubni faktor, fazni kot, ...), deluje pa na frekvenčnem območju med 75 kHz in 30 MHz. Sonda za merjenje dielektričnih lastnosti trdnih snovi Agilent 16451B Dielectric Test Fixture omogoča merjenje s kontaktno ali z nekontaktno metodo, deluje pa v temperaturnem območju med 0 °C in 55 °C. Meritve lahko opravimo v celotnem frekvenčnem območju delovanja LCR metra. Glede na velikost preskušanca lahko izbiramo med dvema premeroma elektrod (5 mm in 38 mm). Pri kontaktni metodi mora biti preskušanec popolnoma v stiku z obema elektrodama (gladki in vzporedni površini), pri nekontaktni metodi pa ni nujno, da je preskušanec v popolnem kontaktu z obema elektrodama (lahko je zviti, hrapavi, ...).



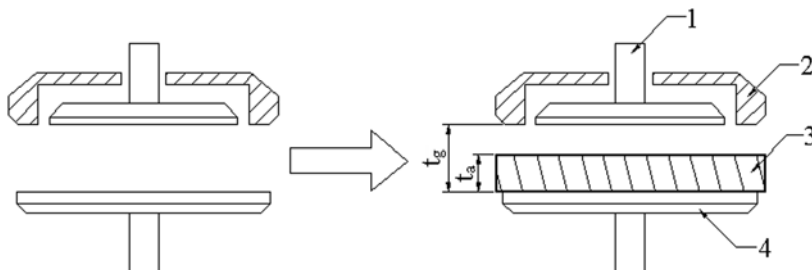
Slika 19: Sonda za merjenje dielektričnih lastnosti trdnih snovi (Agilent 16451B Dielectric Test Fixture)

Figure 19: Probe for measuring the dielectric properties of liquids (Agilent 16452A Liquid Test Fixture)

Merjenje dielektričnih lastnosti furnirja smo opravili pri sobni temperaturi (23 °C) po nekontaktni metodi (Mravljak in sod., 2007). Uporabili smo manjšo elektrodo (8 mm), s katero smo merili dielektrične lastnosti preskušancev iz bukovega luščenega furnirja dimenzije 30 mm × 30 mm in debeline 1,1 mm. Preskušanci so bili pred meritvijo klimatizirani v klimi $T = 22 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$ in $\varphi = 33 \% \pm 2 \%$. Ugotavljali smo dielektrične lastnosti 16-ih preskušancev pri 26-ih frekvencah. Izbrali smo frekvence med 79,4 kHz in 25,1 MHz, ki so bile razporejene logaritemsko (10^x Hz ; pri čemer je bil x: 4,9; 5,0; 5,1; ...; 7,3 in 7,4).

Postopek meritve dielektričnih lastnosti furnirja (nekontaktna metoda):

1. meritev kapacitivnosti (C_{s1}) in izgubnega faktorja (D_1) prazne sonde – pri vseh frekvencah (slika 20 levo),
2. meritev debeline in izračun povprečne debeline (t_a) preskušanca,
3. meritev kapacitivnosti (C_{s2}) in izgubnega faktorja (D_2) sonde s preskušancem – pri vseh frekvencah (slika 20 desno).



Slika 20: Princip merjenja dielektričnih lastnosti trdnih snovi po nekontaktni metodi: prazna sonda (levo) in sonda s preskušancem (desno); premična elektroda (1), varovalna elektroda (2), diskast preskušanec iz lesa (3) in fiksna elektroda (4) (Mravljak in sod., 2007)

Figure 20: Principle of measurement of the dielectric properties of solids by the non-contact method: empty probe (left) and probe with specimen (right); guarded electrode (1), guard electrode (2), disk specimen of wood (3) and unguarded electrode (4) (Mravljak et al., 2007)

Na osnovi izmerjenih vednosti smo nato izračunali dielektrično vrednost (ε) – enačba (20) in izgubni faktor ($\tan \delta$) – enačba (21):

$$\varepsilon = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{C_{s1}}{C_{s2}}\right) \times \frac{t_g}{t_a}} \quad \dots (20)$$

$$\tan \delta = D_2 + \varepsilon_r \times (D_2 - D_1) \times \left(\frac{t_g}{t_a} - 1\right) \quad \dots (21)$$

ε	=	dielektrična vrednost preskušanca	(-)
$\tan \delta$	=	izgubni faktor preskušanca	(-)
C_{s1}	=	kapacitivnost sonde brez preskušanca	(F)
C_{s2}	=	kapacitivnost sonde s preskušancem	(F)
t_a	=	povprečna debelina preskušanca	(mm)
t_g	=	razmik med elektrodama	(mm)
D_1	=	izgubni faktor sonde brez preskušanca	(-)
D_2	=	izgubni faktor sonde s preskušancem	(-)

3.2.2 Proučevanje nekaterih lastnosti lepila v tekočem stanju

3.2.2.1 Ugotavljanje gostote lepila

Gostoto lepila smo ugotavljali po standardu SIST EN 542 (2003). Za ugotavljanje gostote lepila smo uporabili piknometre z nazivnim volumnom 50 mL. Vsa tehtanja (na 1 mg natančno) smo izvajali po temperiranju v vodni kopeli pri $T = 23 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$. Najprej smo stehali prazen piknometar (m_0), nato pa smo ga napolnili z destilirano vodo s temperaturo 23 °C ter ponovno stehali (m_1). Prazen piknometar smo nato previdno napolnili z lepilom in ponovno stehali (m_2). Gostoto lepila smo izračunali po enačbi (22).

$$\rho = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot \rho_w \quad \dots (22)$$

ρ	=	gostota preskušenelega lepila	(g/mL)
m_0	=	masa praznega piknometra	(g)
m_1	=	masa piknometra napolnjenega z vodo	(g)
m_2	=	masa piknometra napolnjenega z lepilom	(g)
ρ_w	=	gostota destilirane vode pri temperaturi preskušanja	(g/mL)
		$\rho_w (T = 23 \text{ °C}) = 0,9975 \text{ g/mL}$	

3.2.2.2 Ugotavljanje viskoznosti lepila

Viskoznost lepila smo ugotavljali iz iztočnih časov, ki smo jih izmerili v skladu s standardom DIN 53 211 (1987). Uporabili smo iztočno čašo s premerom šobe 4 mm. Meritve smo izvajali pri standardnih pogojih ($T = 23 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$ in $\varphi = 50 \% \pm 5 \%$). Izvedli smo tri meritve in izračunali kinematično viskoznost (ν) po enačbi (23) (DIN 53 211, 1987). Iz kinematične viskoznosti smo po enačbi (24) izračunali še dinamično viskoznost (η).

$$\nu = 4,57 \cdot t - \frac{452}{t} \quad \dots (23)$$

ν	=	kinematična viskoznost	(mm ² /s)
t	=	iztočni čas	(s)

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad \dots (24)$$

η	=	dinamična viskoznost	(mPa · s)
ρ	=	gostota lepila	(g/mL)

3.2.2.3 Ugotavljanje suhe snovi lepila

Ugotavljanje deleža suhe snovi lepila smo izvedli v skladu s standardom SIST EN 827 (2006). Najprej smo petrijevko (premera 60 mm ± 5 mm) za 30 minut postavili v sušilnik ($T = 135 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$), jo nato ohladili in tehtali (m_1). V petrijevko smo dali 4 g ± 0,4 g lepila in zopet tehtali (m_2). Zatem smo petrijevko z lepilom dali v sušilnik ($T = 135 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$) za 180 min ± 1 min, jo v eksikatorju ohladili in tehtali (m_3). Delež suhe snovi lepila smo nato izračunali po enačbi (25):

$$C_1 = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad \dots (25)$$

C_1	=	suha snov lepila	(%)
m_1	=	masa prazne petrijevke	(g)
m_2	=	masa petrijevke z lepilom	(g)
m_3	=	masa petrijevke s suhim lepilom	(g)

3.2.2.4 Ugotavljanje deleža nehlapnih komponent lepila pri sobni temperaturi

Ugotavljanje deleža nehlapnih komponent lepila smo izvedli v vakuumskem sušilniku pri sobni temperaturi (23 °C) in absolutnem tlaku manjšem od 0,1 bara. Postopek je bil podoben kot pri ugotavljanju suhe snovi lepila (poglavje 3.2.2.3). Uporabili smo petrijevko premera 60 mm ± 5 mm, jo tehtali (m_1) in v petrijevko dodali 3,4 g ± 0,4 g lepila ter vse skupaj tehtali (m_2). Petrijevko z lepilom smo nato za 7 dni dali v vakuumski sušilnik in jo zatem ponovno tehtali (m_3). Vsebnost nehlapnih komponent lepila smo izračunali po enačbi (26):

$$NV_{v,7} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad \dots (26)$$

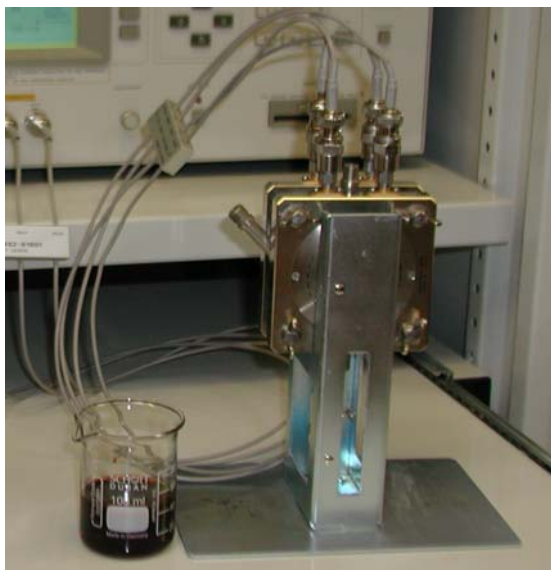
$NV_{v,7}$	=	nehlapne komponente lepila (7 dni v vakuumu)	(%)
m_1	=	masa prazne petrijevke	(g)
m_2	=	masa petrijevke z lepilom	(g)
m_3	=	masa petrijevke z nehlapnim delom lepila	(g)

3.2.2.5 Ugotavljanje vrednosti pH lepila

Ugotavljanje vrednosti pH lepila smo izvedli v skladu z standardom SIST EN 1245 (2000). Meritve smo izvedli pri temperaturi 23 °C s triodno pH sondo priključeno na Orion Star Series Meter proizvajalca Thermo Electron. Izvedli smo 5 meritev vrednosti pH lepila.

3.2.2.6 Ugotavljanje dielektričnih lastnosti tekočega lepila

Dielektrične lastnosti lepila smo merili s pomočjo sonde Agilent 16452A Liquid Test Fixture (slika 21), priključene na Agilent 4285A Precision LCR Meter. Sonda za merjenje dielektričnih lastnosti tekočin Agilent 16452A Liquid Test Fixture omogoča merjenje na temperaturnem območju med $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ter enakem frekvenčnem območju kot LCR Meter. Premer elektrod sonde je 38 mm, uporabili pa smo 1 mm razmik med elektrodama.



Slika 21: Sonda za merjenje dielektričnih lastnosti tekočin (Agilent 16452A Liquid Test Fixture)

Figure 21: Probe for measuring the dielectric properties of solids: (Agilent 16451B Dielectric Test Fixture)

Meritve smo razdelili v dva sklopa: meritve pri sobni temperaturi in meritve pri povišani temperaturi. Meritev pri sobni temperaturi ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) smo izvedli v normalno stoječi sondi (slika 21), medtem ko smo meritve pri povišani temperaturi izvedli s sondo, ki je bila potopljena v vodni kopeli Kambič WB 30 (slika 22). Pri temperaturah $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ smo opravili po tri ponovitve z lepilom, pri vsaki polnitvi pa smo izvedli štiri meritve. Za temperature $84\text{ }^{\circ}\text{C}$, $88\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ pa smo izvedli le eno ponovitev z lepilom, izvedli pa smo po štiri meritve. Meritve smo izvedli pri enakih frekvencah kot pri ugotavljanju dielektričnih lastnosti lesa (poglavje 3.2.1.2).

Postopek meritve dielektričnih lastnosti tekočega lepila (ena polnitev):

- 1.* segrevanje sonde v vodni kopeli do želene temperature,
2. meritev kapacitivnosti (C_0) prazne sonde – zraka (vse frekvence),
3. vbrizganje lepila v sondo ($\sim 5\text{ mL}$),
- 4.* segrevanje lepila in sonde v kopeli do želene temperature,
5. meritev temperature (T), kapacitivnosti (C_p) in upornosti (R_p) sonde z lepilom (vse frekvence); meritve ponovimo 4-krat,
6. praznjenje in čiščenje sonde.

* 1. in 4. korak smo pri sobni temperaturi ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) izpustili.

Na osnovi izmerjenih vrednosti smo nato izračunali dielektrično vrednost (ε) – enačba (27) in izgubni faktor ($\tan \delta$) lepila – enačba (28):

$$\varepsilon = \frac{C_p}{C_0} \quad \dots (27)$$

$$\tan \delta = \frac{1}{(2 \cdot \pi \cdot f) \cdot C_p \cdot R_p} \quad \dots (28)$$

ε	=	dielektrična vrednost lepila	(-)
C_0	=	kapacitivnost prazne sonde	(F)
C_p	=	kapacitivnost sonde z lepilom	(F)
$\tan \delta$	=	izgubni faktor lepila	(-)
f	=	frekvenca meritve	(Hz)
R_p	=	upornost sonde z lepilom	(Ω)



Slika 22: Merjenje dielektričnih lastnosti lepila v vodni kopeli pri povišani temperaturi (50 °C - 90 °C)

Figure 22: Measuring of the dielectric properties of adhesive in a water bath at higher temperatures (50 °C - 90 °C)

3.2.3 Proučevanje sistema les – tekoče lepilo

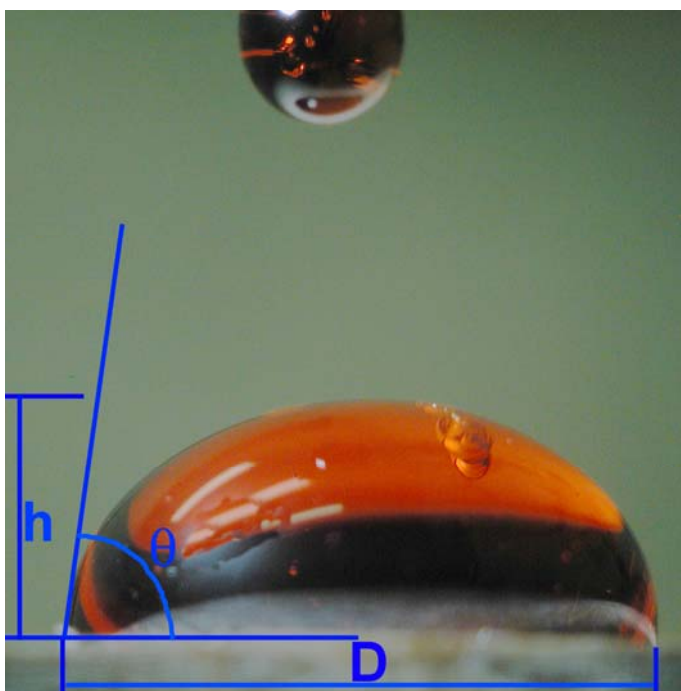
3.2.3.1 Ugotavljanje kontaktnega kota

Za merjenje kontaktnega kota FF lepila na površini lesa smo pripravili preskušavec bukovega luščenega furnirja dolžine 100 mm, širine 30 mm in debeline 1,1 mm. Kontaktni kot smo ugotavljali posredno na osnovi merjenja višine in širine kapljice lepila. Meritve kontaktnega kota smo izvedli na posnetkih razlivanja šestih kapljic FF lepila. Lepilo smo na preskušavec nanašali 5 mm do 10 mm od roba preskušanca z injekcijsko iglo. Pred

nanosom lepila smo površino furnirja rahlo obrusili z brusnim papirjem št. 120. Razlivanje kapljice smo spremljali preko mikroskopa OLYMPUS SZX12 z 22-kratno povečavo. Z digitalnim fotoaparatom (OLYMPUS C3040Z) smo posneli 65 s razlivanja kapljice (z 12-imi posnetki v sekundi). Na posnetku smo najprej ugotovili trenutek, ko se je začela kapljica razlirati ($t = 0$ s), ki smo ga definirali z odtrganjem kapljice od injekcijske igle + 1 s. S posnetka smo nato izbrali slike kapljice lepila pri 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 in 60 s. V nadaljevanju smo s programom za analizo slike OLYMPUS DP-SOFT izmerili višino (h) in premer (D) kapljice lepila, ki je bila v stiku z lesom (slika 23). Ob predpostavki, da ima kapljica FF lepila na površini substrata (lesa) obliko krogelnega odseka, lahko kontaktni kot (θ) izračunamo iz trigonometrične korelacije (enačba (29)):

$$\theta = 2 \cdot \arctan\left(\frac{2 \cdot h}{D}\right) \quad \dots (29)$$

θ	=	kontaktni kot	(°)
h	=	višina kapljice	(mm)
D	=	premer oz. širina kapljice v stiku s površino	(mm)



Slika 23: Parametri za izračun kontaktnega kota

Figure 23: Parameters for calculation of the contact angle

3.2.4 Proučevanje utrjevanja lepila

3.2.4.1 Proučevanje utrjevanja FF lepila z DSC

Kemijski del utrjevanja FF lepila smo spremljali z DSC metodo, ki smo jo izvedli z napravo Mettler Toledo DSC 821e (slika 24). Za merjenje smo uporabili lepilo brez hlapnih komponent, ki smo ga pripravili, kot je opisano v poglavju 3.2.2.4. Lepilo smo zatehtali (8 mg-14 mg) v lonček za DSC analizo. Ker so pri procesu reakcije nastajali različni hlapni produkti, smo uporabili visokotlačni lonček, ki prenese tlak do 2 MPa. DSC meritev smo izvedli na temperaturnem območju med 25 °C in 300 °C, in sicer s tremi različnimi hitrostmi segrevanja: 5 °C/min, 10 °C/min in 20 °C/min. Za vodenje procesa in analizo meritev smo uporabili program Mettler Toledo STAR^e SW 8.10. Na podlagi meritev pri treh različnih hitrostih segrevanja smo z uporabo algoritma »Model-free Kinetic« izračunali simulacijo dogajanja pri izotermnih pogojih.



Slika 24: Naprava za izvedbo meritev DSC (Mettler Toledo DSC 821e)

Figure 24: Device for DSC measurements (Mettler Toledo DSC 821e)

3.2.4.2 Proučevanje utrjevanja FF lepila z DMA

Spremljanje mehanskega utrjevanja FF lepila po metodi DMA smo izvedli z napravo Mettler Toledo DMA/STDA 861e (slika 25 - levo). Naprava deluje v temperaturnem območju od -150 °C do 500 °C, preskušane pa vzbujajo s frekvenco med 0,001 Hz in 1000 Hz ter s silo med 0,001 N do 40 N. Poleg tega ima na voljo šest različnih načinov vpetja preskušanca. Za spremljanje utrjevanja lepila smo uporabili enojno konzolno vpetje (slika 25 - desno), saj je po navodilih proizvajalca le-to primerno za preskušance, ki se med meritvijo krčijo oz. nabrekajo po dolžini. Pri tem vpetju je ena stran preskušanca vpeta v

fiksen del (leva stran), medtem ko je druga stran preskušanca vpeta v premikajoči se del (sredina naprave), ki zagotavlja oscilirajočo silo. Za tako vpetje je geometrijski faktor v enačbi (2) izračunan po enačbi (30):

$$g = \frac{l^3}{w \cdot t^3} \quad \dots (30)$$

g	=	geometrijski faktor	(m^{-1})
l	=	prosta dolžina vpetega preskušanca (med vpetjem)	(m)
w	=	širina preskušanca	(m)
t	=	debelina preskušanca	(m)

Uporabili smo bukov rezan furnir nazivne debeline 0,5 mm, ki smo ga klimatizirali, kot je opisno v poglavju 3.1.1. Pripravili smo več preskušancev. Rezali smo po dva preskušanca hkrati, in sicer iz dveh zaporednih (sosednjih) furnirnih listov. Preskušance smo razrezali na širino 8 mm in dolžino 60 mm (slika 26 – zgoraj). Meritve smo izvedli na območju od 40 °C do 200 °C, pri frekvenci nihanja 1 Hz in z razmikom med vpenjalnimi čeljustmi $l = 32,5$ mm. Pri meritvi smo v program vnesli dve omejitvi: maksimalna amplituda $L_a = 0,1$ mm oz. maksimalna sila $F_a = 30$ N.

Meritve smo izvedli na dveh različnih preskušancih z naslednjimi kombinacijami furnirja in FF lepila:

- 2 lista absolutno suhega furnirja z enostransko nanesenim FF lepilom,
- 2 lista vlažnega furnirja z enostransko nanesenim FF lepilom.

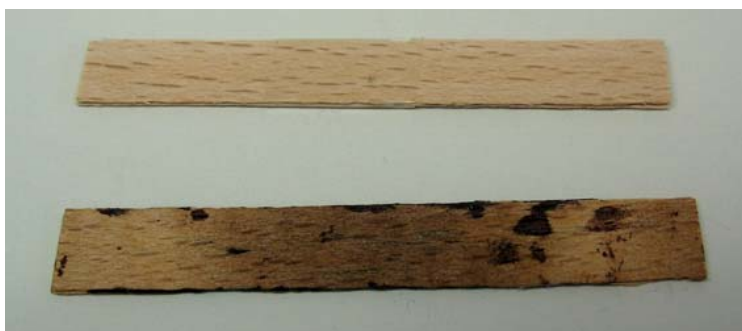
Postopek priprave:

1. klimatiziranje preskušancev (vsaj 7 dni),
2. razrez furnirja na manjše preskušance (v parih),
3. ponovno klimatiziranje preskušancev (1 dan),
4. predstiskanje preskušanca v primežu (30 minut),
5. meritev dimenzij (širina, debelina, dolžina) in mase preskušanca pred preskusom,
6. vpetje preskušanca v napravo (sobna temperatura),
7. meritev na temperaturnem območju med 40 °C in 200 °C,
8. ohlajevanje naprave in preskušanca,
9. meritev dimenzij (širina, debelina, dolžina) in mase preskušanca po preskusu.



Slika 25: Naprava za izvedbo meritev DMA (Mettler Toledo DMA/STDA 861e) (levo) in enojno konzolno vpetje (desno)

Figure 25: Device for measuring DMA (Mettler Toledo DMA/STDA 861e) (left) and single cantilever clamp (right)



Slika 26: Preskušavec za DMA meritev: pred meritvijo (zgoraj) in po meritvi (spodaj)

Figure 26: Specimen for DMA measurement: before measurement (above) and after measurement (below)

3.2.4.3 Proučevanje utrjevanja FF lepila z dielektrično analizo na sistemu lepilo – les

Utrjevanje FF lepila smo spremljali tudi z metodo merjenja dielektričnih lastnosti lepilnega spoja. Z namenom zagotovitve čim bolj primerljivih pogojev z drugim eksperimentom (proučevanje graditve trdnosti lepilnega spoja – poglavje 3.2.4.4) smo meritve izvajali v majhni, vroči stiskalnici. Za merjenje dielektričnih lastnosti smo uporabili IDEX senzor, ki je bil vstavljen v lepilni spoj in priključen na LCR Meter (Agilent 4285A) – slika 27. Uporabljali smo ploščati senzor IDEX, model 066S, proizvajalca Micromet instruments.

Senzor je sestavljen iz poliamidne podlage velikosti $36 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 0,2 \text{ mm}$, na kateri so elektrode iz niklja (vzporedni pasovi prevodnega materiala). Razmik med pasovi elektrod je $115 \text{ }\mu\text{m}$, kar hkrati tudi predstavlja globino (debelino) merjenja dielektričnih lastnosti. Ker je globina merjenja sorazmerno majhna, s senzorjem vstavljenim v lepilni spoj merimo spremembe v lepilu in spremembe na mejnem območju med lepilom in lesom, ne merimo pa sprememb v lesu. Meritve smo izvedli pri treh frekvencah elektromagnetnega polja: 100 kHz, 1 MHz in 10 MHz.

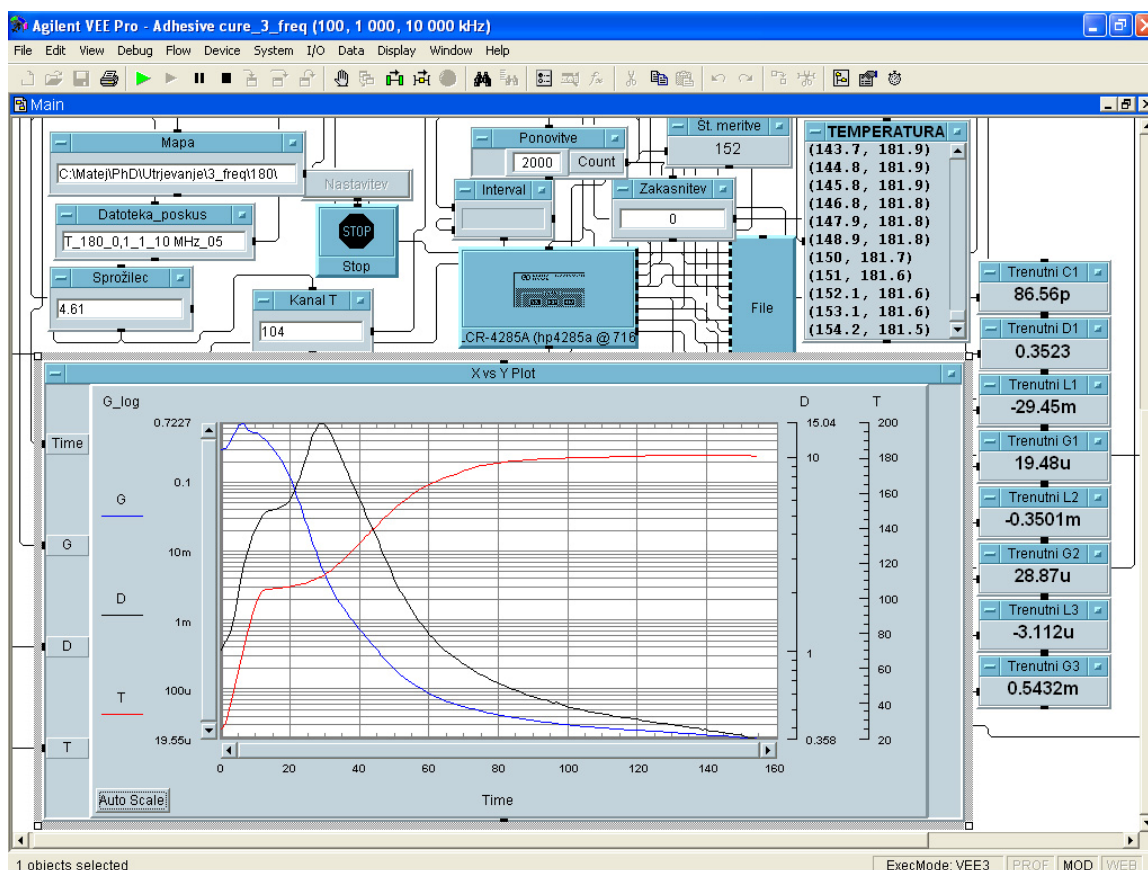


Slika 27: Agilent 4285A LCR Meter pripravljen za spremljanje utrjevanja z DEA (levo) in ploščati IDEX senzor (desno)

Figure 27: Agilent 4285A LCR Meter ready for cure monitoring by DEA (left) and fringe field IDEX sensor (right)

Poleg spremljanja dielektričnih lastnosti smo spremljali tudi spremembo temperature v lepilnem spoju. Temperaturo smo merili s termočlenom tipa J, priključenim na Agilent 34970A Data Acquisition / Switch Unit. Obe napravi (LCR Meter in Data Acquisition / Switch Unit) sta bili z GB-IB – USB vmesnikom priključeni na računalnik. Na računalniku nameščeni program Agilent VEE Pro 7.0 nam je preko pod-programskega vmesnika služil za vodenje meritev in zbiranje podatkov (slika 28). Celotna meritev je potekala nekaj več kot 620 s in je bila razdeljena v več ciklov. Potek meritve enega cikla (slika 29):

1. meritev temperature (T),
2. nastavitve frekvence ($f_1 = 100 \text{ kHz}$),
3. meritev kapacitivnosti (C_{f1}) in izgubnega faktorja ($\tan \delta_{f1}$) pri frekvenci (f_1),
4. meritev induktivnosti (L_{f1}) in prevodnosti (G_{f1}) pri frekvenci (f_1),
5. nastavitve frekvence ($f_2 = 1 \text{ MHz}$),
6. meritev induktivnosti (L_{f2}) in prevodnosti (G_{f2}) pri frekvenci (f_2),
7. nastavitve frekvence ($f_3 = 10 \text{ MHz}$),
8. meritev induktivnosti (L_{f3}) in prevodnosti (G_{f3}) pri frekvenci (f_3),
9. zakasnitev (t_{zak}).



Slika 28: Programski vmesnik za spremljanje utrjevanja lepila

Figure 28: Program interface for monitoring the curing of adhesive

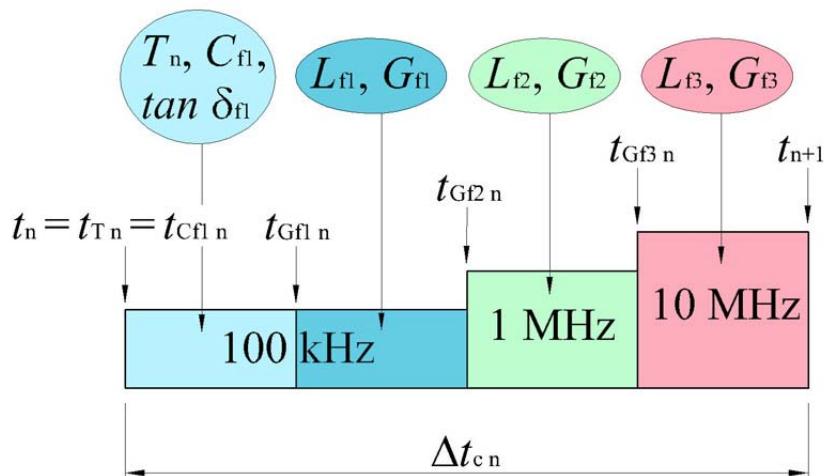
Povprečen čas za meritev enega cikla ($\overline{\Delta t_c}$) je bil okrog 1 sekunde. Vsi cikli niso bili enako dolgi, saj je bilo prvih nekaj ciklov (okrog 10) daljših (~1,4 s), medtem ko so bili ostali krajši (med 0,85 s in 1 s). Program nam je v datoteko zabeležil vrednosti za vsak cikel v naslednjem vrstnem redu: čas ob meritvi temperature (t_T), temperaturo (T); kapacitivnost (C_{f1}), izgubni faktor ($\tan \delta_{f1}$), induktivnost (L_{f1}) in prevodnost (G_{f1}) pri prvi frekvenci; induktivnost (L_{f2}), prevodnost (G_{f2}) pri drugi frekvenci; ter induktivnost (L_{f3}) in prevodnost (G_{f3}) pri tretji frekvenci. Zaradi različnih časov posameznih ciklov in časovnega zamika med posameznimi meritvami smo za vsako meritev v ciklu posebej ugotovili čas (t_T , t_{Cf1} , t_{Gf1} , t_{Gf2} , t_{Gf3}) (slika 29). Ob predpostavki, da je čas za vsak posamezen par meritev z LCR metrom enak, smo posamezne čase izračunali po enačbah (31), (32) in (33):

$$t_{Gf1n} = t_n + \frac{t_{n+1} - t_n}{4} \quad \dots (31)$$

$$t_{Gf2n} = t_n + \frac{t_{n+1} - t_n}{2} \quad \dots (32)$$

$$t_{Gf3n} = t_n + \frac{(t_{n+1} - t_n) \cdot 3}{4} \quad \dots (33)$$

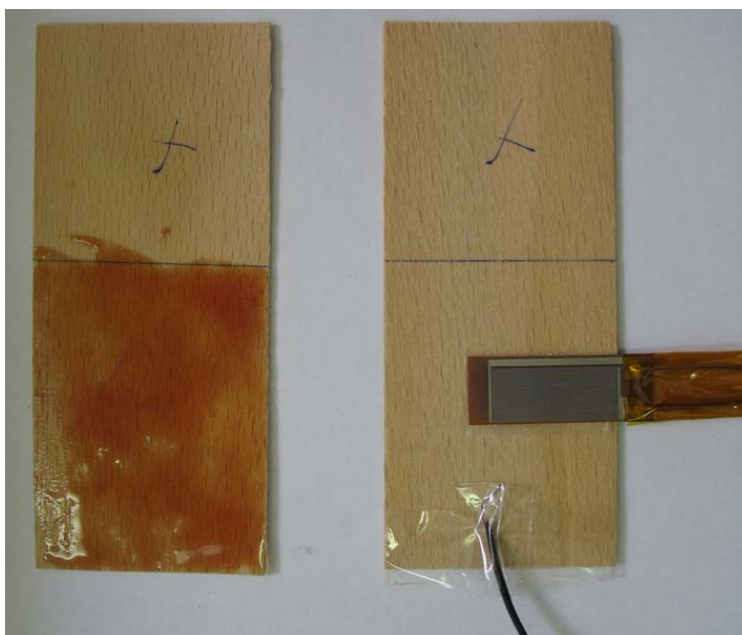
- t_{Gf1n} = čas ob meritvi prevodnosti pri frekvenci 100 kHz v n-ciklu (s)
- t_{Gf2n} = čas ob meritvi prevodnosti pri frekvenci 1 MHz v n-ciklu (s)
- t_{Gf3n} = čas ob meritvi prevodnosti pri frekvenci 10 MHz v n-ciklu (s)
- t_n = čas ob začetku n-cikla (zabeležen s programom) (s)
- t_{n+1} = čas ob začetku naslednjega (n + 1) cikla (program) (s)



Slika 29: Shematski prikaz časovnega poteka enega cikla meritve DEA pri treh frekvencah

Figure 29: Schematic time representation of one DEA measurement cycle at three frequencies

Za spremljanje utrjevanja smo uporabili dva koščka bukovega luščenega furnirja debeline 1,1 mm, širine 30 mm in dolžine 110 mm. Na prvi furnir smo nanegli lepilo (200 g/m^2), na drugega pa smo pritrdili IDEX senzor in termočlen (slika 30). Lepilo smo nanegli le na del, ki je bil v stiskalnici (spodnji del – 60 mm), medtem ko na zgornji del (50 mm) lepila nismo nanegli. Po sestavi preskušanca smo njegov spodnji del (60 mm) stisnili v stiskalnici pri tlaku stiskanja 1,2 MPa in utrjevanje izvedli pri različnih temperaturah plošč stiskalnice: 140 °C, 160 °C, 180 °C in 200 °C.



Slika 30: Priprava preskušanca za spremljanje utrjevanja z DEA pred sestavo: preskušavec z nanesenim lepilom (levo) ter preskušavec z IDEX senzorjem in termočlenom (desno)

Figure 30: Specimen for cure monitoring with DEA before assembly: specimen with adhesive (left), specimen with IDEX sensor and thermocouple (right)

3.2.4.3.1 Proučevanje vpliva deleža suhe snovi lepila na utrjevanje

Vpliv deleža suhe snovi lepila na utrjevanje lepila smo ugotavljali z dielektrično analizo na preskušancih z delno posušenim lepilom. Na en preskušavec iz furnirja smo nanegli lepilo v količini 200 g/m^2 . Izmerili smo maso furnirja in maso nanesenega lepila. Več tako pripravljenih preskušancev smo za določen odprti vmesni čas (med 30 min in 120 min) dali v klimo $T = 22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ in $\phi = 33 \% \pm 2 \%$ (preglednica 3). Po fazi "sušenja" smo jih vzeli iz komore, ponovno stehali in izračunali delež suhe snovi v lepilnem spoju (C_{spoj}) ob predpostavki deleža suhe snovi lepila $C_1 = 46,2 \%$ (poglavje 4.2.3) po enačbi (34). Postopek meritve DEA pa je bil podoben, kot je opisano v poglavju 3.2.4.3, ob tem da smo izvedli le prve štiri korake cikla (frekvenca $0,1 \text{ MHz}$) in meritve opravili samo pri temperaturi stiskalnice $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$C_{\text{spoj}} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot C_1}{m_3 - m_1} \cdot 100 \quad \dots (34)$$

C_{spoj}	=	suha snov lepila v lepilnem spoju	(%)
C_1	=	suha snov lepila	(%)
m_1	=	masa furnirja	(g)
m_2	=	masa furnirja z nanesenim lepilom	(g)
m_3	=	masa furnirja z delno suhim lepilom	(g)

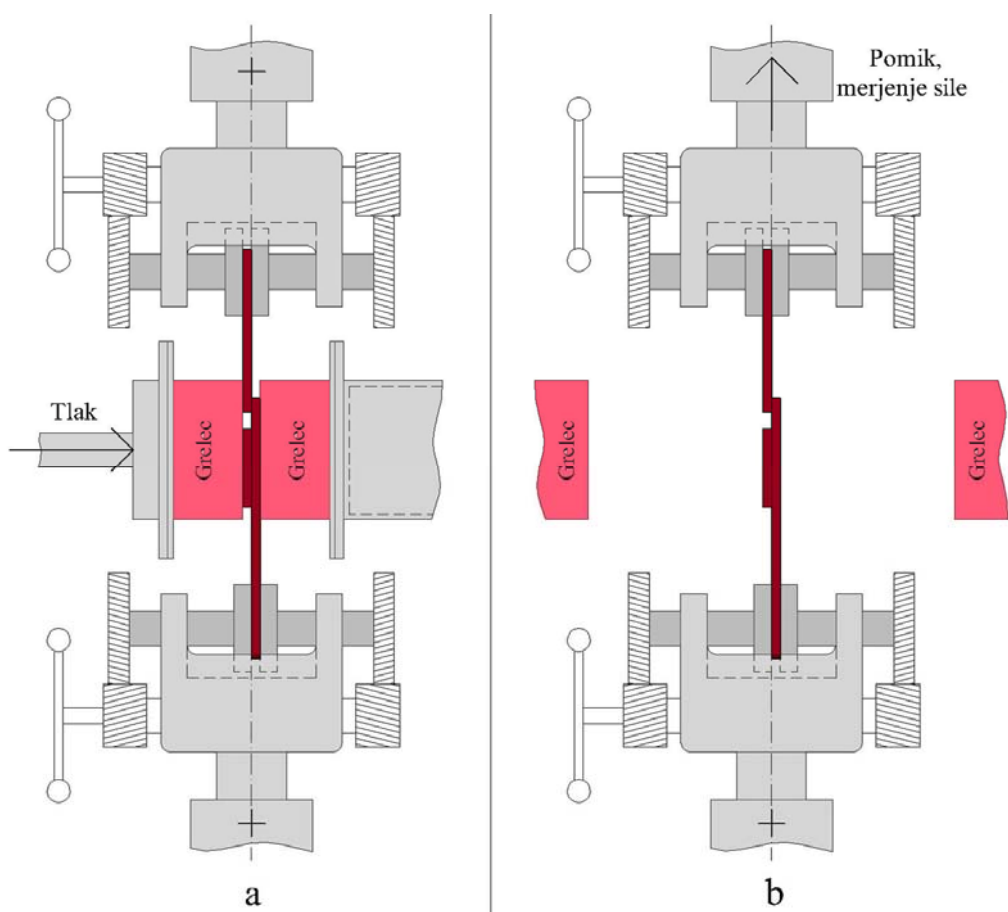
Preglednica 3: Suha snov lepila v lepilnem spoju v odvisnosti od odprtega vmesnega časa

Table 3: Amount of solids content of the adhesive in the adhesive bond layer at different open assembly times

Preskušaneec	Čas po nanosu lepila – odprti vmesni čas (min)	Suha snov lepila v lepilnem spoju (%)
1	30	59,1
2	45	65,3
3	90	74,1
4	120	88,2

3.2.4.4 Proučevanje graditve strižne trdnosti FF lepilnega spoja

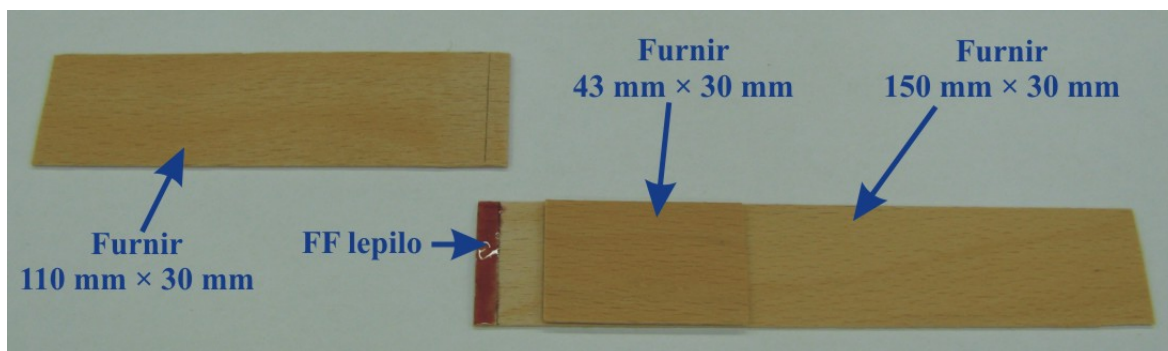
Proučevanje graditve strižne trdnosti FF lepilnega spoja smo izvedli z metodo DGST. Na testirni stroj Zwick Z100 smo namestili dva grelca, ki sta služila kot majhna vroča stiskalnica (slika 31). Desni grelec smo v položaju za stiskanje fiksirali ročno, medtem ko smo z levim grelcem s pomočjo pnevmatskega cilindra zagotovili tlak. Grelca sta imela omogočen pomik v vertikalni smeri (± 2 mm iz začetne lege), poleg tega pa se je lahko desni grelec prilagodil nevporednosti površine preskušanca ali nevporednosti med levim in desnim grelcem. Regulacija temperature je bila izvedena s PID regulatorjem, ločeno za vsak grelec posebej. S tako regulacijo je bila temperatura glede na nastavljeno vrednost med preskusom v območju $\pm 0,5$ °C.



Slika 31: Shematski prikaz izvedbe meritve z metodo DGST: stiskanje preskušanca – čas utrjevanja (a) in ugotovitev strižne trdnosti lepilnega spoja (b)

Figure 31: Schematic representation of measurement with the adopted ABES method: pressing of the specimen – curing (a), and determination of the shear strength of the adhesive bond (b)

Za proučevanje graditve trdnosti smo uporabili dva trakova luščenega furnirja debeline 1,1 mm in širine 30 mm. Trakova furnirja sta bila različno dolga: prvi 150 mm in drugi 110 mm. Zaradi boljše in enakomerne omočitve površine smo oba furnirja na območju, ki smo ga lepili, predhodno zbrusili z brusnim papirjem št. 120. Lepilo smo v količini 200 g/m^2 nanесли na konec daljšega koščka furnirja (slika 32), pri čemer je bila prekrivna površina 150 mm^2 ($30 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$). Pri tako majhni lepilni površini je potrebna majhna količina lepila ($30 \mu\text{g}$), ki pa smo jo najlažje zagotovili s prostorninskim nanosom lepila ($24,9 \mu\text{L}$) s Transferpipetorjem. Po nanosu lepila smo dva koščka furnirja sestavili v lepljenec. Tega smo nato vpeli v čeljusti testirnega stroja in stisnili kot v vroči stiskalnici s tlakom $1,2 \text{ MPa}$ (slika 31a). Zaradi uporabe dokaj velikega pnevmatskega cilindra in grobe nastavitve tlaka zraka v cilindru smo majhni prekrivni površini lepljenca (150 mm^2) za lažjo in natančnejšo nastavitve tlaka povečali površino stiskanja tako, da smo strižnemu preskušancu dodali 43 mm dolg košček furnirja s površino 1290 mm^2 . Po določenem času utrjevanja smo levi grelec odmaknili (odprli stiskalnico) in takoj zatem preskusili strižno trdnost novonastalega lepilnega spoja (slika 31b). Hitrost pomika traverze testirnega stroja je bila 50 mm/min . Računalnik je zabeležil maksimalno silo, naknadno pa smo ocenili še delež loma po lesu (w).



Slika 32: Preskušanec za ugotavljanje graditve strižne trdnosti lepilnega spoja pred preskusom; daljši kos furnirja z nanosenim lepilom ter dodatkom za lažjo nastavitev ustreznega tlaka stiskanja (desno) in krajši kos furnirja (levo)

Figure 32: Specimen for determining the shear strength development of adhesive bond before the test; the longer piece of veneer with the applied adhesive, and the piece for easier set of the appropriate pressure (right) and shorter piece of veneer (left)

Meritve smo izvedli po različnih časih stiskanja (med 5 s in 120 s), ki so prikazani v preglednici 4. Osnovni interval med posameznimi časi stiskanja je bil 5 s, pri temperaturi 180 °C in 200 °C pa smo v območju zelo hitrega utrjevanja uporabili krajši časovni interval (2,5 s). Za vsak posamezen čas utrjevanja smo izvedli vsaj 10 ponovitev.

Preglednica 4: Časi stiskanja, po katerih so bile izvedene meritve strižne trdnosti pri različnih temperaturah; X predstavlja vsaj 10 meritev

Table 4: Press times of measurements of shear strength at different temperatures; X represents at least 10 measurements

Cas stiskanja (s)	0	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30	32,5	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120
140		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
160		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
180		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
220		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Po preskusu smo vsakemu preskušancu izmerili strižno dolžino in širino ter na podlagi sile in strižne površine izračunali strižno trdnost po enačbi (35):

$$f_v = \frac{F_{\max}}{l \cdot b} \quad \dots (35)$$

- f_v = strižna trdnost (N/mm²)
- F_{\max} = maksimalna sila (ob lomu) (N)
- l = dolžina prekritja (strižna dolžina) (mm)
- b = širina preskušanca (mm)

3.2.4.4.1 Proučevanje vpliva suhe snovi lepila na graditev trdnosti

Vpliv suhe snovi lepila na graditev trdnosti smo opravili na preskušancih z delno posušenim lepilom. Postopek priprave preskušancev pred lepljenjem je bil podoben, kot je opisano v poglavju 3.2.4.3.1, le da smo tu uporabili preskušance za proučevanje graditve trdnosti (poglavje 3.2.4.4). Poleg tega smo uporabili samo en čas sušenja lepila (odprti vmesni čas) in sicer 120 minut. Tako pripravljene preskušance z lepilom, ki je vsebovalo okrog 88 % suhe snovi, smo uporabili za proučevanje graditve trdnosti pri temperaturi stiskalnice 160 °C (poglavje 3.2.4.4). Za vsak čas stiskanja med 20 s in 70 s smo izvedli vsaj 5 meritev.

4 REZULTATI

4.1 NEKATERE LASTNOSTI LESA

4.1.1 Gostota in vlažnost lesa

Gostota absolutno suhega bukovega furnirja je bila 690 kg/m^3 , pri vlažnosti 6,8 % pa je bila gostota 710 kg/m^3 .

4.1.2 Dielektrične lastnosti lesa

V preglednici 5 so prikazane povprečne dielektrične vrednosti in povprečni izgubni faktorji bukovega luščenega furnirja v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja pri sobni temperaturi ($23 \text{ }^\circ\text{C}$). Dielektrična vrednost pada, medtem ko izgubni faktor narašča z naraščajočo frekvenco elektromagnetnega polja.

Preglednica 5: Dielektrična vrednost in izgubni faktor bukovega luščenega furnirja v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja pri sobni temperaturi; povprečne vrednosti ($n = 16$)

Table 5: Dielectric value and loss tangent of peeled beech veneer vs. frequency at room temperature; average values ($n = 16$)

Frekvenca (MHz)	Dielektrična vrednost	Izgubni faktor
0,079	3,367	0,022
0,100	3,342	0,025
0,126	3,319	0,024
0,159	3,313	0,024
0,200	3,285	0,024
0,251	3,279	0,026
0,316	3,263	0,027
0,398	3,259	0,027
0,501	3,249	0,028
0,631	3,234	0,030
0,794	3,224	0,031
1,000	3,210	0,033
1,259	3,195	0,035
1,585	3,190	0,036
1,995	3,170	0,038
2,512	3,140	0,038
3,162	3,131	0,042
3,981	3,111	0,044
5,012	3,103	0,066
6,310	3,082	0,075
7,943	3,062	0,086
10,000	3,044	0,100
12,589	3,026	0,118
15,849	3,009	0,142
19,953	2,997	0,171
25,119	2,987	0,199

4.2 NEKATERE LASTNOSTI LEPILA V TEKOČEM STANJU

4.2.1 Gostota lepila

Gostoto FF lepila smo ugotovili po standardu SIST EN 542 (2003) in je bila $1,2069 \text{ g/cm}^3$.

4.2.2 Viskoznost lepila

Viskoznost FF lepila smo ugotovili po standardu DIN 53 211 (1987). Kinematična viskoznost FF lepila je bila $301,0 \text{ mm}^2/\text{s}$, dinamična viskoznost pa $363,3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Rezultata o viskoznosti lepila ne moremo primerjati s podatki proizvajalca (preglednica 2), ker tam ni navedena metoda ugotavljanja viskoznosti.

4.2.3 Suha snov lepila

Suha snov lepila predstavlja tisti del lepila, ki po utrjevanju lepila in sušenju do absolutne suhosti ostane v lepilu. Med postopkom sušenja iz lepila izhlapi dodana voda v lepilu in vsi hlapni produkti reakcije (voda, ostali formaldehid), ostane pa le popolnoma utrjeno lepilo. Vsebnost suhe snovi lepila smo ugotovili po standardu SIST EN 827 (2006) in je bil 46,2 %. Ta delež je malo nad zgornjo mejo, ki jo navaja proizvajalec (preglednica 2), vendar ne odstopa bistveno.

4.2.4 Deleža nehlapnih komponent lepila pri sobni temperaturi

Fenolno lepilo vsebuje dokaj velik delež komponent, ki so hlapne tudi pri sobni temperaturi (voda, topila, formaldehid). Zaradi počasnega izhlapevanja vode pri sobnih pogojih (tlak 1 bar), smo z vakuumom izhlapevanje pospešili (znižanje vrelišča vode in ostalih hlapnih komponent). Tako smo dobili suho lepilo, pri katerem zaradi nizke temperature ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) reakcija skoraj ne poteče. Nehlapnih komponent v FF lepilu je bilo 52,5 %.

4.2.5 Vrednosti pH lepila

FF lepilo je bilo bazično, njegova vrednost pH pa je bila 10,72.

4.2.6 Dielektrične lastnosti lepila

Ugotavljali smo dielektrično vrednost (ϵ) (preglednica 6) in izgubni faktor ($\tan \delta$) (preglednica 7) za tekoče FF lepilo v odvisnosti od temperature lepila in frekvence elektromagnetnega polja. Dielektrična vrednost tekočega FF lepila je naraščala z višanjem temperature in padala z naraščanjem frekvence (slika 33). Podobne rezultate so dobili tudi Holland in sod. (1995), ki so proučevali dielektrične lastnosti FF lepila tipa novolak. Izgubni faktor je padal z naraščajočo temperaturo. Z naraščajočo frekvenco pa je izgubni faktor najprej naraščal, dosegel maksimalno vrednost pri frekvenci med 1 MHz in 2 MHz in nato začel padati.

Preglednica 6: Dielektrična vrednost FF lepila v odvisnosti od temperature lepila in frekvence elektromagnetnega polja; povprečne vrednosti ($n = 12$; razen pri $90\text{ }^{\circ}\text{C} - n = 3$)

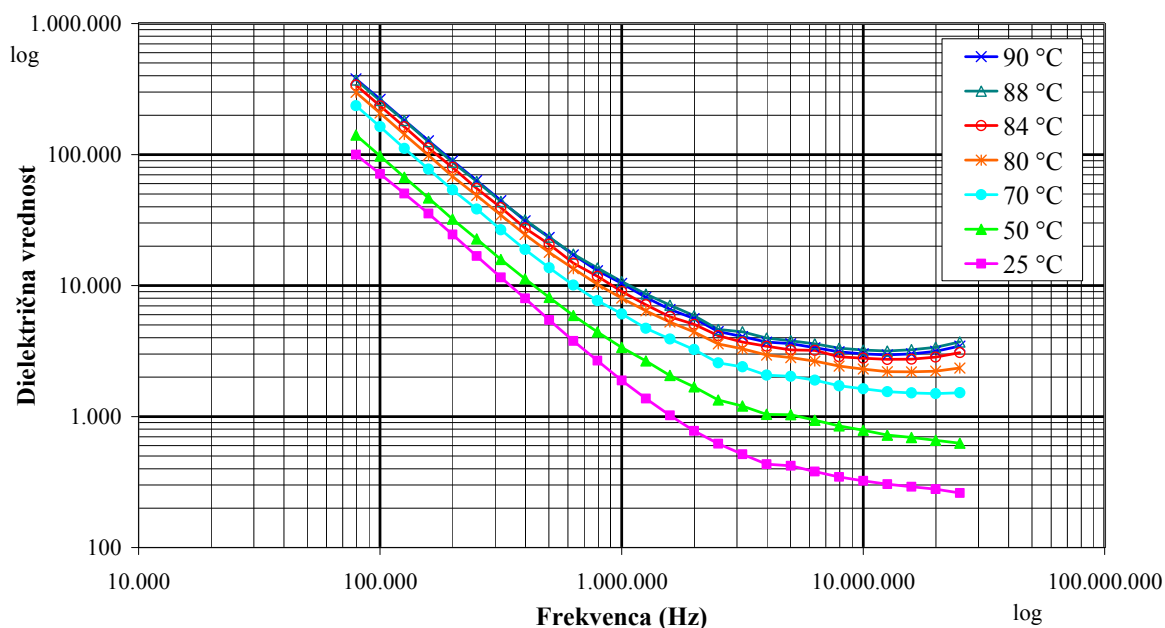
Table 6: Dielectric value of the PF adhesive at different adhesive temperatures and frequencies; average values ($n = 12$; except at $90\text{ }^{\circ}\text{C} - n = 3$)

Frekvenca (MHz)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)						
	25	50	70	80	84	88	90
Dielektrična vrednost							
0,079	99.863	141.099	236.378	298.755	339.112	371.395	378.610
0,100	71.472	97.659	163.817	208.120	235.612	259.141	264.416
0,126	50.541	67.267	111.451	142.787	162.927	181.886	182.910
0,159	35.473	46.610	77.520	98.755	112.399	125.601	127.343
0,200	24.562	32.215	53.876	68.209	79.881	87.421	89.633
0,251	16.804	22.719	38.415	48.878	55.111	62.487	63.381
0,316	11.545	15.821	26.691	34.486	39.330	43.851	44.599
0,398	7.975	11.263	18.880	24.554	27.487	31.797	31.227
0,501	5.457	8.130	13.690	17.944	20.666	23.379	23.331
0,631	3.784	5.905	10.107	13.465	14.821	17.360	17.189
0,794	2.675	4.432	7.685	10.241	11.770	13.635	12.976
1,000	1.886	3.370	6.067	7.999	9.030	10.725	10.409
1,259	1.370	2.658	4.720	6.410	7.127	8.621	8.122
1,585	1.021	2.063	3.909	5.270	5.788	7.091	6.583
1,995	777	1.685	3.253	4.436	5.065	5.897	5.599
2,512	621	1.339	2.573	3.586	4.145	4.621	4.463
3,162	516	1.205	2.396	3.285	3.702	4.448	4.084
3,981	434	1.040	2.072	2.951	3.442	3.976	3.703
5,012	421	1.033	2.031	2.815	3.227	3.793	3.608
6,310	381	937	1.899	2.648	3.203	3.588	3.363
7,943	347	849	1.717	2.428	2.863	3.327	3.127
10,000	323	787	1.633	2.307	2.794	3.223	3.015
12,589	305	723	1.548	2.205	2.735	3.164	2.961
15,849	291	692	1.518	2.195	2.745	3.244	3.009
19,953	279	659	1.498	2.224	2.847	3.385	3.148
25,119	261	626	1.519	2.351	3.074	3.718	3.456

Preglednica 7: Izgubni faktor FF lepila v odvisnosti od temperature lepila in frekvence elektromagnetnega polja; povprečne vrednosti ($n = 12$; razen pri $90\text{ °C} - n = 3$)

Table 7: Loss tangent of the PF adhesive at different adhesive temperatures and frequencies; average values ($n = 12$; except at $90\text{ °C} - n = 3$)

Frekvenca (MHz)	Temperatura (°C)						
	25	50	70	80	84	88	90
	Izgubni faktor						
0,079	2,742	4,536	3,842	3,489	3,280	3,137	3,042
0,100	3,216	5,339	4,535	4,114	3,903	3,710	3,610
0,126	3,775	6,279	5,422	4,896	4,612	4,353	4,283
0,159	4,429	7,322	6,309	5,749	5,430	5,120	5,017
0,200	5,221	8,527	7,331	6,723	6,194	5,954	5,778
0,251	6,194	9,715	8,264	7,551	7,208	6,753	6,615
0,316	7,276	11,181	9,560	8,607	8,119	7,730	7,553
0,398	8,477	12,592	10,828	9,699	9,368	8,586	8,695
0,501	9,956	13,959	11,989	10,664	9,984	9,374	9,369
0,631	11,497	15,375	12,991	11,372	11,144	10,125	10,199
0,794	13,004	16,377	13,672	11,982	11,285	10,353	10,816
1,000	14,733	17,256	13,874	12,305	11,775	10,561	10,836
1,259	16,208	17,439	14,252	12,243	11,927	10,478	11,107
1,585	17,361	17,932	13,770	11,945	11,764	10,220	10,970
1,995	18,179	17,542	13,213	11,356	10,739	9,852	10,347
2,512	18,082	17,649	13,385	11,265	10,559	10,096	10,436
3,162	17,395	15,641	11,476	9,801	9,361	8,335	9,066
3,981	16,526	14,499	10,656	8,782	8,115	7,511	8,058
5,012	13,564	11,681	8,692	7,370	6,920	6,306	6,605
6,310	11,962	10,317	7,467	6,306	5,584	5,358	5,685
7,943	10,482	9,112	6,634	5,530	5,004	4,629	4,905
10,000	8,982	7,887	5,617	4,687	4,108	3,841	4,076
12,589	7,582	6,928	4,819	4,002	3,399	3,176	3,375
15,849	6,363	5,849	3,996	3,274	2,736	2,508	2,686
19,953	5,285	4,995	3,331	2,667	2,152	1,960	2,088
25,119	4,522	4,330	2,760	2,128	1,629	1,456	1,556



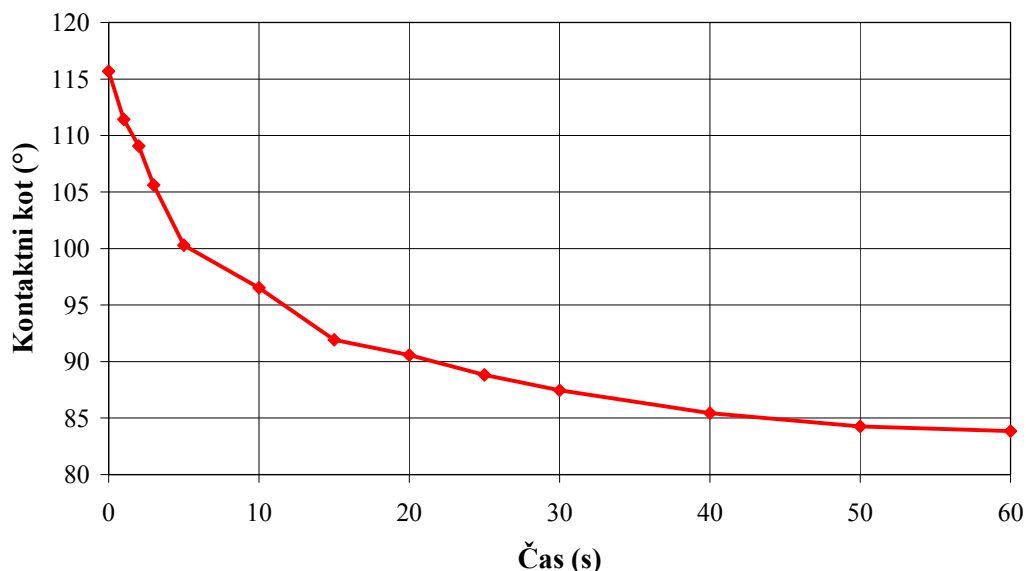
Slika 33: Dielektrična vrednost FF lepila v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja pri različnih temperaturah lepila; povprečne vrednosti ($n = 12$; razen pri 90 °C – $n = 3$)

Figure 33: Dielectric value of the PF adhesive vs. frequency at different adhesive temperatures; average values ($n = 12$; except at 90 °C – $n = 3$)

4.3 PROUČEVANJE SISTEMA LES – TEKOČE LEPILO

4.3.1 Kontaktni kot

Za dobro razlivanje lepila na lesni površini in vzpostavitev sekundarnih sil med molekulami lesa in lepila mora lepilo lesno površino dobro omakati (čim manjši kontaktni kot). Na sliki 34 je prikazano spreminjanje kontaktnega kota FF lepila v odvisnosti od časa. Kontaktni kot se je s časom zelo spreminjal. Takoj po nanosu kapljice lepila na površino je bil kot okrog 115°, nato je hitro padel in po 5 s dosegel vrednost malo nad 100°. V nadaljevanju se je kapljica lepila razlivala počasneje, po 50 s pa se je razlivanje skorajda ustavilo (kontaktni kot okrog 84°).



Slika 34: Spremembe kontaktnega kota FF lepila na bukovem luščenem furnirju (predhodno brušen) v odvisnosti od časa; povprečne vrednosti ($n = 6$)

Figure 34: Changes in the contact angle of the PF adhesive on peeled beech veneer (sanded) vs. time; average values ($n = 6$)

4.4 UTRJEVANJE FF LEPILA

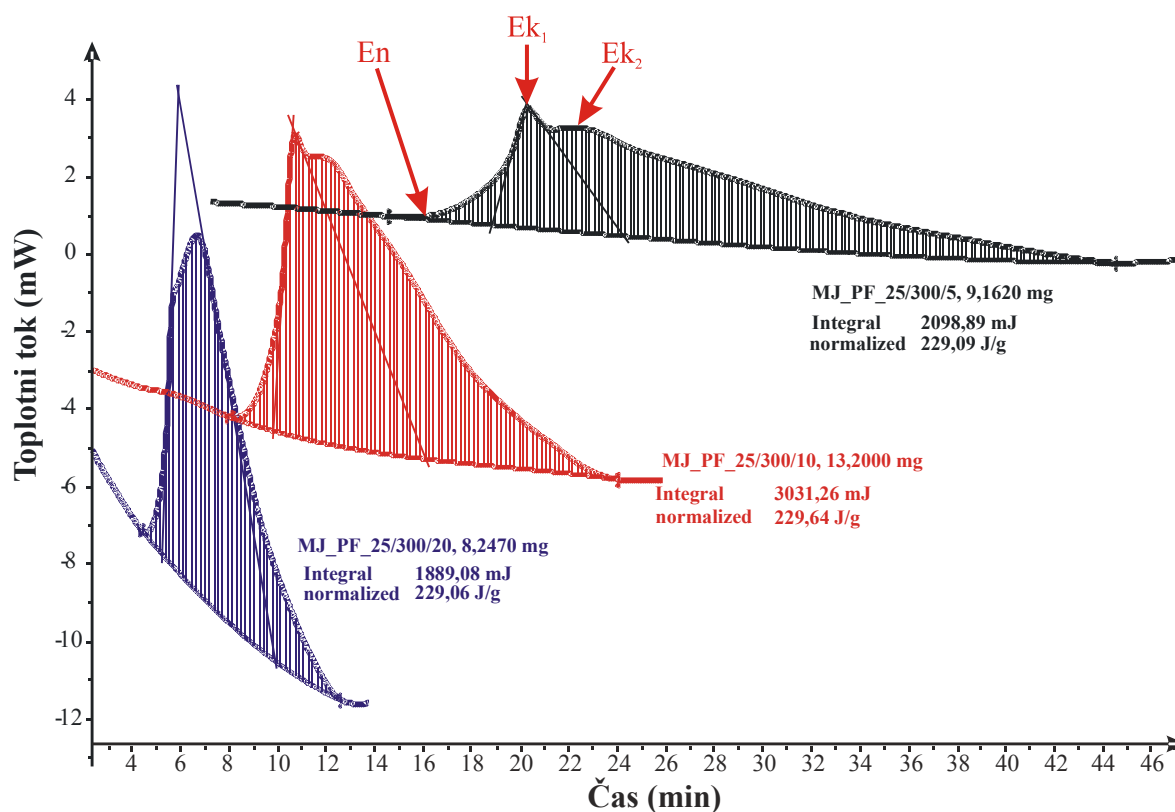
4.4.1 DSC utrjevanja FF lepila

Kemijski vidik utrjevanja lepila smo proučevali z DSC metodo. DSC krivulje za različne hitrosti segrevanja so prikazane na sliki 35. V začetni fazi pri nižjih temperaturah je viden endotermen prehod (T_{en}), v nadaljevanju (pri višjih temperaturah) pa ima lepilo dva eksotermna vrhova: en izrazit – $T_{ek\ 1}$ in en manjši vrh – $T_{ek\ 2}$. Z naraščajočo hitrostjo segrevanja se temperature prehodov povečujejo, sprememba entalpije (ΔH_0) pa je pri vseh treh hitrostih enaka (preglednica 8).

Preglednica 8: Temperatura endotermnega prehoda (T_{en}), eksotermna vrhova (prvi - $T_{ek\ 1}$ in drugi - $T_{ek\ 2}$) in sprememba entalpije (ΔH_0) pri različnih hitrostih segrevanja

Table 8: Temperature of the endothermic transit (T_{en}), the exothermic peak (first - $T_{ek\ 1}$ and second - $T_{ek\ 2}$), and the change in enthalpy (ΔH_0) at different heating rates

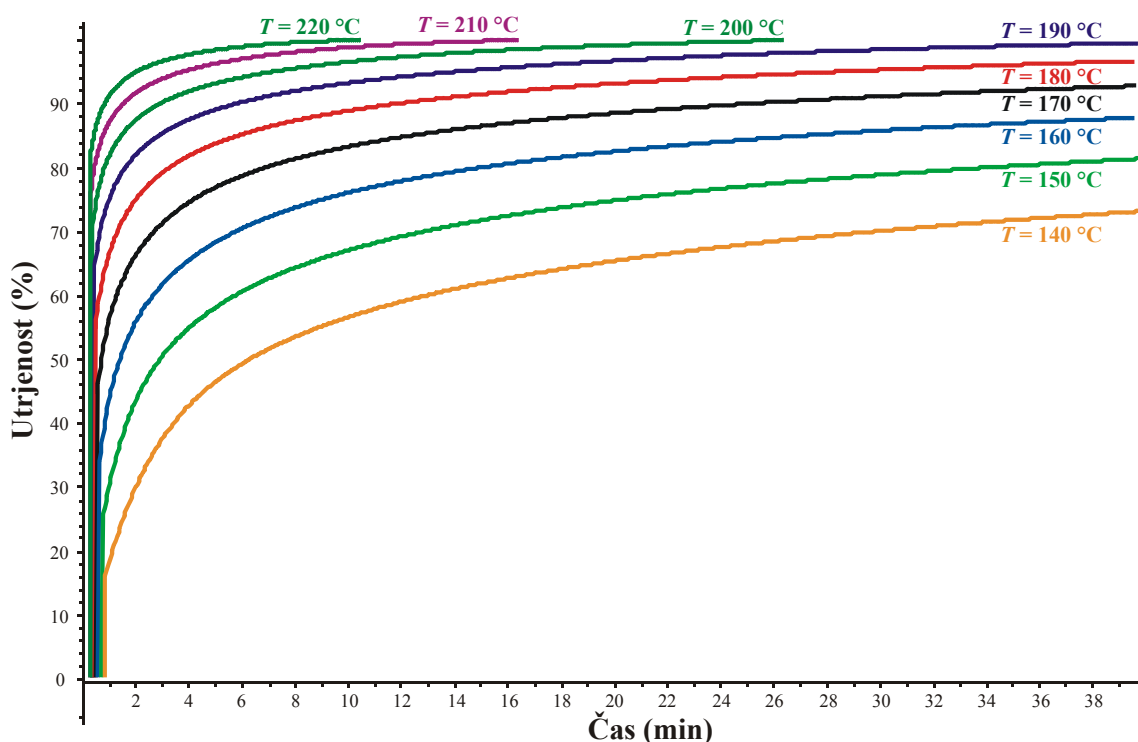
Hitrost segrevanja (°C/min)	T_{en} (°C)	$T_{ek\ 1}$ (°C)	$T_{ek\ 2}$ (°C)	ΔH_0 (J/g)
5	103,6	126,6	136,5	229,09
10	107,1	132,2	143,0	229,64
20	115,6	139,6	157,8	229,06



Slika 35: DSC krivulje FF lepila pri različnih hitrostih segrevanja v odvisnosti od časa

Figure 35: DSC curves of the PF adhesive at different heating rates vs. time

Z uporabo algoritma »Model-free Kinetic« smo dobili simulacijo utrjevanja pri izotermnih pogojih (slika 36). Ugotovimo lahko, da FF lepilo pri višjih temperaturah utrdi hitreje, pri nižjih temperaturah pa lepilo ne utrdi do končne stopnje. Tako po 40-ih minutah lepilo pri 140 °C doseže le 70 % utrjenost, pri 180 °C pa 93 %. Aktivacijska energija, izračunana s tem modelom, je bila za proučevano FF lepilo 122 kJ/mol.



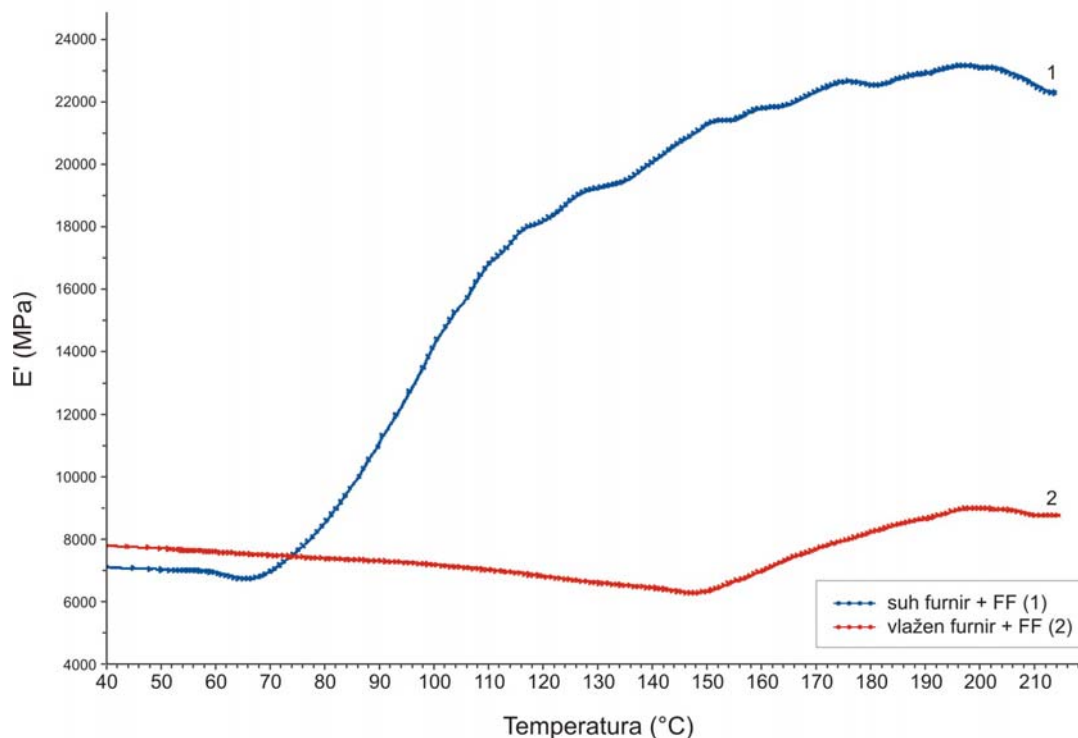
Slika 36: DSC – »Model-free Kinetics« (simulacija izotermnih pogojev)

Figure 36: DSC – Model-free Kinetics (simulation of isothermal conditions)

4.4.2 DMA utrjevanja FF lepila

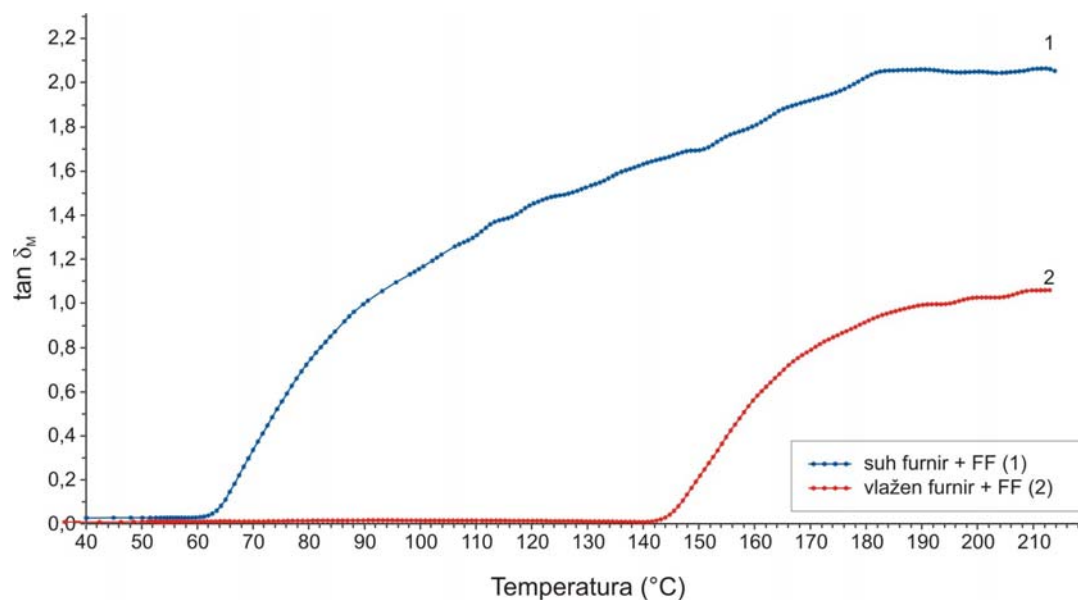
Z metodo DMA smo proučevali spreminjanje elastičnega modula (E') in modula izgub (E'') med utrjevanjem na območju med 40 °C in 220 °C. Celoten cikel DMA meritve je trajal okrog 50 minut, od tega je bila temperatura vsaj 30 minut nad 100 °C oz. 10 minut nad 200 °C. Predpostavljamo, da so se vlažni preskušanci v času DMA meritve popolnoma posušili, poleg tega pa je prišlo tudi do izgube mase zaradi termičnega razpada nekaterih komponent lesa. Tako je bila izguba mase med DMA meritvijo absolutno suhega preskušanca 2,0 %, medtem ko se je masa vlažnega preskušanca med meritvijo zmanjšala za 8,5 %, predvidevamo, da 6,8 % zaradi vlažnosti furnirja in dodatnih 1,7 % zaradi izgube mase lesa. Pri vlažnem preskušancu je bila izguba mase lesa manjša, najverjetneje zaradi vode, ki je izhajala iz furnirja in s tem zmanjševala vpliv povišane temperature na degradacijo lesnih komponent. Izguba mase lesa je podobna, kot so jo ugotovili Jošt in sod. (2004). Po 30 minutni izpostavitvi bukovih preskušancev temperaturi 200 °C je bila izguba mase 1,6 % (Jošt in sod., 2004). Poleg mase so se med DMA meritvijo spremenile tudi dimenzije preskušancev. Tako sta se širina in debelina zmanjšali 2 %-3 %, medtem ko je dolžina ostala skoraj enaka.

Na sliki 37 sta prikazani krivulji spreminjanja elastičnega modula (E'), na sliki 38 pa krivulji faktorja izgub ($\tan \delta_M$) v odvisnosti od temperature za utrjevanje FF lepila med dvema furnirjema (vlažen ali absolutno suh furnir).



Slika 37: DMA krivulji elastičnega modula (E') pri "utrjevanju" FF lepila med dvema absolutno suhima furnirjema in dvema vlažnima furnirjema

Figure 37: DMA curves of the elastic modulus (E') at curing of the PF adhesive between two absolutely dry veneers and wet veneers



Slika 38: DMA krivulji izgubnega faktorja ($\tan \delta_M$) pri "utrjevanju" FF lepila med dvema absolutno suhima furnirjema in dvema vlažnima furnirjema

Figure 38: DMA curves of the tangent delta ($\tan \delta_M$) at curing of the PF adhesive between two absolutely dry veneers and wet veneers

4.4.3 Dielektrična analiza utrjevanja FF lepila

Poleg spremljanja sprememb dielektričnih lastnosti med utrjevanjem FF lepila smo spremljali tudi porast temperature v lepilnem spoju.

4.4.3.1 Porast temperature v lepilnem spoju med utrjevanjem FF lepila v stiskalnici

Med procesom stiskanja v stiskalnici je temperatura v lepilnem spoju naraščala. Krivuljo, ki opisuje naraščanje temperature v FF lepilnem spoju, lahko razdelimo na dva dela. Prvi del je predstavljal čas segrevanja lesa, lepila in vode do temperature malo nad 100 °C. V tem delu je bilo segrevanje najprej zelo intenzivno, vendar pa se je nato pri temperaturi nad 100 °C upočasnilo zaradi porabe energije za izparevanje vode iz lesa (furnirja) in lepila. V drugem delu je temperatura v lepilnem spoju počasi naraščala proti temperaturi plošč stiskalnice (T_f). Za opis (modeliranje) naraščanja temperature smo uporabili sestavljeno funkcijo. Za prvi del smo uporabili tri parametrsko logistično funkcijo, ki smo ji dodali četrti parameter zaradi dviga spodnje asimptote na začetno temperaturo (T_i). Za drugi del pa smo uporabili Gompertzovo funkcijo (Seber in Wild, 1989: 329-331). Tako smo temperaturo v lepilnem spoju izračunali po enačbi (36):

$$T(t) = T_i + \frac{A - T_i}{1 + e^{-B \cdot (t - C)}} + (T_f - A) \cdot \exp(e^{-D \cdot (E - t)}) \quad \dots (36)$$

$T(t)$	=	temperatura v odvisnosti od časa	(°C)
t	=	čas od začetka stiskanja	(s)
T_i	=	začetna temperatura	(°C)
T_f	=	temperatura plošč stiskalnice	(°C)
A	=	zgornja asimptota (plato) prvega dela krivulje	(°C)
B	=	naklon prvega dela krivulje	(-)
C	=	čas ob najintenzivnejšem segrevanju v prvem delu	(s)
D	=	naklon drugega dela krivulje	(-)
E	=	čas ob najintenzivnejšem segrevanju v drugem delu	(s)

Na podlagi vseh meritev smo nato izračunali parametre A , B , C , D in E . Za vse parametre smo predpostavili, da so linearno odvisni od temperature plošč stiskalnice. Tako parametre izračunamo po enačbah (37), (38), (39), (40) in (41):

$$A = 0,0337 \cdot T_f + 100 \quad \dots (37)$$

$$B = 0,00386 \cdot T_f - 0,136 \quad \dots (38)$$

$$C = -0,0483 \cdot T_f + 14,8 \quad \dots (39)$$

$$D = 0,000625 \cdot T_f - 0,043 \quad \dots (40)$$

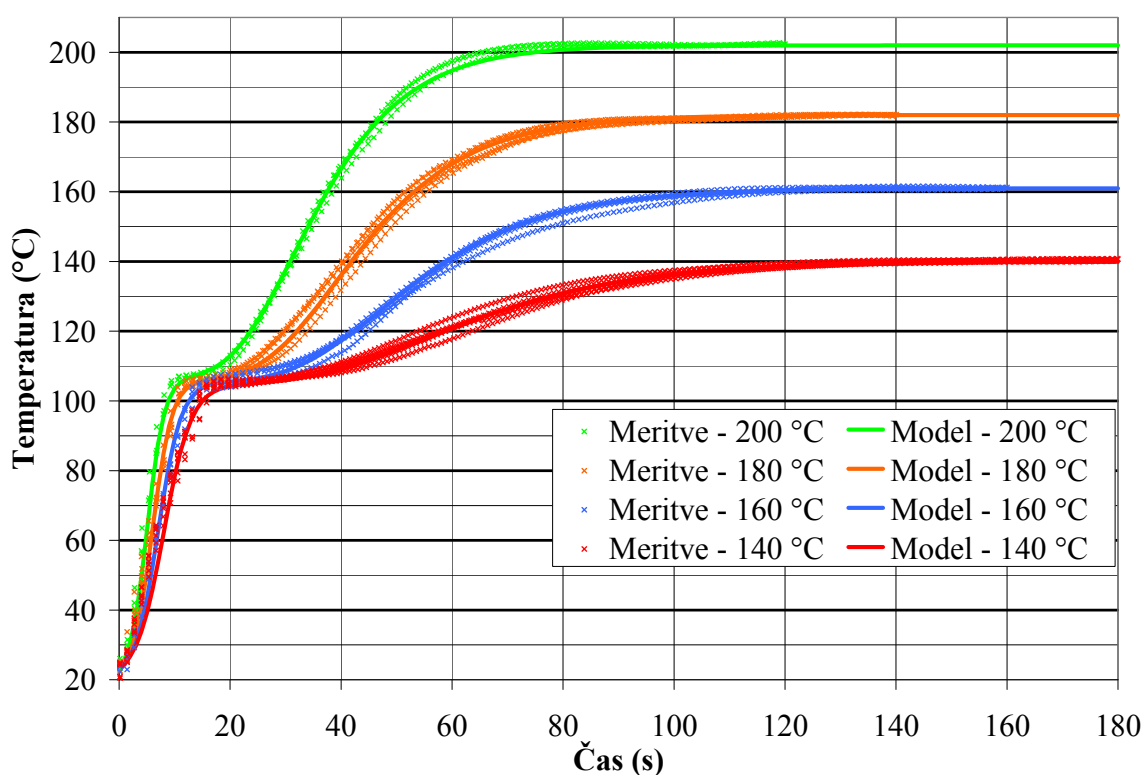
$$E = -0,3813 \cdot T_f + 108,4 \quad \dots (41)$$

Temperatura, izračunana s pomočjo enačbe (36), nikoli ne doseže maksimalne vrednosti, pač pa je vrednost T_f njena zgornja asimptota. Pri našem eksperimentu je temperatura plošč stiskalnice nekoliko odstopala od nastavljene vrednosti (preglednica 9).

Preglednica 9: Nastavljena (T_s) in dejanska (T_f) temperatura plošč stiskalnice

Table 9: Set (T_s) and actual (T_f) temperature of the press plates

Nastavljena temperatura stiskalnice - T_s (°C)	140	160	180	200
Dejanska temperatura stiskalnice - T_f (°C)	140	161	182	202

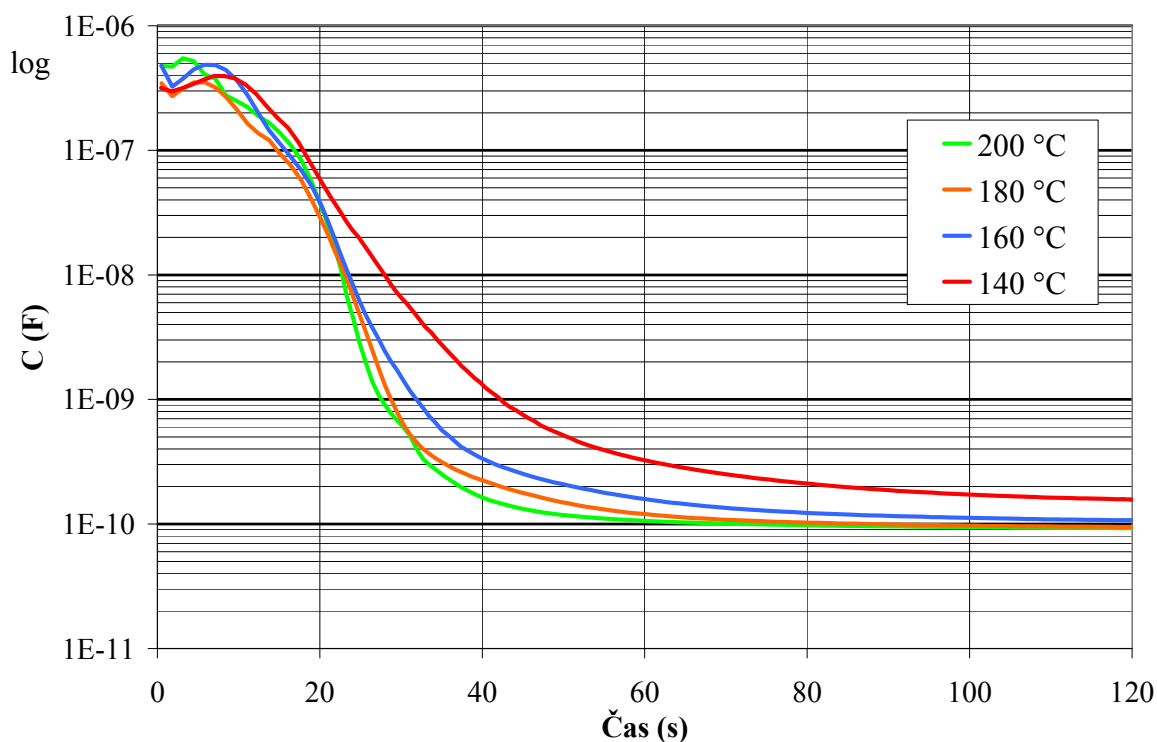


Slika 39: Rast temperature v lepilnem spoju v odvisnosti od časa stiskanja; meritve in vrednosti, izračunane iz modela (enačba (36))

Figure 39: Temperature increase in the adhesive bondline vs. press time; measurements and values calculated from the model (Eq. (36))

4.4.3.2 Spremembe dielektričnih lastnosti v lepilnem spoju med utrjevanjem

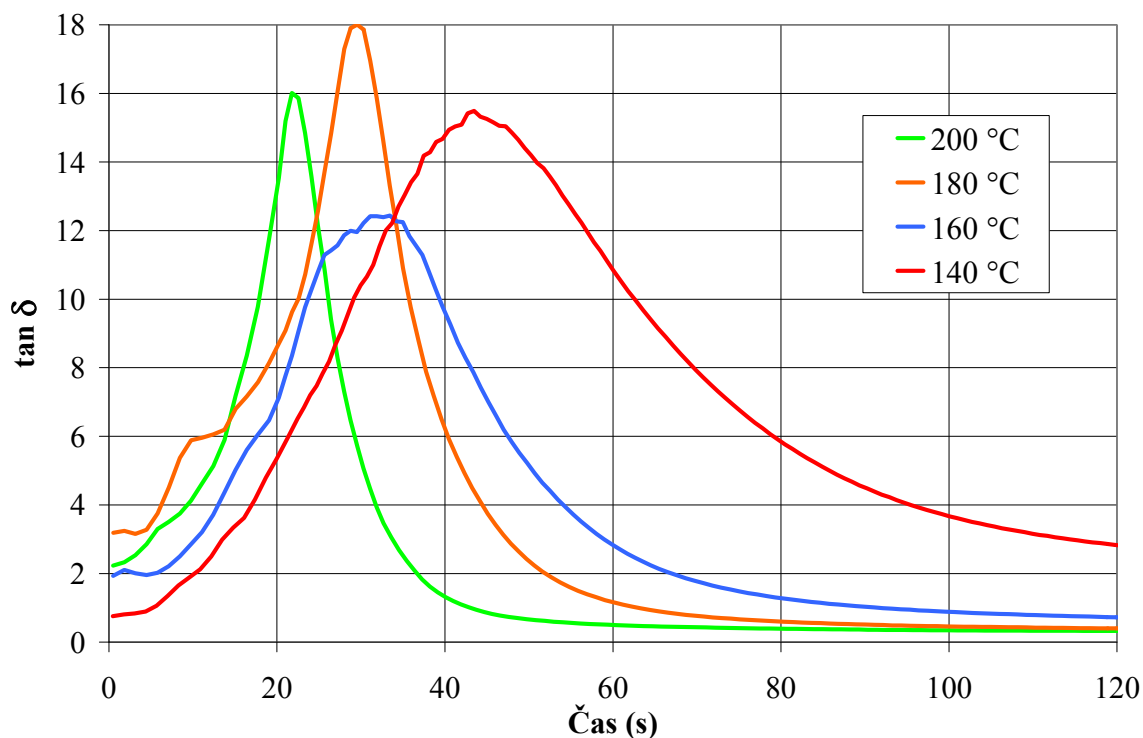
Spremembe kapacitivnosti (0,1 MHz) v FF lepilnem spoju v začetni fazi stiskanja so prikazane na sliki 40. Kapacitivnost najprej malo narašča, doseže maksimalno vrednost, nato pa najprej strmo pada ter se kasneje počasi približuje minimalni vrednosti.



Slika 40: Sprememba kapacitivnosti med utrjevanjem FF lepila v vroči stiskalnici pri različnih temperaturah stiskanja, izmerjena pri frekvenci elektromagnetnega polja 0,1 MHz

Figure 40: Capacitance during curing of the PF adhesive in the hot press at different temperatures; measurements at a frequency of 0.1 MHz

Spreminjanje izgubnega faktorja v lepilnem spoju (pri frekvenci 0,1 MHz) v odvisnosti od temperature je prikazano na sliki 41. Izgubni faktor najprej narašča počasi, nato hitreje in doseže maksimalno vrednost med 22 s in 44 s (odvisno od temperature stiskalnice). Ko doseže maksimalno vrednost, izgubni faktor dokaj hitro pada proti minimalni vrednosti.

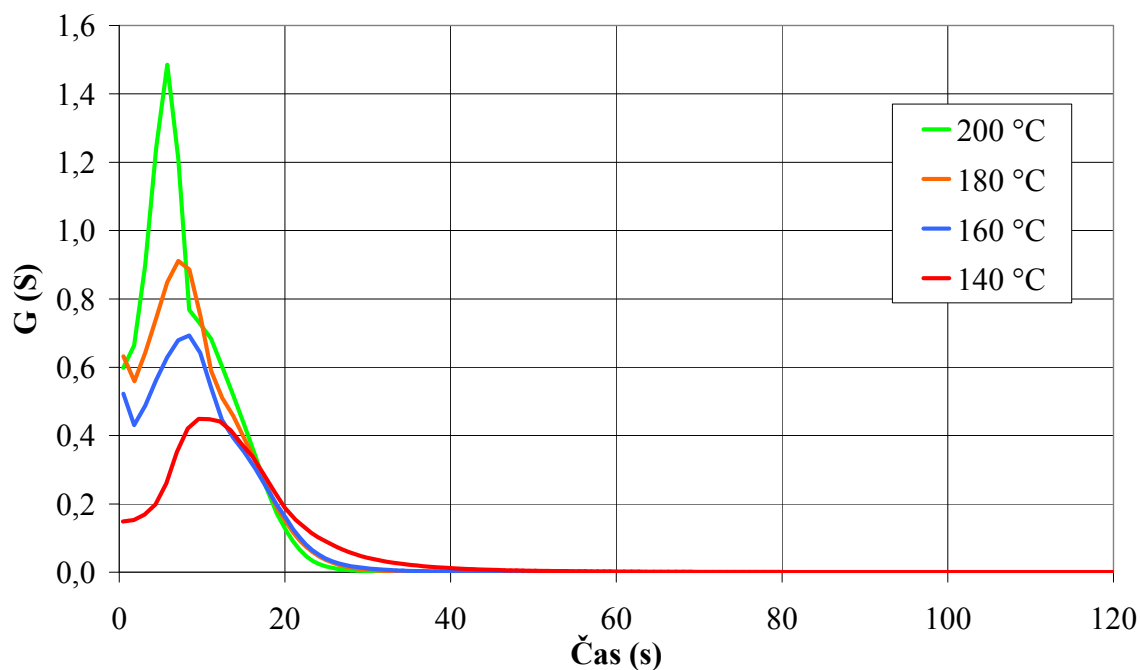


Slika 41: Sprememba izgubnega faktorja med utrjevanjem FF lepila v vroči stiskalnici pri različnih temperaturah, izmerjena pri frekvenci elektromagnetnega polja 0,1 MHz

Figure 41: Loss tangent during curing of PF adhesive in hot press at different temperatures; measurements at a frequency of 0.1 MHz

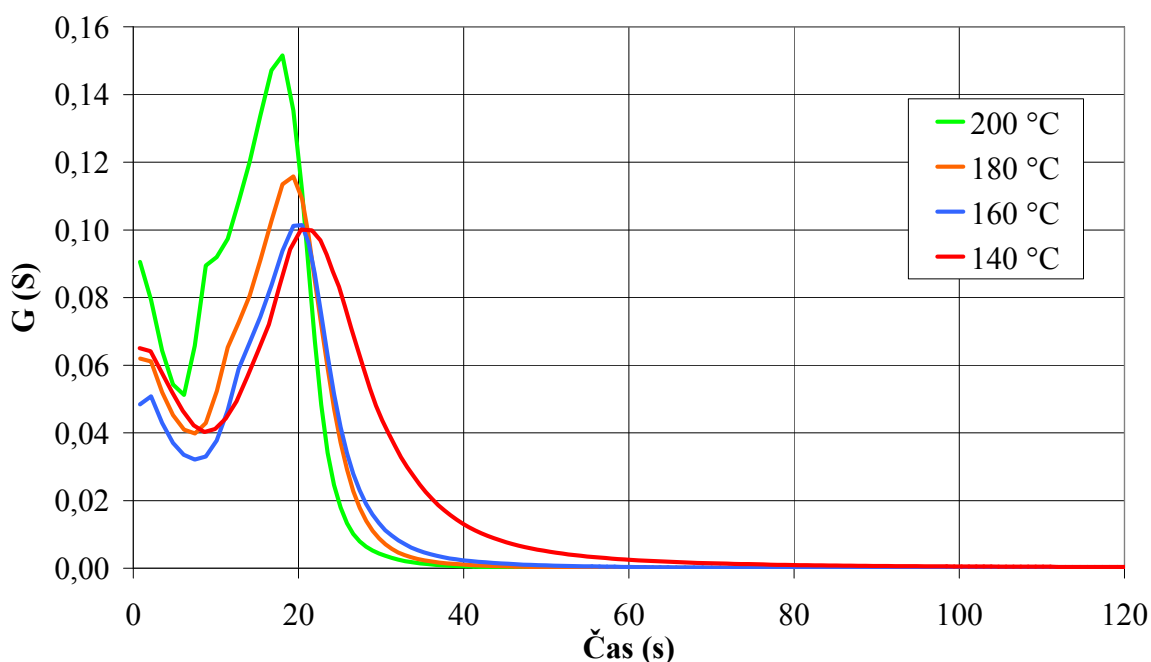
Spreminjanje prevodnosti v lepilnem spoju (pri frekvenci 0,1 MHz) v odvisnosti od temperature stiskalnice je prikazano na sliki 42. Ugotovimo lahko, da je prevodnost zelo odvisna od temperature stiskalnice. Prevodnost je najprej hitro naraščala in kmalu dosegla maksimalno vrednost (med 6 s in 10 s). Zatem je prevodnost najprej hitro padala, nakar pa se je padanje upočasnilo in se počasi zmanjševalo proti minimalni vrednosti (približno 1×10^{-5} S).

Pri frekvenci 1 MHz je oblika krivulje prevodnosti podobna (slika 43), le da so maksimalne vrednosti prevodnosti bistveno nižje in dosežene kasneje (med 18 s in 21 s). Pri frekvenci 10 MHz (slika 44) je prevodnost na začetku stiskanja negativna. Najprej nekaj časa pada in doseže minimum po 6 s do 10 s, zatem pa narašča proti maksimalni vrednosti in se iz negativne v pozitivno spremeni med 18 s in 22 s. Maksimalne vrednosti prevodnosti so dosežene od 25 s do 43 s.



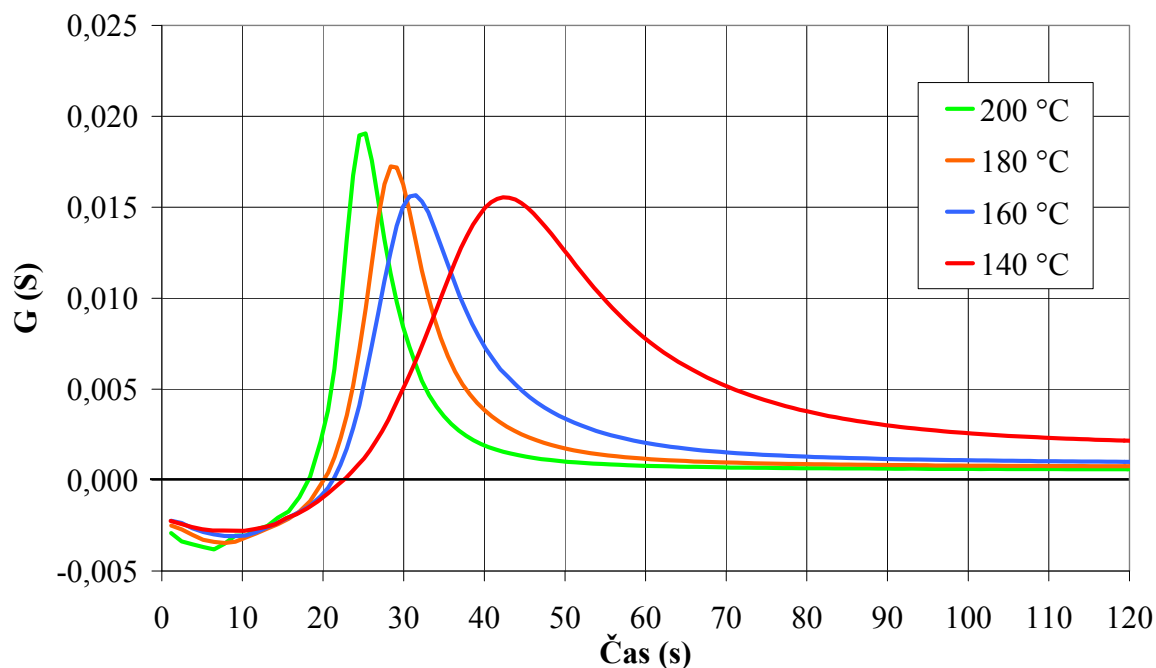
Slika 42: Sprememba prevodnosti med utrjevanjem FF lepila v vroči stiskalnici pri različnih temperaturah, izmerjena pri frekvenci elektromagnetnega polja 0,1 MHz

Figure 42: Conductance during curing of PF adhesive in hot press at different temperatures; measurements at a frequency of 0.1 MHz



Slika 43: Sprememba prevodnosti med utrjevanjem FF lepila v vroči stiskalnici pri različnih temperaturah, izmerjena pri frekvenci elektromagnetnega polja 1 MHz

Figure 43: Conductance during curing of PF adhesive in hot press at different temperatures; measurements at a frequency of 1 MHz



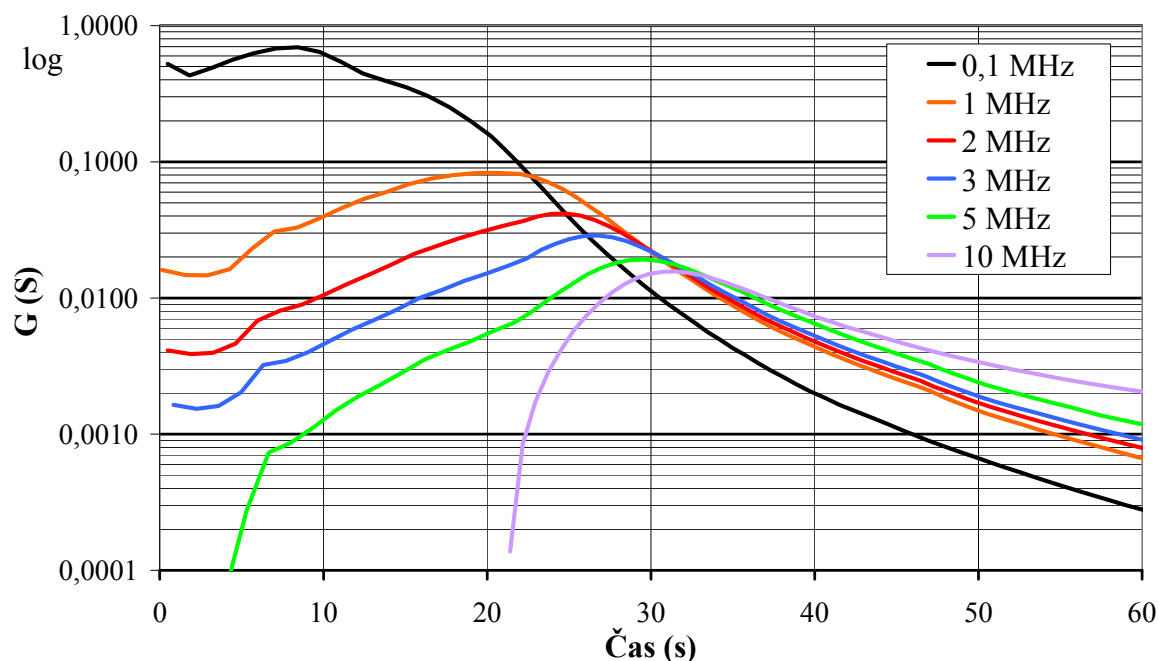
Slika 44: Sprememba prevodnosti med utrjevanjem FF lepila v vroči stiskalnici pri različnih temperaturah, izmerjena pri frekvenci elektromagnetnega polja 10 MHz

Figure 44: Conductance during curing of PF adhesive in hot press at different temperatures; measurements at a frequency of 10 MHz

Prevodnost je bila zelo odvisna od frekvence elektromagnetnega polja, pri kateri je bila opravljena meritev (slika 45). Frekvenca vpliva tako na maksimalno vrednost, kot tudi na čas, pri katerem je maksimalna vrednost dosežena. Na opazovanem frekvenčnem območju obstaja linearna zveza ($R^2 = 0,99$) med logaritmom frekvence in časom, ko je dosežena maksimalna prevodnost (enačba (42)). R^2 je determinacijski koeficient, ki nam pove, kako dobro z določeno funkcijo opišemo zvezo med odvisno in neodvisno spremenljivko.

$$t_{G_{\max}} = 11,93 \cdot \log(f) - 50,93 \quad \dots (42)$$

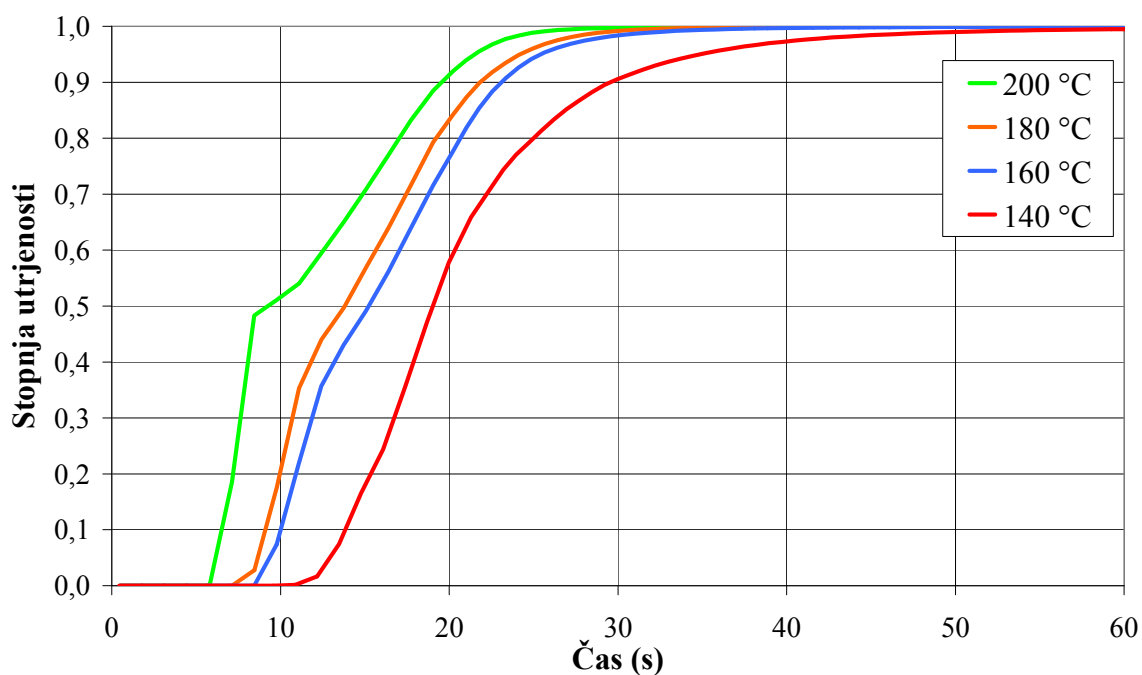
$t_{G_{\max}}$ = čas, ko je dosežena maksimalna prevodnost (s)
 f = frekvenca elektromagnetnega polja (Hz)



Slika 45: Sprememba prevodnosti med utrjevanjem FF lepila pri 160 °C, izmerjena pri različnih frekvencah

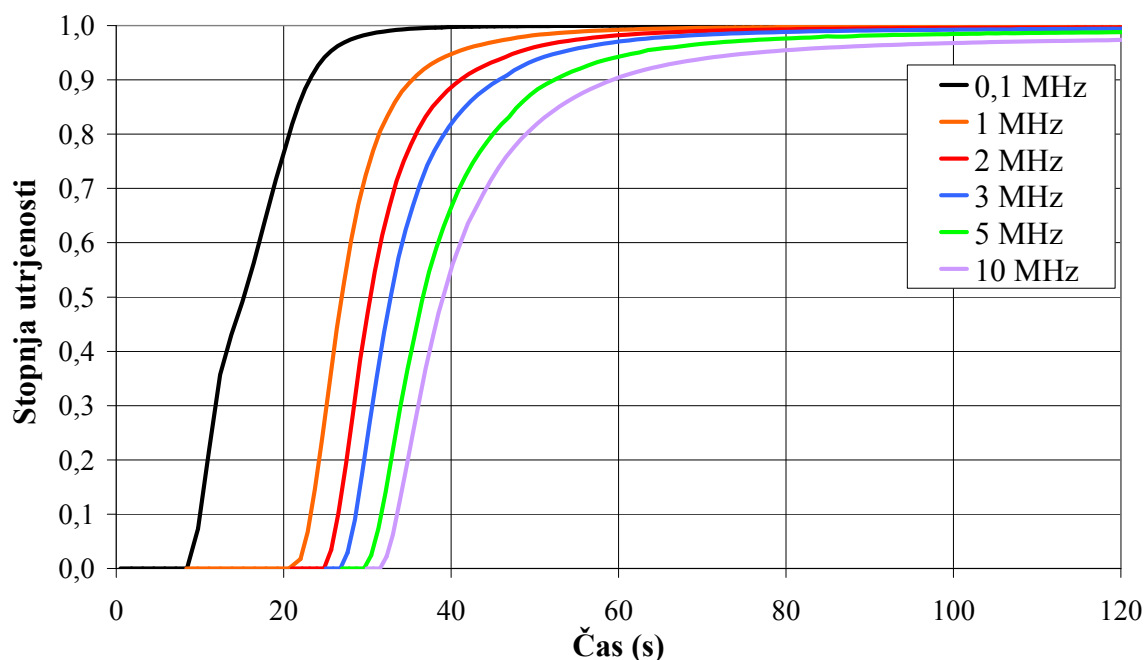
Figure 45: Conductance during curing of PF adhesive in the hot press at a temperature of 160 °C, measured at different frequencies

Z enačbo (10) smo izračunali stopnjo utrjenosti. Enačba je nekoliko poenostavljena, saj predpostavlja, da je reakcija utrjevanja zanemarljiva, vse dokler prevodnost ne doseže maksimalne vrednosti (G_{max}). Tako je do te točke stopnja utrjenosti 0. Na sliki 46 je prikazana stopnja utrjenosti v odvisnosti od temperature stiskanja (frekvenca 0,1 MHz), na sliki 47 pa je prikazana stopnja utrjenosti v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja (pri temperaturi stiskanja 160 °C).



Slika 46: Stopnja utrjenosti FF lepila, izračunana iz prevodnosti, izmerjena pri frekvenci 0,1 MHz, pri različnih temperaturah stiskalnice

Figure 46: Degree of cure of the PF adhesive, calculated from conductance, measured at a frequency of 0.1 MHz, at different press temperatures

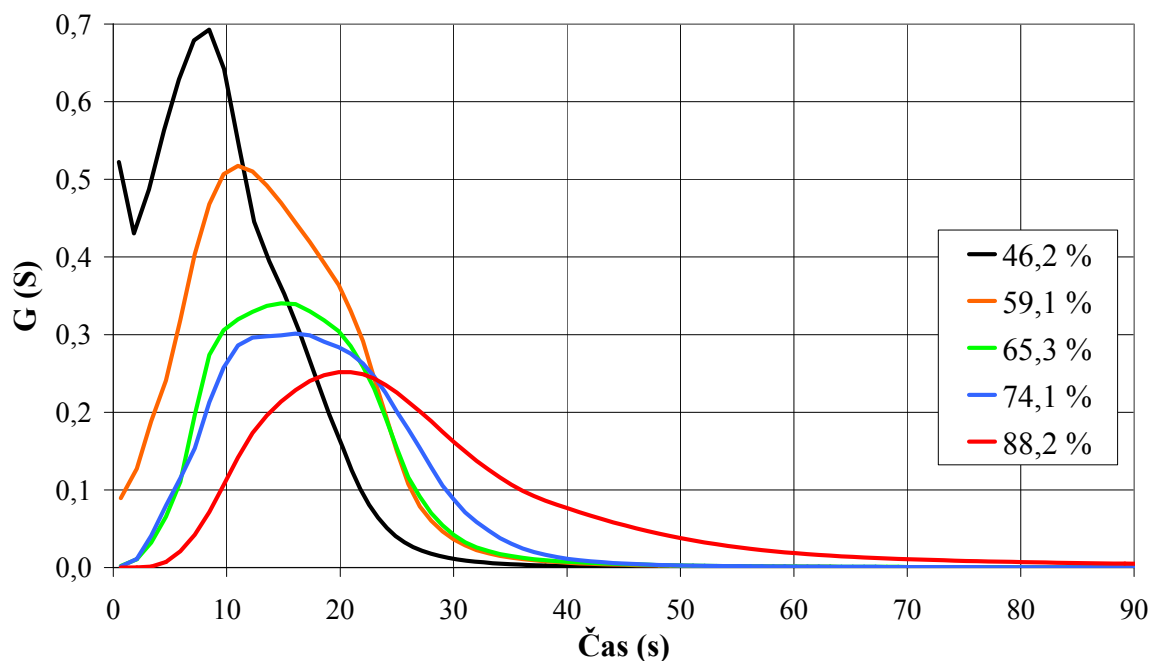


Slika 47: Stopnja utrjenosti FF lepila, izračunana iz prevodnosti, izmerjena pri temperaturi stiskalnice 160 °C, pri različnih frekvencah elektromagnetnega polja

Figure 47: Degree of cure of the PF adhesive, calculated from conductance, at different frequencies, at a press temperature of 160 °C

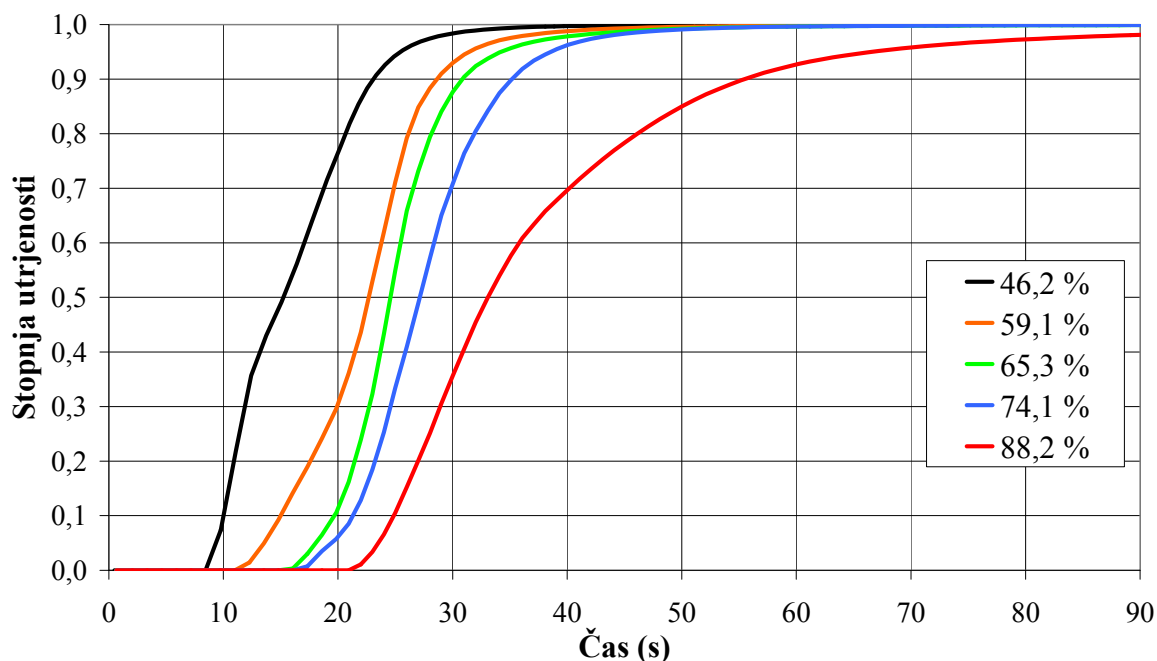
4.4.3.3 Vpliv vsebnosti suhe snovi lepila na utrjevanje FF lepila

Vpliv vsebnosti suhe snovi FF lepila na prevodnost je prikazan na sliki 48, na sliki 49 pa je prikazana stopnja utrjenosti v odvisnosti od deleža suhe snovi. Z zmanjšanjem deleža topil v lepilu se je prevodnost v lepilnem spoju zmanjšala. Maksimalna prevodnost lepila, pripravljene v proizvodnji ($C_{\text{spoj}} = C_1 = 46,2 \%$), je bila okrog 0,7 S, medtem ko je bila pri lepilu z najvišjim vsebnosti suhe snovi ($C_{\text{spoj}} = 88,2 \%$) okrog 0,25 S.



Slika 48: Sprememba prevodnosti med utrjevanjem FF lepila pri 160 °C pri različnih vsebnostih suhe snovi lepila, izmerjena pri frekvenci 0,1 MHz

Figure 48: Conductance during curing of the PF adhesive in the hot press at 160 °C at different adhesive solids content; measurements at a frequency of 0.1 MHz

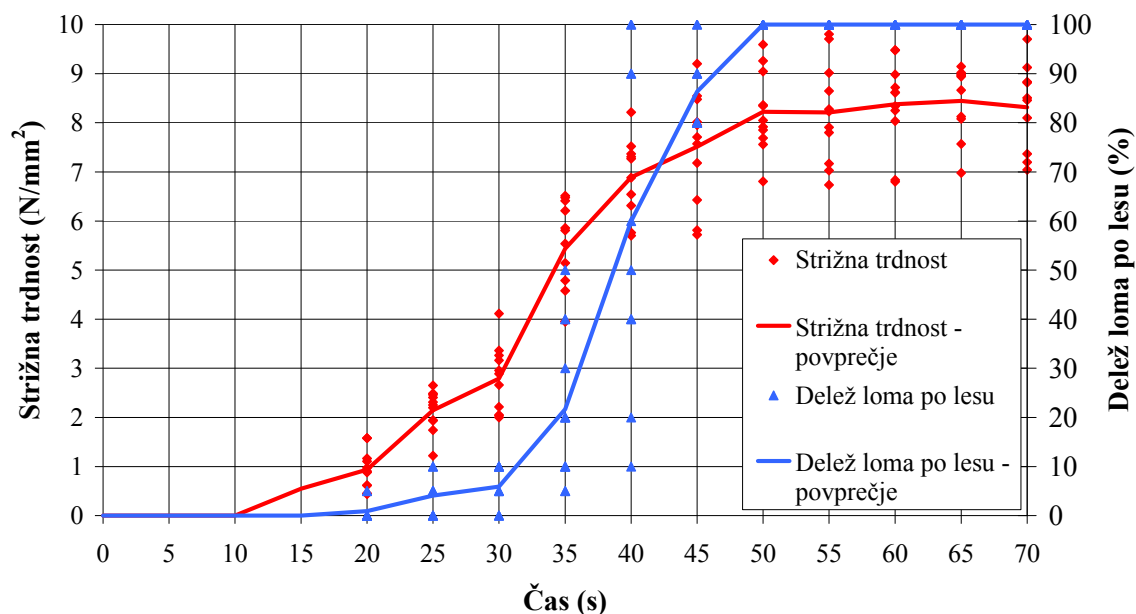


Slika 49: Stopnja utrjenosti FF lepila pri 160 °C, izračunana iz prevodnosti, izmerjene pri frekvenci 0,1 MHz, pri različnih vsebnostih suhe snovi lepila

Figure 49: Degree of cure of the PF adhesive in the hot press at 160 °C at different adhesive solids content; measurements at a frequency of 0.1 MHz

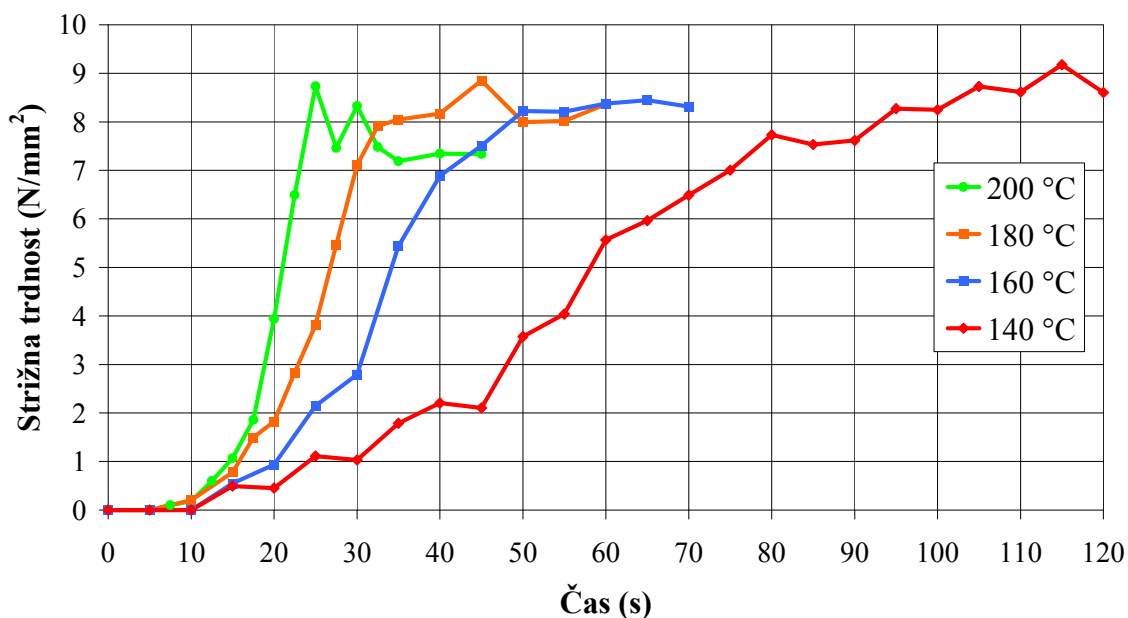
4.4.4 Graditev trdnosti FF lepilnega spoja

Rezultati meritev graditve trdnosti FF lepilnega spoja pri temperaturi 160 °C so prikazani na sliki 50, kjer so predstavljene vse meritve za strižno trdnost in delež loma po lesu ter njihuni povprečji. V začetni fazi stiskanja je trdnost lepilnega spoja 0, prav tako pa se lom po lesu še ne pojavi. V nadaljevanju stiskanja (po 15 s) se začne počasi graditi trdnost, nekoliko kasneje (po 5 s do 10 s) pa se začne pojavljati tudi lom po lesu. Po približno 25 s do 30 s od začetka stiskanja začne trdnost strmo naraščati, po 40 s pa se rast upočasni. Maksimalna trdnost (nekoliko nad 8 N/mm²) je dosežena po približno 50 s, istočasno s trdnostjo pa doseže maksimalno vrednost tudi delež loma po lesu (100 %). Na sliki 51 je prikazana graditev trdnosti lepilnega spoja v odvisnosti od časa stiskanja za različne temperature stiskanja. Oblika krivulje je pri vseh temperaturah podobna, le da pri višji temperaturi lepilo prej doseže maksimalno strižno trdnost lepilnega spoja. Tako kot maksimalna strižna trdnost, je tudi delež loma po lesu pri višjih temperaturah stiskanja dosežen hitreje (slika 52).



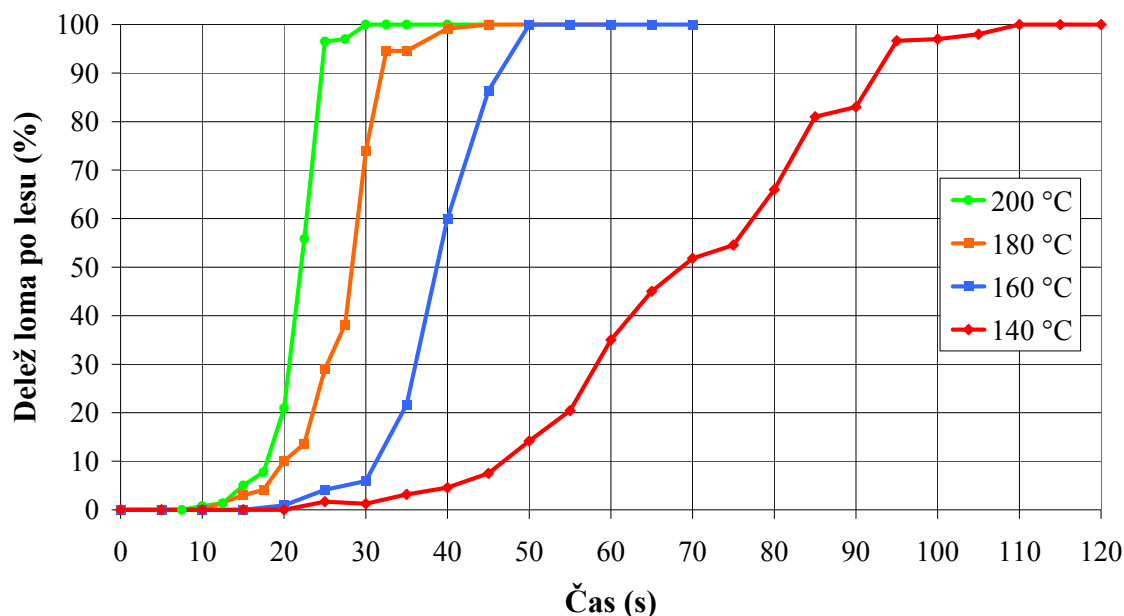
Slika 50: Graditev strižne trdnosti in deleža loma po lesu FF lepilnega spoja pri temperaturi stiskalnice 160 °C v odvisnosti od časa stiskanja; meritve in povprečne vrednosti ($n = 10$)

Figure 50: Development of shear strength and wood failure of PF adhesive at 160 °C as a function of pressing time; measurements and average values ($n = 10$)



Slika 51: Graditev trdnosti FF lepilnega spoja v odvisnosti od časa stiskanja pri različnih temperaturah stiskalnice; povprečne vrednosti ($n = 10$)

Figure 51: Development of shear strength of PF adhesive at different temperatures as a function of pressing time; average values ($n = 10$)

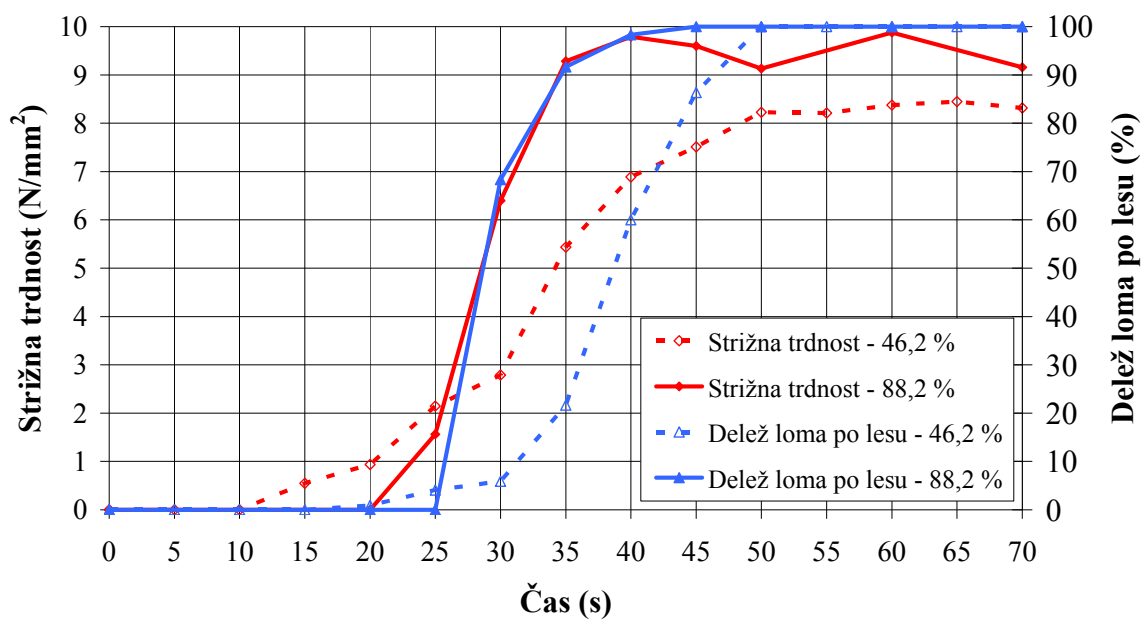


Slika 52: Delež loma po lesu FF lepilnega spoja v odvisnosti od časa stiskanja pri različnih temperaturah stiskalnice; povprečne vrednosti ($n = 10$)

Figure 52: Development of wood failure of PF adhesive at different temperatures as a function of pressing time; average values ($n = 10$)

4.4.4.1 Vpliv vsebnosti suhe snovi na graditev trdnosti FF lepilnega spoja

Na dinamiko graditve trdnosti FF lepilnega spoja vpliva tudi vsebnost suhe snovi lepila. Na sliki 53 je prikazan rezultat graditve trdnosti pri temperaturi stiskanja 160 °C za lepilo, pripravljeno v proizvodnji, in z odprtim časom delno posušeno lepilo. Oblika krivulje pri delno posušenem lepilu je podobna obliki krivulje lepila pripravljenega v proizvodnji. Odstopanje se pojavi na začetku, kjer se začneta trdnost in lom po lesu graditi kasneje (20 s – 25 s), hkrati pa tudi maksimalno vrednost dosežeta prej (40 s). Poleg tega je tudi maksimalna trdnost lepilnega spoja z višjo vsebnostjo suhe snovi višja (nad 9 N/mm²).



Slika 53: Graditev trdnosti in deleža loma po lesu FF lepilnega spoja pri lepilu, pripravljenem v proizvodnji (46,2 %), in pri lepilu z višjo vsebnostjo suhe snovi (88,2 %); povprečne vrednosti ($n = 5$)

Figure 53: Development of shear strength and wood failure of PF adhesive bond in the case of the adhesive as prepared by supplier (46.2 %), and an adhesive with increased solids content (88.2 %); average values ($n = 5$)

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

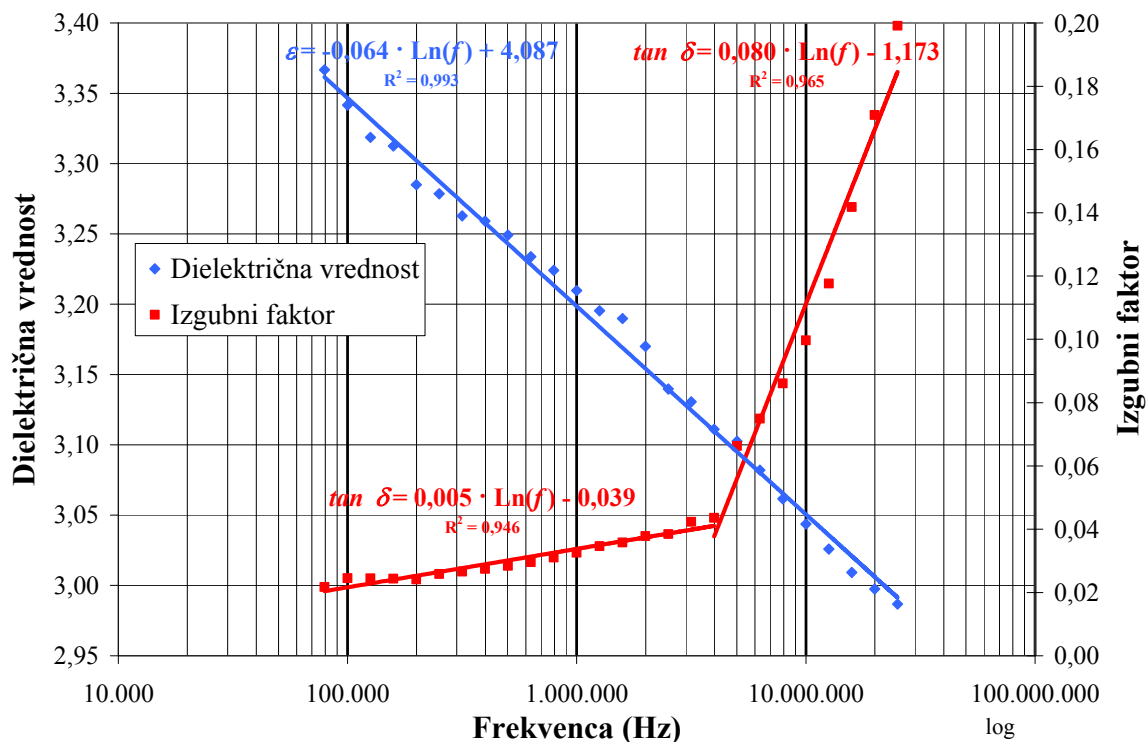
5.1 LASTNOSTI LESA IN LEPILA

Gostota in vlažnost lesa, ki smo ga uporabili v raziskavi, sta bili primerljivi s podatki iz literature. Tako je bila gostota absolutno suhega furnirja 690 kg/m^3 (680 kg/m^3 – Simpson in TenWolde (1999)). Vlažnost klimatiziranih koščkov furnirja pa je bila 6,8 %, kar je pričakovano glede na klimo, v kateri bi ravnovesna vlažnost smrekovine znašala 6,6 % (Simpson in TenWolde, 1999).

Lastnosti proučevanega FF lepila so bile primerljive z drugimi FF lepili. Dinamična viskoznost ($363,3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) je bila znotraj območja $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ in $600 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, ki ga Pizzi (1983) navaja kot primerne za lepljenje vezanega lesa s fenolnimi lepili. Tudi suha snov (46,2 %) FF lepila je bila znotraj območja, ki ga Pizzi (1983) navaja za lepljenje vezanega lesa s fenolnimi lepili (40 %–50 %). Vsebnost nehlapnih komponent lepila pri sobni temperaturi (52,5 %) je bila višja kot vsebnost suhe snovi, kar je logično, saj v procesu utrjevanja FF smole nastajajo in izstopajo molekule vode. Proučevano FF lepilo je bazično (vrednost pH je bila 10,72), kar je znotraj območja med 9 in 12, ki ga za fenolna lepila navaja Marra (1992).

5.1.1 Dielektrične lastnosti lesa

Dielektrična vrednost in izgubni faktor lesa sta bila primerljiva z rezultati predhodnih raziskav (Jošt, 2005) in navedb v literaturi (Resnik in sod., 1995). Dielektrična vrednost bukovega furnirja je padala z naraščajočo frekvenco, padanje pa je bilo skoraj linearno z logaritmom frekvence na celotnem opazovanem območju (slika 54). Z naraščajočo frekvenco se je skrajševal nihajni cikel, v krajšem času pa se je zato manjše število molekul uspelo poravnati s smerjo električnega polja (Khalid in sod., 1999). V nasprotju z dielektrično vrednostjo je izgubni faktor bukovega furnirja naraščal z naraščajočo frekvenco na celotnem območju. Naraščanje izgubnega faktorja je bilo prav tako linearno z logaritmom frekvence, vendar je bilo razdeljeno na dve območji. Prvo območje je bilo od začetne frekvence 0,794 MHz do frekvence 4 MHz, drugo območje pa je bilo od frekvence 4 MHz do končne frekvence 25,1 MHz. Naraščanje izgubnega faktorja v drugem območju je bilo 16-krat hitrejšo kot v prvem območju.



Slika 54: Dielektrična vrednost in izgubni faktor bukovega luščenega furnirja v odvisnosti od frekvenca elektromagnetnega polja pri sobni temperaturi; povprečne vrednosti ($n = 16$)

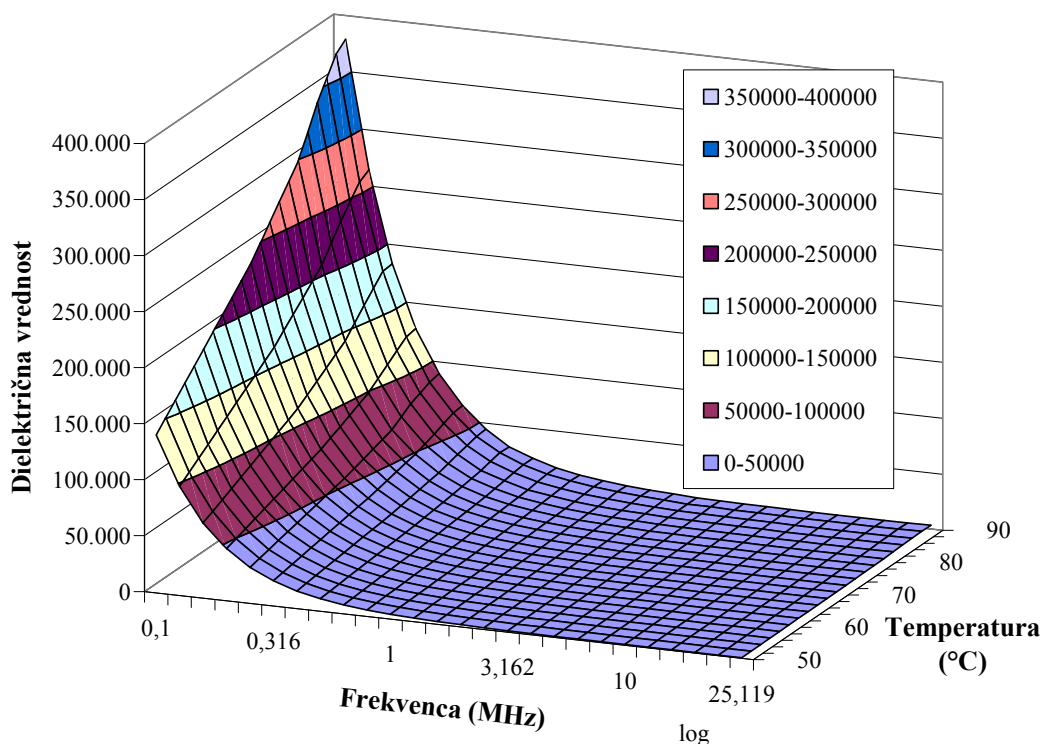
Figure 54: Dielectric value and loss tangent of peeled beech veneer vs. frequency at room temperature; average values ($n = 16$)

5.1.2 Dielektrične lastnosti lepila

Dielektrična vrednost proučevanega FF lepila je naraščala z naraščajočo temperaturo, medtem ko je izgubni faktor padal. Pri segrevanju lepila se je znižala viskoznost lepila, molekule v lepilu pa so imele višjo energijo, zaradi česar je bila mobilnost in okretnost molekul večja. Tako so se molekule lažje prilagajale spremembam elektromagnetnega polja, kar se je odražalo v višji dielektrični vrednosti. Pri frekvencah od 0,079 MHz do 4 MHz je dielektrična vrednost FF lepila naraščala na celotnem proučevanem območju (do 90 °C), medtem ko je bila pri višjih frekvencah dielektrična vrednost pri 90 °C nižja kot pri 88 °C. To nakazuje, da naj bi pri temperaturi okrog 90 °C FF lepilo začelo želirati. Zaradi želiranja se je v lepilu zmanjšalo število dipolov, zmanjšala se je tudi mobilnost molekul, s tem pa se je zmanjšala tudi dielektrična vrednost lepila.

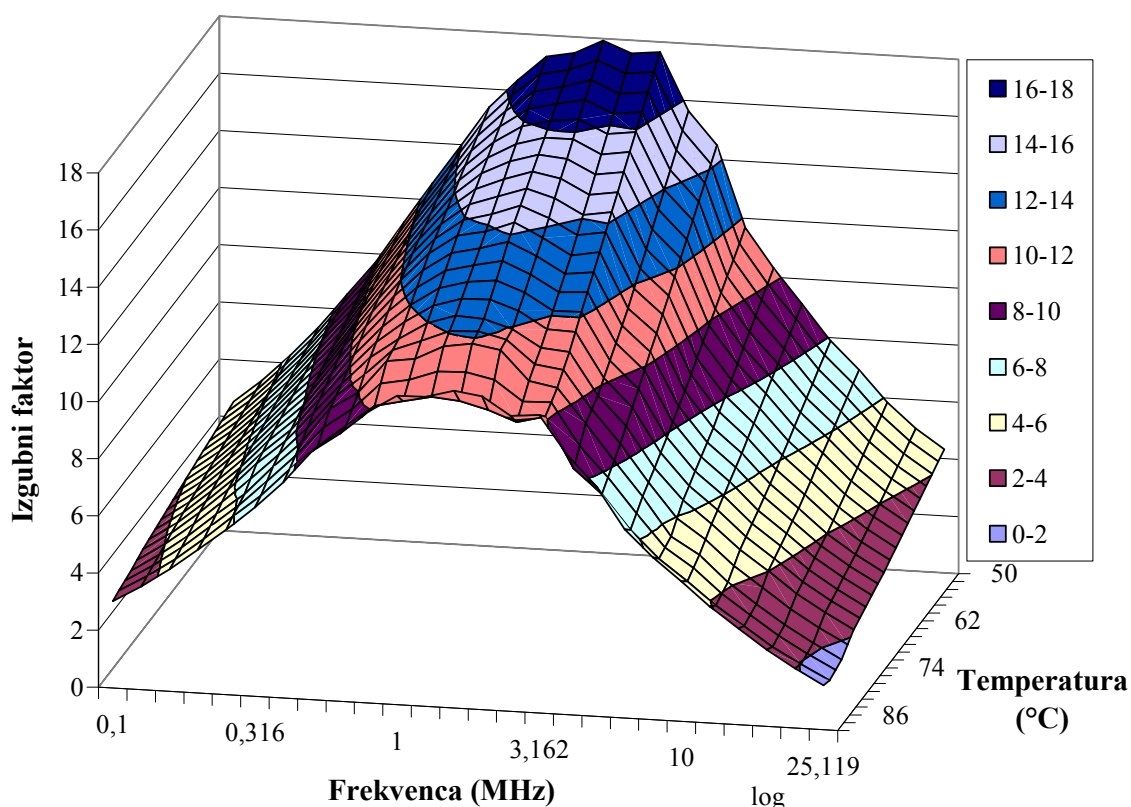
Z višanjem frekvence elektromagnetnega polja je dielektrična vrednost lepila padala skoraj na celotnem območju (slika 55). Pri višji frekvenci se je zaradi kratkega nihajnega časa s smerjo električnega polja uspelo poravnati manjše število molekul in je bila zato dielektrična vrednost nižja (Khalid in sod., 1999). Nasprotno je pri temperaturah nad 80 °C dielektrična vrednost z naraščajočo frekvenco padala le do frekvence 10 MHz, z nadaljnjim naraščanjem frekvence pa je začela naraščati.

Izgubni faktor je z naraščajočo frekvenco najprej naraščal, dosegel maksimalno vrednost pri frekvencah med 1 MHz in 2 MHz ter nato padel (slika 56). Frekvenca, pri kateri je izgubni faktor dosegel maksimalno vrednost, je f_p (Schönhals, 1998), predstavlja pa območje dinamičnega steklastega prehoda zaradi segmentnih relaksacij v molekulah lepila.



Slika 55: Dielektrična vrednost tekočega FF lepila v odvisnosti od temperature lepila in frekvence elektromagnetnega polja; povprečne vrednosti ($n = 12$)

Figure 55: Dielectric value of liquid PF adhesive at different adhesive temperatures and frequencies; average values ($n = 12$)



Slika 56: Izgubni faktor tekočega FF lepila v odvisnosti od temperature lepila in frekvence elektromagnetnega polja; povprečne vrednosti ($n = 12$)

Figure 56: Loss tangent of PF adhesive at different adhesive temperatures and frequencies; average values ($n = 12$)

5.2 UTRJEVANJE FF LEPILA

5.2.1 Kemijski vidik utrjevanja FF lepila (DSC)

Na podlagi DSC krivulj (slika 35) lahko ugotovimo steklasti prehod lepila (T_{en}). Temperatura steklastega prehoda, ugotovljena pri nižji hitrosti segrevanja, je bila nižja kot tista, ki je bila ugotovljena pri višji hitrosti. Pri hitrosti segrevanja 5 °C/min je trajalo segrevanje z 80 °C na 100 °C 4 minute, medtem ko je bil pri hitrosti 20 °C/min ta čas le 1 minuto, zaradi česar je lahko kemijska reakcija pri počasnejšem segrevanju potekala dalj časa. Med segrevanjem smo opazili dva eksotermna vrhova (T_{ek}), ki pa sta bila pri različnih hitrostih segrevanja prisotna pri različnih temperaturah, poleg tega pa vsi vrhovi niso bili enako izraziti. Tako je bil pri hitrejšem segrevanju drugi vrh višji, medtem ko je bil pri počasnejših dveh hitrostih segrevanja prvi vrh višji.

Na podlagi rezultatov, dobljenih z uporabo algoritma »Model-free Kinetic«, smo ugotovili, da je FF lepilo pri višjih temperaturah utrjevalo hitreje (slika 36), kar smo tudi pričakovali. Poleg tega pa pri nižjih temperaturah lepilo ni utrjilo do konca.

5.2.2 Mehanski vidik utrjevanja FF lepila (DMA)

Pri spremljanju utrjevanja lepila z DMA metodo pri preskušancu iz dveh koščkov furnirja in vmesnim slojem FF lepila se je, zaradi specifičnih lastnosti uporabljene naprave in vpetja preskušanca, pokazalo nekaj pomanjkljivosti z vidika zagotavljanja tlaka v lepilnem spoju in problem sušenja preskušanca.

- Preskušanec je bil vpet v napravo le na obeh koncih in tam je bil tudi delno zagotovljen tlak v lepilnem spoju. Tako preskušanec v predelu na sredini med vpetjema ni bil stisnjen. Zaradi tega je lahko nastal razmak med obema koščkoma furnirja in je lahko prišlo do slabega lepilnega spoja (lepilo sicer utrdi, vendar se ne poveže s sosednjim furnirjem). Prav spremembe v sredinskem delu preskušanca pa najbolj vplivajo na analizo.
- Pri daljši izpostavljenosti vlažnega furnirja povišani temperaturi se je le-ta sušil in krčil. Ker je bil preskušanec z uporabo originalnih prijemal v napravo vpet z vijakom (konstanten razmak), je prišlo v procesu DMA analize do popuščanja pri vpetju. Tako popuščanje pa je pri nekaterih preskušancih povzročilo strm padec izgubnega modula vse do vrednosti 0, zaradi česar so bile take meritve neuporabne. Na začetku DMA cikla smo v program vnesli začetne dimenzije, ki pa so se zaradi sušenja med procesom zmanjšale. Ker dimenzije vplivajo na izračun modulov (enačba (2) in (30)), so bili izračuni pravilni le v začetku cikla. Nato sta bila zaradi zmanjšanja debeline in širine (geometrijski faktor se povečuje) izračuna modula manjša od dejanskih. Ker nismo poznali dinamike krčenja furnirja med meritvijo, dejanskih modulov nismo mogli izračunati. Na podlagi povprečnega zmanjšanja dimenzij (poglavje 4.4.2) pa smo lahko določili razliko med dejanskim in izračunanim modulom na koncu cikla. Tako predvidevamo, da so bili dejanski moduli za približno 6 % višji od izračunanih. Zaradi teh sprememb vrednosti nismo mogli neposredno primerjati, lahko pa smo primerjali oblike krivulj in pojavljanje značilnih točk (ekstremov): temperatura ob minimumu E' (T_{gel} – točka želiranja) ter temperatura ob maksimumu E' ($T_{E'_{\text{max}}}$) in temperatura ob maksimumu $\tan \delta_M$ ($T_{\tan \text{max}}$) (He in Yan, 2005) (preglednica 10).

Elastični modul (E') se odraža kot elastična deformacija, ki se povrne takoj po zaključku delovanja obremenitve. Na drugi strani se modul izgub (E'') odraža kot plastična deformacija, ki se po delovanju obremenitve ne sprosti. Izgubni faktor ($\tan \delta_M$) pa je razmerje med obema (E''/E') (enačba (5)).

V primeru spremljanja utrjevanja lepila med dvema vlažnima oz. dvema suhima furnirjema je bil E' na začetku podoben (slika 37). Z naraščanjem temperature je E' najprej padal, zatem naraščal in ko je dosegel maksimalno vrednost zopet padal. Bistvena razlika glede na vsebnost vlage se je pokazala pri T_{gel} (želiranje), ki je bila pri absolutno suhem furnirju 66 °C, pri vlažnem furnirju pa 148 °C. Maksimalna vrednost E' pa je bila dosežena pri obeh vsebnostih vlage pri podobni temperaturi (okrog 198 °C). E' je pri vlažnem preskušancu naraščal počasneje. Tudi maksimalni E' vlažnega preskušanca z lepilom je bil več kot 2,5-krat nižji od maksimalnega E' suhega preskušanca. Podobno kot pri E' začne

tudi $\tan \delta_M$ (slika 38) suhega preskušanca naraščati prej (62 °C) kot $\tan \delta_M$ vlažnega preskušanca (142 °C). Prav tako je tudi maksimalni $\tan \delta_M$ višji pri suhem preskušancu.

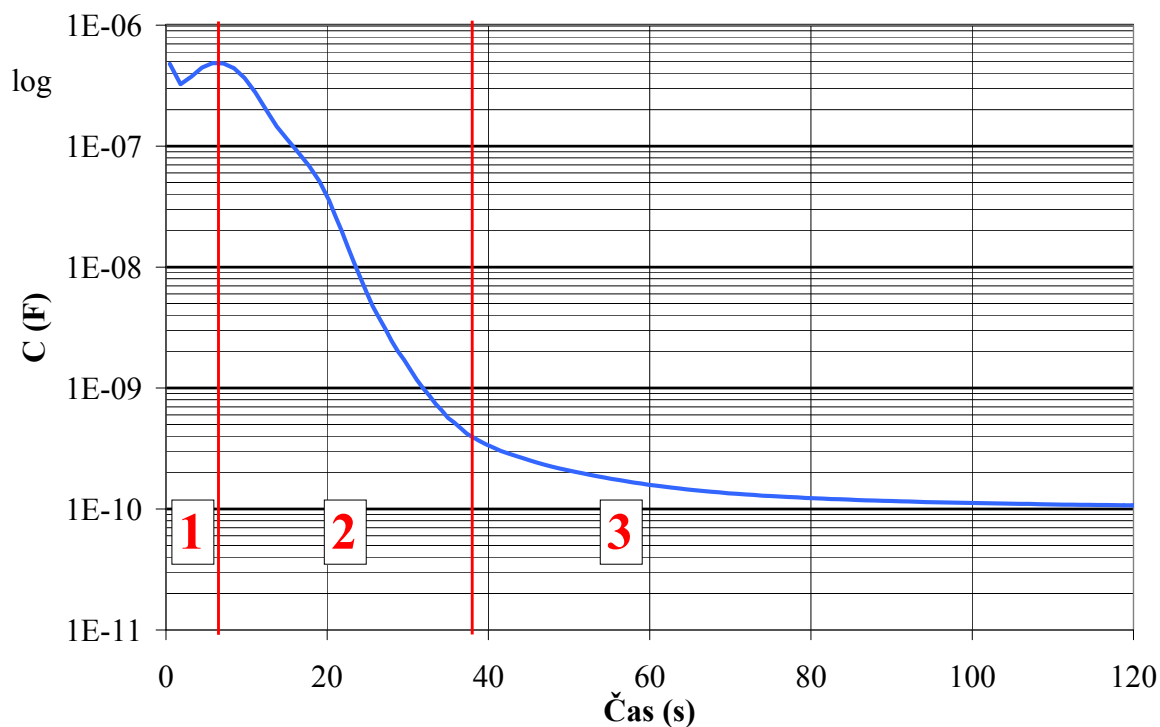
Preglednica 10: Značilne točke in elastični modul (minimalna in maksimalna vrednost) za različni sestavi DMA preskušancev

Table 10: Significant points and the elastic modulus (minimum and maximum values) for different compositions of the DMA specimen

	$T_{\tan \max}$	$T_{\text{gel}} (E'_{\min})$	$T_{(E'_{\max})}$	E'_{\min}	E'_{\max}	$\Delta E'$
	(°C)			(MPa)		
suh furnir + FF lepilo	184,0	65,8	196,8	6750	23127	16377
vlažen furnir + FF lepilo	214,0	147,7	198,0	6288	8990	2702

5.2.3 Fizikalno-kemijski vidik utrjevanja FF lepila (DEA)

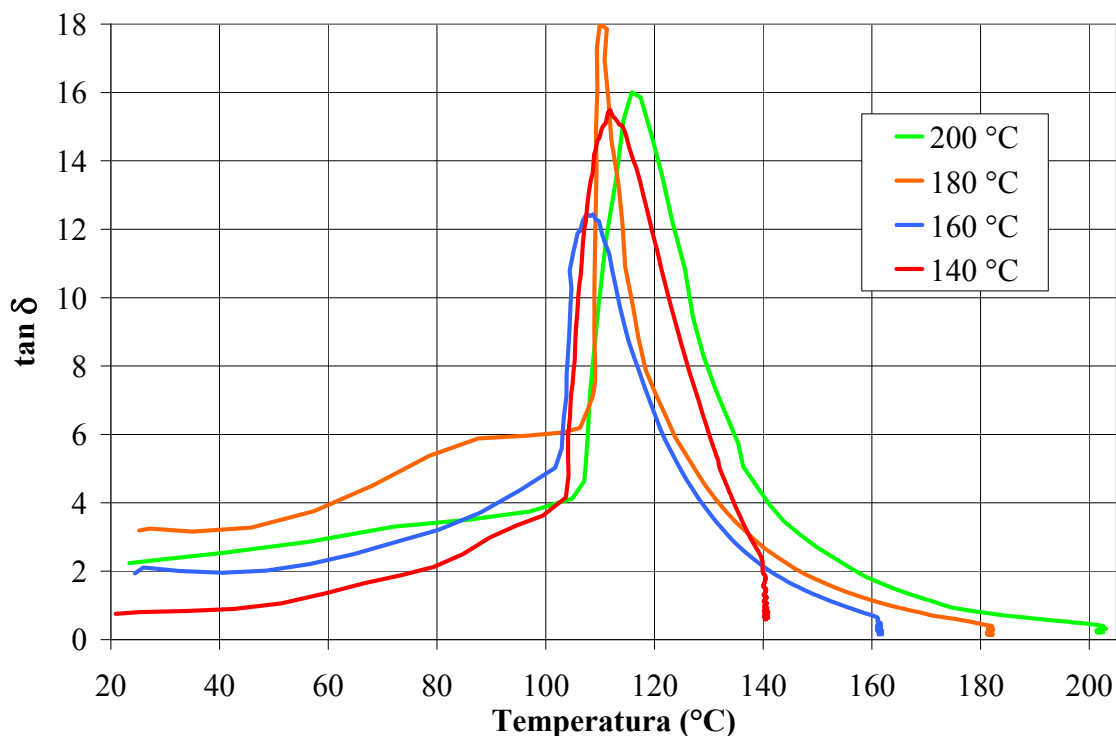
Fizikalno-kemijski vidik utrjevanja FF lepila smo proučevali na osnovi spremljanja sprememb dielektričnih lastnosti. Merili smo kapacitivnost, izgubni faktor in prevodnost v FF lepilnem spoju. Ugotovili smo, da lahko krivuljo kapacitivnosti lepila v lepilnem spoju razdelimo na tri dele (slika 57). V prvem delu je kapacitivnost naraščala do maksimalne vrednosti, nato je v drugem delu dokaj strmo padala in se v tretjem delu počasi približevala minimalni vrednosti. Prvi del je bil sorazmerno kratek in je trajal do osme sekunde. Na začetku je sicer kapacitivnost najprej padala, tako da je druga meritev pri 1,8 s predstavljala lokalno minimalno vrednost, kjer je bila temperatura še pod 30 °C. Začetni padec kapacitivnosti je bil najverjetneje posledica delovanja tlaka, zaradi katerega je bila penetracija lepila večja in se je tako količina lepila v območju merjenja zmanjšala. Takoj, ko se je začel lepilni spoj bolj intenzivno segrevati, pa je kapacitivnost hitro naraščala do maksimalne vrednosti (približno 4×10^{-7} F). Naraščanje kapacitivnosti je bilo posledica segrevanja lepila in posledično zmanjševanja viskoznosti lepila. V tem delu ni bilo bistvenih razlik glede na temperaturo stiskalnice, saj so bile tudi temperaturne razlike v spoju med posameznimi meritvami majhne. V drugem delu je kapacitivnost hitro padla zaradi sprememb v lepilu: začetek želiranja in kasneje zamreževanje lepila. Pri višjih temperaturah stiskalnice je bil zaradi hitrejšega naraščanja temperature padec kapacitivnosti v tem delu hitrejši. Pri vseh temperaturah stiskanja je bila minimalna vrednost kapacitivnosti okrog 1×10^{-10} F, le da je bila pri višjih temperaturah stiskalnice dosežena prej ("200 °C"-50 s), medtem ko je bila pri nižjih temperaturah stiskalnice dosežena kasneje ("140 °C"-300 s). V procesu utrjevanja se je kapacitivnost glede na maksimalno vrednost zmanjšala za več kot 4000-krat. Minimalna vrednost kapacitivnosti v lepilnem spoju je bila od kapacitivnosti samega senzorja višja le za 1,5 do 2-krat, razmerje pa predstavlja približek povprečne dielektrične vrednosti (ϵ) utrjenega lepilnega spoja na območju merjenja senzorja.



Slika 57: Spremembe v kapacitivnosti med utrjevanjem FF lepila v vroči stiskalnici pri temperaturi stiskanja 160 °C, izmerjene pri frekvenci elektromagnetnega polja 0,1 MHz; tri značilna območja

Figure 57: Capacitance during the curing of PF adhesive in the hot press at a temperature of 160 °C; measurements at a frequency of 0.1 MHz; three distinctive parts

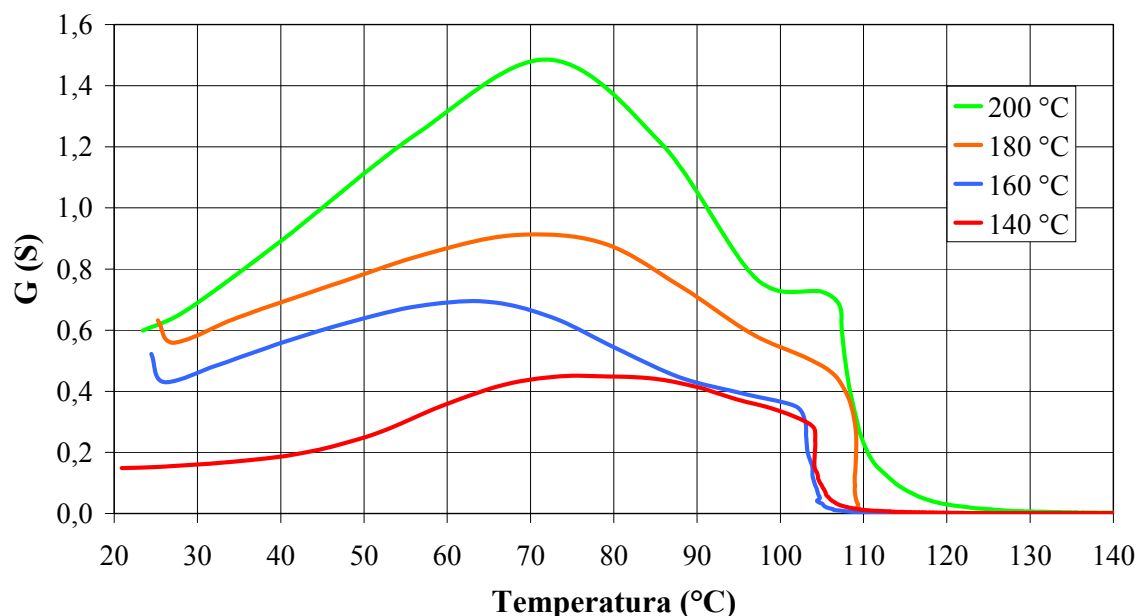
Podobno kot krivuljo kapacitivnosti (slika 57), lahko tudi krivuljo $\tan \delta$ razdelimo na tri dele. Bistvena razlika je bila v tem, da je bila maksimalna vrednost $\tan \delta$ dosežena kasneje (med 22 s in 44 s) (slika 41). Z višanjem temperature se je malenkostno spremenila maksimalna vrednost $\tan \delta$, bolj pa je temperatura vplivala na čas, pri katerem je bila dosežena maksimalna vrednost. Dokler je bila temperatura v lepilnem spoju pod 100 °C, je $\tan \delta$ naraščal počasi (10 s), nato pa je naraščal precej hitreje (slika 58). Ker se $\tan \delta$ lepila do temperature 100 °C praktično ni spreminjal, predpostavljamo, da je bilo začetno naraščanje $\tan \delta$ posledica segrevanja lesa (Mravljak in sod., 2007). Pri nadaljnjem segrevanju se je $\tan \delta$ povečeval hitreje, vse dokler ni dosegel maksimalne vrednosti. Pri temperaturi stiskalnice 200 °C je $\tan \delta$ najintenzivneje (skoraj linearno) naraščal med 13. in 21. sekundo; takrat je bila temperatura v lepilnem spoju med 107 °C in 114 °C (slika 58). Preden je začel $\tan \delta$ močno naraščati, je iz lepilnega spoja (lepilo in les) najverjetneje že izšla voda, ki se je predhodno uparila. Ob tem, ko je iz lepila izšla voda, so se razdalje med molekulami zmanjšale, zaradi česar je bilo trenje med molekulami višje in je bil tako tudi $\tan \delta$ višji. Maksimalna vrednost $\tan \delta$ je bila dosežena, ko je bila temperatura v lepilnem spoju med 110 °C in 117 °C. V nadaljevanju so se zaradi utrjevanja molekule lepila združevale v verige in so bile tako vedno manj gibljive, trenja med njimi je bilo manj in zato je $\tan \delta$ padal. Po 50 s utrjevanja pri temperaturi stiskanja 200 °C $\tan \delta$ praktično ni več padal, medtem ko je pri 140 °C padal tudi po 500 s od začetka stiskanja.



Slika 58: Spreminjanje izgubnega faktorja FF lepila v odvisnosti od temperature v lepilnem spoju pri različnih temperaturah stiskanja, izmerjenega pri frekvenci elektromagnetnega polja 0,1 MHz

Figure 58: Loss tangent vs. temperature in the adhesive bondline during curing of the PF adhesive in the hot press at different temperatures, measurements at a frequency of 0,1 MHz

Pri frekvenci 0,1 MHz je tudi prevodnost v FF lepilnem spoju v začetku hitro naraščala, kmalu dosegla maksimalno vrednost in zatem hitro padala. Kasneje se je padanje upočasnilo, prevodnost pa se je počasi zniževala proti minimalni vrednosti (slika 59). V začetni fazi stiskanja je prevodnost naraščala zaradi segrevanja lepila. Naraščanje je bilo, zaradi hitrejšega segrevanja v lepilnem spoju, v prvem delu hitrejše pri višji temperaturi stiskalnice, poleg tega pa je bila tudi maksimalna dosežena prevodnost višja. Maksimalna prevodnost je bila dosežena, ko je bila temperatura v lepilnem spoju 75 °C, in sicer pri skoraj vseh temperaturah stiskalnice. Zaradi različne hitrosti segrevanja pa je bil čas, ko je bila dosežena maksimalna vrednost prevodnosti, različen (med 5,8 s in 9,6 s). Oblika krivulje prevodnosti je bila pri frekvenci 1 MHz podobna, le da so bile maksimalne vrednosti dosežene približno 12 s kasneje, takrat pa je bila temperatura v lepilnem spoju med 104 °C in 110 °C. Pri frekvenci 10 MHz je bila prevodnost najprej negativna, nato je naraščala in dosegla maksimalno vrednost, ko je bila temperatura v spoju med 108 °C in 124 °C. Aleksandrov in sod. (1997) so negativno prevodnost pripisali zmanjšanju hitrosti rotacije molekul zaradi povečanja frekvence električnega polja (negativna diferencialna prevodnost).



Slika 59: Spreminjanje prevodnosti FF lepila v odvisnosti od temperature v lepilnem spoju pri različnih temperaturah stiskanja, izmerjene pri frekvenci elektromagnetnega polja 0,1 MHz

Figure 59: Conductance vs. temperature in the adhesive bondline during curing of the PF adhesive in the hot press at different temperatures, measurements at a frequency of 0,1 MHz

Kot navajata Lodeiro in Mulligan (2005), prevodnost polimerov ni bistveno odvisna od frekvence, razen če imata relaksacija dipolov (pri visokih frekvencah) ali polarizacija elektrod (pri nizkih frekvencah) pomemben vpliv. V kolikor frekvenca nima vpliva, lahko maksimalno prevodnost pri izotermnem utrjevanju povežemo z minimalno viskoznostjo lepila. Točka, kjer je časovni odvod prevodnosti najmanjši, pa predstavlja želiranje (Lodeiro in Mulligan, 2005). V našem primeru je bila prevodnost bistveno odvisna od frekvence (slika 45), zato smo lahko točko želiranja (ob najintenzivnejšem padanju prevodnosti) določili zgolj teoretično. Časi, ko je tako definirano želiranje nastopilo, in takratne temperature pri temperaturi stiskalnice 160 °C so za različne frekvence zbrane v preglednici 11. Temperatura želiranja FF lepila je bila različna za različne frekvence (med 82 °C in 110,5 °C), vendar pa je bila v glavnem višja od tiste, ki smo jo določili z dielektrično analizo samega FF lepila (okrog 90 °C). Pri nižjih frekvencah električnega polja so rotirale tako daljše, kot tudi krajše molekule, vendar pa je bila glavnina izmerjene vrednosti odvisna od daljših molekul. Na drugi strani so pri višjih frekvencah rotirale le krajše molekule oz. proste stranske skupine. Med procesom utrjevanja se molekule podaljšujejo, število prostih stranskih skupin pa se najbolj zmanjša ob koncu utrjevanja.

Preglednica 11: Čas in temperatura želiranja FF lepila (najintenzivnejše padanje prevodnosti) pri temperaturi plošč stiskalnice 160 °C v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja

Table 11: Temperature and gel time of the PF adhesive (in the case of the greatest decrease in conductance), at a press temperature of 160 °C, at different frequencies

Frekvenca elektromagnetnega polja (MHz)	0,1	1	2	3	5	10
t (s)	11,1	26,3	29,1	30,2	33,9	35,4
T (°C)	82	105	106,5	107	109	110,5

Na prevodnost je vplivala tudi vsebnost suhe snovi lepila (slika 48). Med sušenjem lepila pri sobni temperaturi so iz lepila izhajale hlapne komponente (topila, voda, formaldehid, ...), s tem pa se je povečala viskoznost in posledično zmanjšala prevodnost lepila. Lodeiro in Mulligan (2005) navajata, da je prevodnost do točke želiranja lepila obratno sorazmerna z viskoznostjo. Poleg tega se je s povečanjem vsebnosti suhe snovi podaljševal čas, ko je bil dosežen G_{\max} , hkrati pa je bila tudi izračunana končna stopnja utrjenosti, dosežena kasneje. Zaradi povečanega deleža suhe snovi v spoju se je spremenil tudi porast temperature med utrjevanjem v lepilnem spoju. Tako je bila, zaradi manjšega deleža hlapnih komponent, poraba energije za uparjanje manjša. Zato je bil del počasnejšega naraščanja temperature v lepilnem spoju (malo nad 100 °C) krajši pri preskušancih z višjim deležem suhe snovi.

Stopnjo utrjenosti smo izračunali direktno iz prevodnosti (enačba (10)) in predpostavili, da je bila reakcija utrjevanja zanemarljiva, vse dokler prevodnost ni dosegla maksimalne vrednosti (G_{\max}). V skladu s to predpostavko je bil čas ($t_{G_{\max}}$), ko je lepilo začelo utrjevati, zelo odvisen od frekvence elektromagnetnega polja (slika 45 in 47). Zvezo med frekvenco in začetkom utrjevanja (časom) pa smo opisali z enačbo (42).

5.2.3.1 Modeliranje funkcije utrjevanja FF lepila

Podatki o stopnji utrjenosti, izmerjeni pri 1 MHz, so se dobro prilegali osnovni Gompertzovi funkciji (Seber in Wild, 1988) (enačba (43)). Osnovna funkcija ima dve asimptoti: spodnjo 0, ko gre t proti $-\infty$ in zgornjo 1, ko gre t proti $+\infty$. V našem primeru smo funkcijo uporabili samo na območju, kjer je bil t večji ali enak 0. Parametre enačbe smo izračunali za vsako temperaturo stiskanja posebej (preglednica 12).

$$\alpha(t) = \exp(-e^{-\kappa(t-\gamma)}) \quad \dots (43)$$

$\alpha(t)$	=	stopnja utrjenosti v odvisnosti od časa	(-)
κ	=	koeficient naklona krivulje	(-)
γ	=	čas ob najintenzivnejšem naraščanju trdnosti	(s)
t	=	čas od začetka stiskanja	(s)

Maksimalno rast stopnje utrjenosti (w_M) lahko izračunamo po enačbi (44):

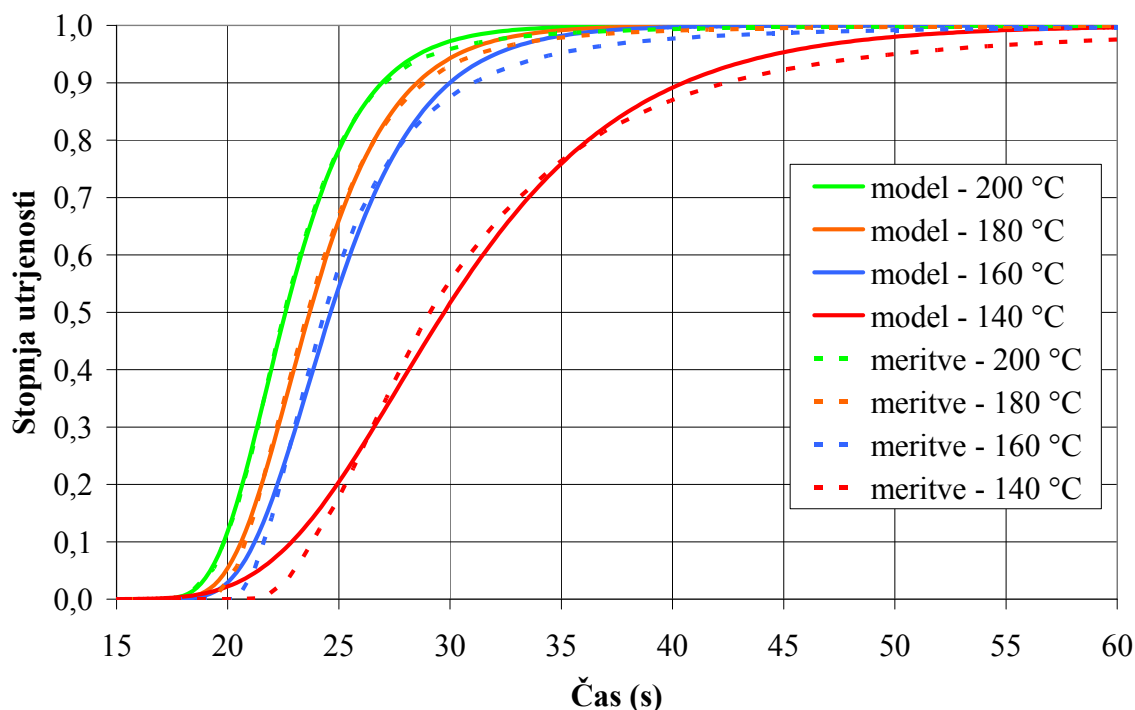
$$w_M = \frac{\kappa}{e} \quad \dots (44)$$

Preglednica 12: Parametra za izračun stopnje utrjenosti FF lepila z enačbo (43) v odvisnosti od temperature stiskalnice za meritve pri 1 MHz; κ (koeficient naklona krivulje), γ (čas ob maksimalnem prirastku) in w_M (maksimalen prirastek)

Table 12: Parameters for the determination of the degree of cure of PF adhesives by means of Eq. (43) at different press temperatures for measurements at 1 MHz; κ (scale parameter of maximum growth rate), γ (time at maximum growth), w_M (maximum growth rate)

Parametri	Temperatura stiskanja (°C)			
	140	160	180	200
κ	0,175	0,352	0,390	0,434
γ (s)	27,7	23,6	22,7	21,7
w_M	0,0643	0,129	0,144	0,160
R^2	0,9973	0,9985	0,9997	0,9999

Na podlagi izračunanih parametrov lahko vidimo, da je bila maksimalna hitrost utrjevanja (w_M) največja pri najvišji temperaturi. Čas (γ), ko je lepilo najintenzivneje utrjevalo, je bil pri najvišji temperaturi najkrajši. Vrednosti izračunanih parametrov (γ in w_M) so bile pri višjih temperaturah (160 °C, 180 °C in 200 °C) podobne, medtem ko je bil pri 140 °C γ večji, w_M pa je bil manjši kot pri drugih temperaturah. Stopnja utrjenosti, izračunana po modelu, je bila podobna tisti, ki je bila izračunana iz prevodnosti (slika 60). Z modelom smo dobro opisali del najintenzivnejšega utrjevanja, medtem ko so bile nekoliko večje razlike med rezultati meritev in modelom predvsem na začetku in koncu procesa utrjevanja. Gompertzova funkcija ima S obliko in narašča na celotnem območju, ni pa simetrična glede na čas (γ) ob maksimalni rasti, ki je premaknjen v levo. Pri modelu smo stopnjo utrjenosti izračunali kot funkcijo časa stiskanja, ne pa kot funkcijo temperature v lepilnem spoju, ki je imela neposreden vpliv na utrjevanje. Razlike v odstopanju modela od izmerjenih vrednosti bi lahko zmanjšali z uporabo temperature v lepilnem spoju kot neodvisne spremenljivke (Jošt in Šernek, 2009).



Slika 60: Stopnja utrjenosti FF lepila, določena z DEA eksperimentom pri frekvenci 1 MHz, in izračunane vrednosti po modelu (enačba (43))

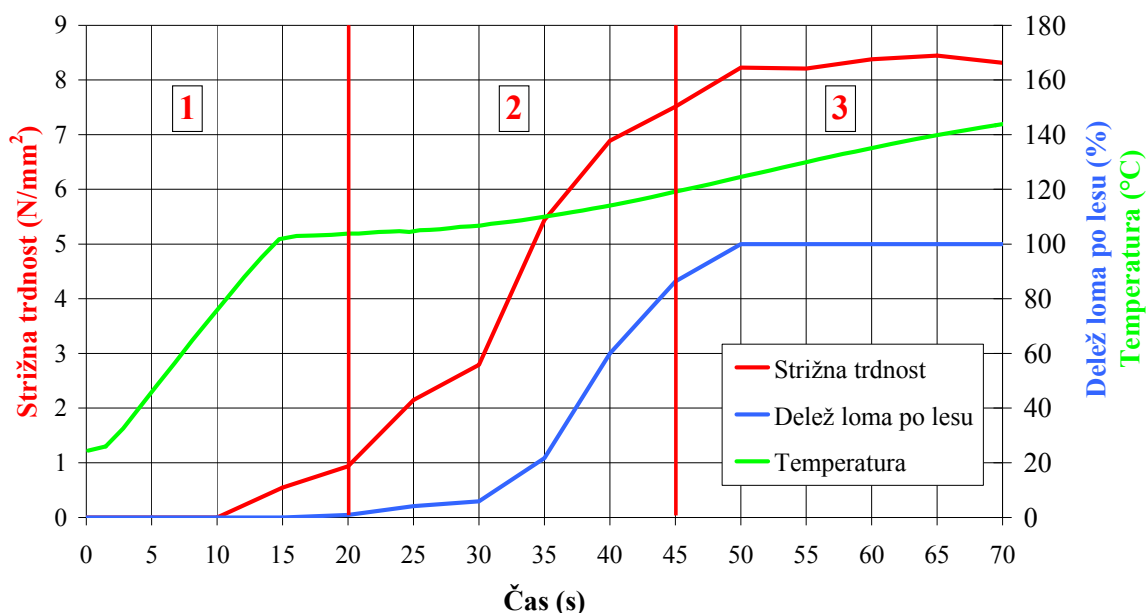
Figure 60: Degree of cure of the PF adhesive during hot-pressing as determined by a DEA experiment at 1 MHz and predicted by (43)

Čeprav se za modeliranje utrjevanja duromernih lepil običajno uporablja Arrheniusova zveza (enačba (12)), smo za naš model uporabili Gompertzovo funkcijo (enačba (43)). Arrheniusovo zvezo lahko uporabljamo le, ko so izpolnjeni izotermni pogoji, ki pa so bili v našem primeru doseženi sorazmerno pozno. Pri temperaturi stiskalnice 160 °C se je utrjevanje, kot je definirano z enačbo (10), začelo, ko je bila temperatura v lepilnem spoju 103 °C. Ko je α narasla na 0,95, je bila temperatura v spoju še vedno nizka (110 °C), zatem pa je naraščala hitreje. Tako je bila temperatura v lepilnem spoju pri $\alpha = 0,99$ 117 °C. Temperatura v lepilnem spoju se je precej spreminjala tudi, ko je bila stopnja utrjenosti že večja od 0,99. Tako je skoraj celotno utrjevanje proučevanega FF lepila potekalo na območju, kjer se je temperatura še spreminjala, zaradi česar ne moremo govoriti o izotermnih pogojih.

5.2.4 Dinamika graditve strižne trdnosti in deleža loma po lesu

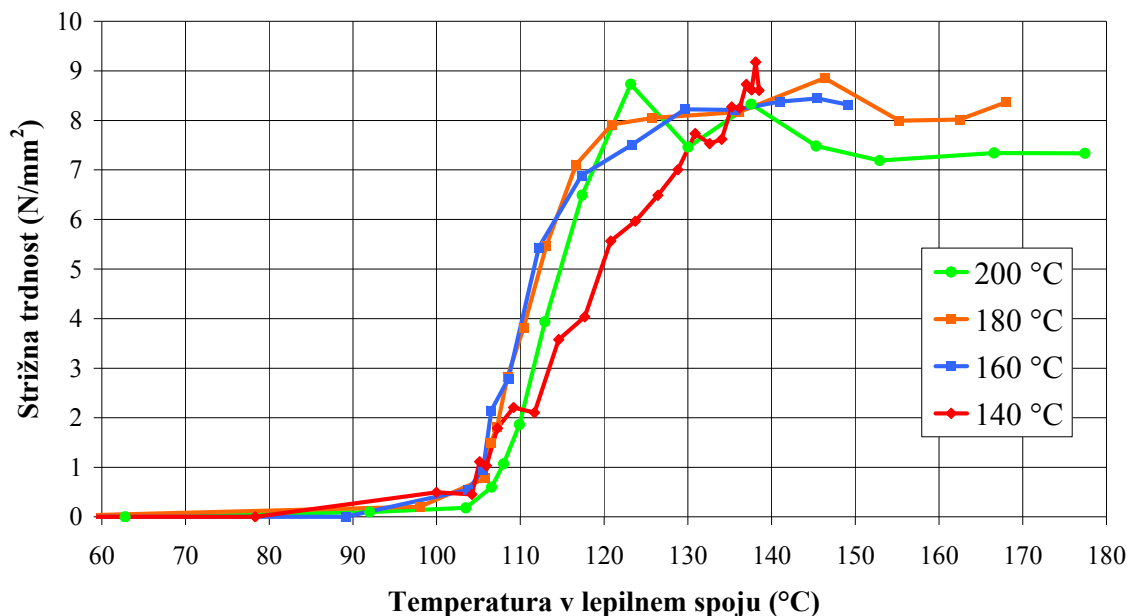
Rast strižne trdnosti FF lepilnega spoja in delež loma po lesu ter temperatura v lepilnem spoju med stiskanjem pri 160 °C v odvisnosti od časa stiskanja so prikazani na sliki 61. Krivulji strižne trdnosti in deleža loma po lesu lahko razdelimo na tri značilne dele: začetek, rast in zaključek utrjevanja. Na začetku sta bila trdnost in delež loma po lesu enaka nič, saj zaradi prenizke temperature lepilo še ni želiralo. Ko je temperatura v lepilnem spoju narasla nad 90 °C, pa se je začela pojavljati tudi minimalna trdnost

(slika 62). Ta se je pri višjih temperaturah stiskanja (180 °C in 200 °C) pojavila hitreje (10 s), medtem ko se je pri nižjih temperaturah stiskanja (140 °C in 160 °C) pojavila nekoliko kasneje (15 s). Ko je temperatura v lepilnem spoju dosegla 100 °C, se je naraščanje temperature v lepilnem spoju nekoliko upočasnilo, reakcija v lepilu pa je bila vse bolj intenzivna. Na začetku je bila adhezija med molekulami lepila in lesa še manjša od kohezije lesa. Tako se je začetna strižna trdnost formirala pred nastopom loma po lesu (slika 61). Podoben zamik med začetkom graditve trdnosti in deležem loma po lesu za štiri fenol-formaldehidna lepila navajata tudi Jošt in Šernek (2009). Ko se je adhezija med FF lepilom in lesom povečala in lokalno preseгла kohezijo lesa, se je pojavil tudi lom po lesu. Le-ta je nastopil kasneje (med 15 s in 25 s), ko se je temperatura dvignila preko 105 °C (slika 63). Začetnemu delu utrjevanja je sledila faza intenzivne rasti trdnosti. V tej fazi je bila reakcija hitra, kar se je odražalo v hitri, skoraj linearni rasti strižne trdnosti in deleža loma po lesu. Med drugo fazo je bila pri vseh temperaturah stiskanja temperatura v lepilnem spoju med 105 °C in 120 °C, izjema je bila najnižja temperatura stiskanja, kjer se je ta faza zaključila pri temperaturi v lepilnem spoju okrog 130 °C. V zadnji fazi se je hitrost reakcije zmanjševala, prav tako pa se je tudi polikondenzacija FF lepila zaključevala. V nasprotju z zamikom med začetkom graditve trdnosti in začetkom pojava loma po lesu, sta bila maksimalna trdnost in maksimalen delež loma po lesu dosežena skoraj istočasno (slika 61). Maksimalna strižna trdnost je bila dosežena pri vseh temperaturah stiskanja, ko je bila temperatura v lepilnem spoju nekoliko nad 120 °C, le pri najnižji temperaturi stiskanja je bila dosežena pri višji temperaturi (137 °C). Utrjevanje je bilo pri temperaturi stiskanja 140 °C dokaj počasno v primerjavi z ostalimi temperaturami stiskanja. Na drugi strani pa je bila pri temperaturi stiskanja 140 °C dosežena največja maksimalna strižna trdnost med vsemi skupinami, najverjetneje zaradi nižje temperature lesa in posledično nižje natezne trdnosti lesa.



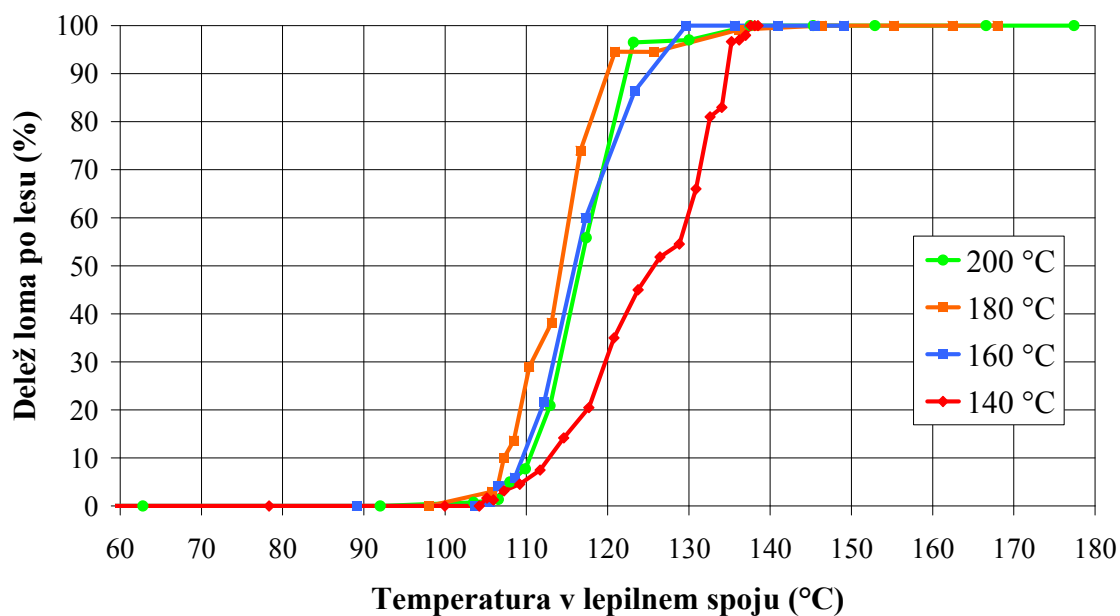
Slika 61: Strižna trdnost, delež loma po lesu in porast temperature v FF lepilnem spoju pri temperaturi stiskanja 160 °C v odvisnosti od časa stiskanja; tri značilna območja

Figure 61: Development of shear strength, wood failure and temperature increase in the PF adhesive bond line at a press temperature of 160 °C as a function of pressing time; three parts



Slika 62: Graditev trdnosti v odvisnosti od temperature v FF lepilnem spoju za različne temperature stiskanja

Figure 62: Development of shear strength as a function of temperature in the PF adhesive bond line at different pressing temperatures



Slika 63: Delež loma po lesu v odvisnosti od temperature v FF lepilnem spoju za različne temperature stiskanja

Figure 63: Development of wood failure as a function of temperature in the PF adhesive bond line at different pressing temperatures

Hitrost graditve trdnosti FF lepilnega spoja je bila odvisna tudi od suhe snovi lepila v lepilnem spoju (slika 53). Pri lepilu z večjo vsebnostjo suhe snovi sta se trdnost in lom po lesu začela graditi kasneje. Zaradi predhodne izsušitve lepila na enem koščku furnirja je bilo lepilo zaradi višje viskoznosti slabo mobilno in zato lepilo v začetku stiskanja ni omočilo površine drugega furnirja. Ko se je lepilo v lepilnem spoju segrevalo, se je zaradi tega zmanjševala njegova viskoznost, poleg tega pa se je v lepilnem spoju, zaradi izparele vlage iz furnirja, povečal delež hlapnih komponent. Voda je tako še dodatno znižala viskoznost lepila, zaradi česar se je mobilnost lepila povečala. Ko je lepilo zadostno omočilo površino drugega furnirja, je strižna trdnost začela zelo hitro naraščati. Podobno, kot pri osnovnem deležu suhe snovi, je tudi pri delno posušenem lepilu lom po lesu začel naraščati 5 s kasneje kot strižna trdnost. Na drugi strani je lepilo z višjim deležem suhe snovi, kljub kasnejšemu začetku graditve trdnosti, doseglo maksimalno trdnost prej kot običajno pripravljeno lepilo (~ 10 s prej). Predvidevamo, da je bila hitrejša graditev trdnosti posledica višje temperature v lepilnem spoju med drugo fazo. Pri lepilu z višjo suho snovjo je začetna trdnost nastopila, ko je bila temperatura v lepilnem spoju višja od 120 °C. Na drugi strani pa se je pri lepilu z običajno suho snovjo začetna trdnost vzpostavila, ko je bila temperatura v lepilnem spoju okrog 100 °C.

5.2.4.1 Modeliranje rasti trdnosti lepilnega spoja

Vsem izmerjenim podatkom strižne trdnosti in deležem loma po lesu smo v statističnem programu priredili tri-parametrsko logistično funkcijo (Seber in Wild, 1988), ki opisuje porast strižne trdnosti (enačba (45)) in delež loma po lesu (enačba (46)) v odvisnosti od časa stiskanja:

$$f_v(t) = \frac{\beta}{1 + \exp(-\kappa \times (t - \gamma))} \quad \dots (45)$$

$$w(t) = \frac{100}{1 + \exp(-\kappa \times (t - \gamma))} \quad \dots (46)$$

$f_v(t)$	=	strižna trdnost v odvisnosti od časa stiskanja	(N/mm ²)
$w(t)$	=	delež loma po lesu v odvisnosti od časa stiskanja	(%)
β	=	zgornja asimptota strižne trdnosti	(N/mm ²)
κ	=	koeficient naklona krivulje graditve trdnosti oz. deleža loma po lesu	(-)
γ	=	čas ob najintenzivnejšem naraščanju trdnosti oz. deleža loma po lesu	(s)
t	=	čas od začetka stiskanja	(s)

Maksimalno rast trdnosti (w_M) lahko izračunamo iz κ in β (enačba (47)):

$$W_M = \frac{\beta \cdot \kappa}{4} \quad \dots (47)$$

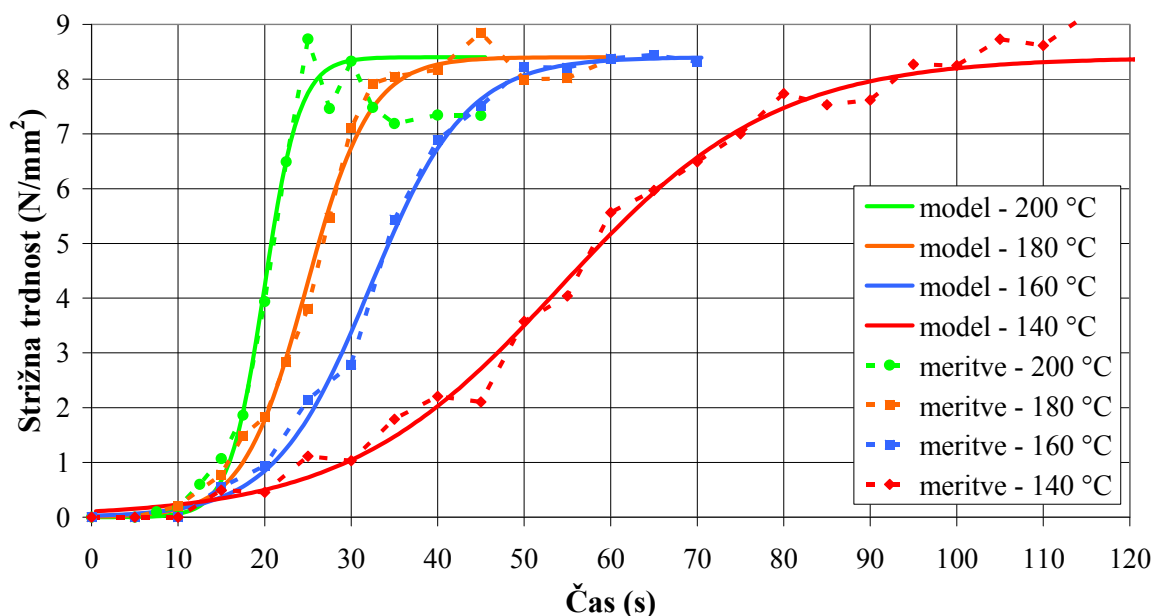
V modelu smo zgornjo mejo (asimptoto) strižne trdnosti lepilnega spoja za vsa lepila postavili na $8,4 \text{ N/mm}^2$ (povprečna maksimalna trdnost ob koncu utrjevanja), čeprav je bila pri $140 \text{ }^\circ\text{C}$ končna trdnost nekoliko višja. Pri deležu loma po lesu pa je zgornja meja 100 % (enačba (46)).

Preglednica 13: Parametri za izračun strižne trdnosti in deleža loma po lesu FF lepilnega spoja z enačbo (45) v odvisnosti od temperature stiskalnice; β (zgornja asimptota), κ (koeficient naklona krivulje), γ (čas ob maksimalnem porastu), w_M (maksimalen porast)

Table 13: Parameters for the determination of the shear strength and wood failure of the PF adhesive bondline by means of Eq. (45) at different press temperatures; β (upper asymptote), κ (scale parameter of maximum growth rate), γ (time at maximum growth), w_M (maximum growth rate)

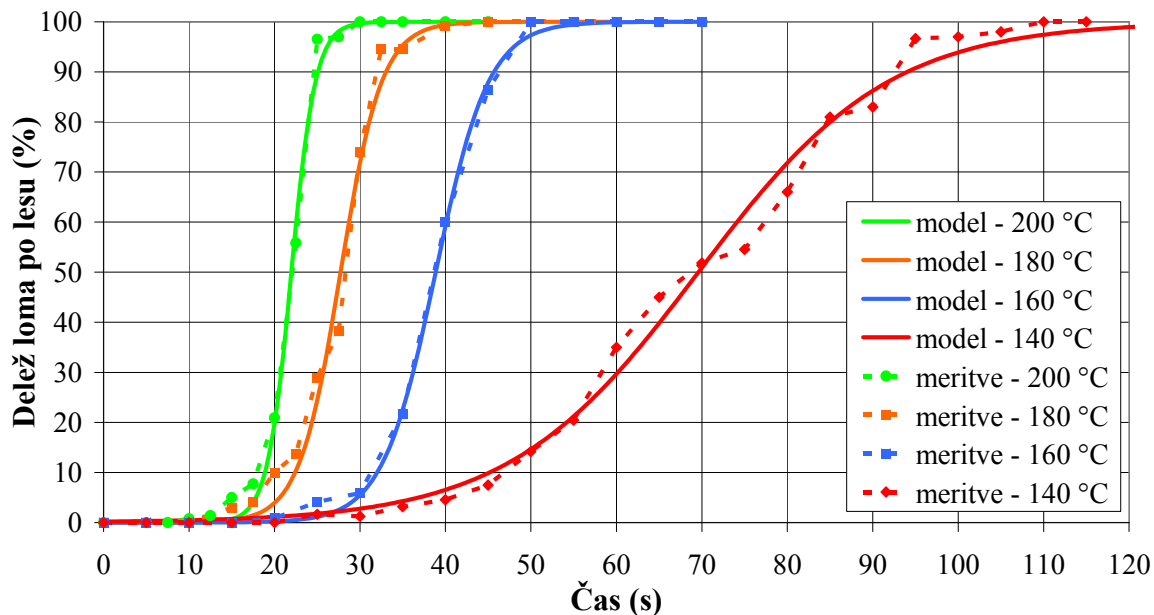
Parametri	Strižna trdnost				Lom po lesu			
	Temperatura stiskalnice ($^\circ\text{C}$)							
	140	160	180	200	140	160	180	200
β	8,4	8,4	8,4	8,4	/	/	/	/
κ	0,0808	0,1794	0,2725	0,4925	0,0899	0,3216	0,4136	0,7096
γ (s)	54,2	32,2	24,8	20,0	69,6	38,8	27,7	22,0
w_M	0,1697	0,3768	0,5722	1,0342	2,247	8,040	10,340	17,739
R^2	0,9402	0,9518	0,9317	0,9198	0,9333	0,9556	0,9554	0,9726

Na podlagi izračunanih parametrov (preglednica 13) lahko vidimo, da je bila maksimalna hitrost naraščanja strižne trdnosti in deleža loma po lesu (w_M) največja pri najvišji temperaturi stiskanja, kjer je bil tudi čas (γ) ob w_M najkrajši. Ugotovili smo, da se čas γ skrajšuje z naraščajočo temperaturo. Med časom γ in temperaturo stiskanja pa je obstajala eksponentna zveza tako pri strižni trdnosti kot tudi pri deležu loma po lesu. Hitrost utrjevanja lepila pri $140 \text{ }^\circ\text{C}$ je bila precej manjša (skoraj 2-krat) kot pri ostalih temperaturah. Uporabljeni model se je dobro prilegal meritvam, odstopanja pa so se pojavila v začetni fazi utrjevanja (slika 64 in 65).



Slika 64: Graditev trdnosti FF lepilnega spoja pri različnih temperaturah stiskalnice; model (enačba (45)) in meritve

Figure 64: Development of shear strength of the PF adhesive bond at different temperatures; predicted by Eq. (45) and measurements

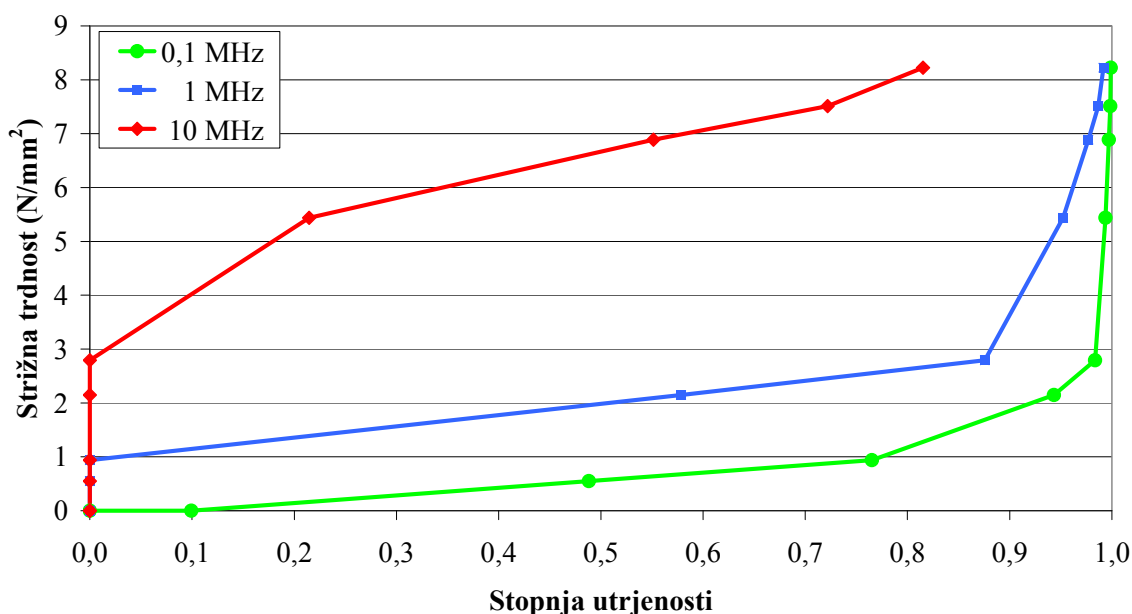


Slika 65: Naraščanje deleža loma po lesu FF lepilnega spoja pri različnih temperaturah stiskalnice; model (enačba (46)) in meritve

Figure 65: Development of wood failure of the PF adhesive bond at different temperatures; predicted by Eq. (46) and measurements

5.2.5 Povezava med trdnostjo in stopnjo utrjenosti

Med graditvijo strižne trdnosti lepilnega spoja (f_v) in stopnjo utrjenosti (α) obstaja povezava. Kot smo pričakovali, je pri višji stopnji utrjenosti tudi strižna trdnost višja (slika 67). Pri spremljanju utrjevanja z različnimi frekvencami elektromagnetnega polja se pojavijo precejšnje razlike (slika 66), saj z različnimi frekvencami opazujemo spremembe na različnih delih nastajajočega polimera (poglavje 2.3.7.1.2). Zaradi tega smo se v nadaljevanju osredotočili na iskanje zveze le pri eni frekvenci. Izbrali smo frekvenco 1 MHz, ki se nahaja na območju dinamičnega steklastega prehoda proučevanega fenolnega lepila (poglavje 5.1.2). S statistično analizo smo ugotovili, da med rezultati DGST in DEA obstaja eksponentna zveza, ki je primerna tako za zvezo med strižno trdnostjo in stopnjo utrjenosti (enačba (48)), kot tudi za zvezo med deležem loma po lesu in stopnjo utrjenosti (enačba (49)). Eksponentno zvezo med strižno trdnostjo in stopnjo utrjenosti sta v raziskavi uporabila tudi Jošt in Šernek (2009).



Slika 66: Strižna trdnost FF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje utrjenosti, določena z DEA analizo, pri različnih frekvencah in temperaturi stiskalnice 160 °C; povprečja meritev strižne trdnosti

Figure 66: The relationship between the shear strength of the PF adhesive bond and the degree of cure, as derived from DEA data and obtained at different frequencies and a press temperature of 160 °C; average results of measurements

$$f_{v,T}(\alpha) = f_{v,max,T} \cdot \alpha_{T,freq}^n \quad \dots (48)$$

$$w_T(\alpha) = \alpha_{T,freq}^m \quad \dots (49)$$

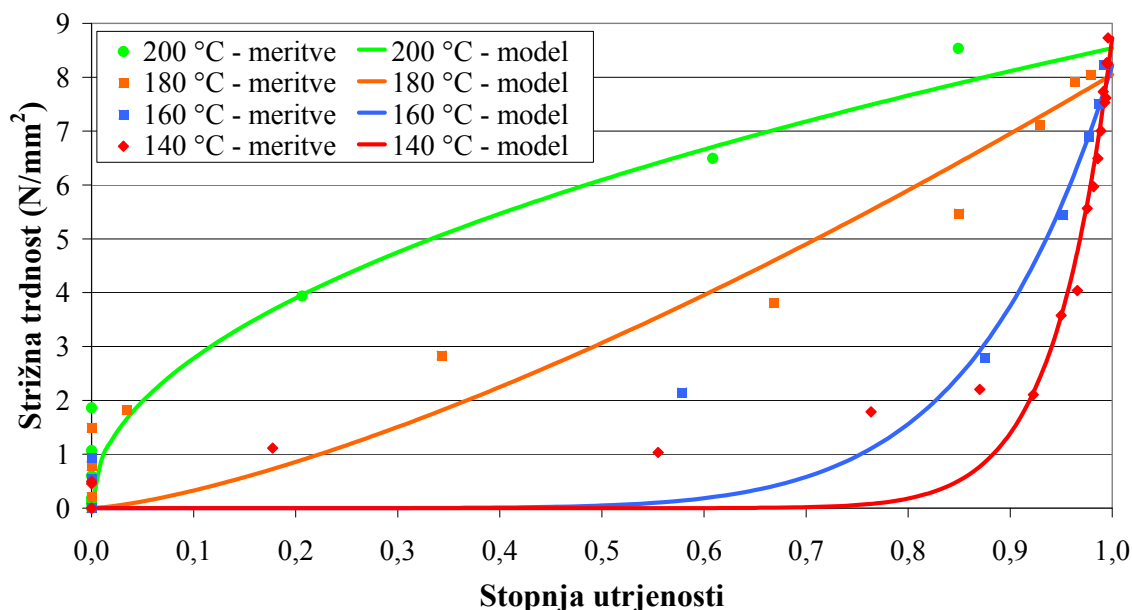
$f_{v,T}(\alpha)$	= strižna trdnost lepilnega spoja	(N/mm ²)
$f_{v,max,T}$	= maksimalna strižna trdnost pri določeni temperaturi stiskanja (T)	(N/mm ²)
$\alpha_{T,freq}$	= stopnja utrjenosti pri določeni frekvenci elektromagnetnega polja ($freq$) in temperaturi stiskanja (T)	(-)
n	= statistično določen eksponent za strižno trdnost	(-)
$w_T(\alpha)$	= delež loma po lesu	(%)
m	= statistično določen eksponent za delež loma po lesu	(-)

V preglednici 14 so zbrani parametri za izračun strižne trdnosti iz stopnje utrjenosti (pri 1 MHz) po enačbi (48). Na sliki 67 je prikazana strižna trdnost v odvisnosti od stopnje utrjenosti ter model (enačba (48)). Pri temperaturah stiskanja 140 °C in 160 °C se je glavnina strižne trdnosti formirala, ko je bila stopnja utrjenosti že dokaj visoka (nad 0,9). Na drugi strani je strižna trdnost pri temperaturi 180 °C, glede na stopnjo utrjenosti, skoraj linearno naraščala proti maksimalni vrednosti. Pri temperaturi 200 °C pa se je trend celo obrnil in tako se je trdnost formirala že pri nižjih vrednostih stopnje utrjenosti.

Preglednica 14: Parametri enačbe (48) za določitev strižne trdnosti na podlagi stopnje utrjenosti (pri 1 MHz)

Table 14: The derived parameters for determining shear strength as a function of the degree of cure (Eq. (48)), as derived from DEA data and obtained at a frequency of 1 MHz

	Temperatura (°C)			
	140	160	180	200
n	17,47	7,447	1,392	0,487
$f_{v,max,T}$	8,73	8,22	8,05	8,54
R^2	0,9549	0,9415	0,9088	0,9297



Slika 67: Strižna trdnost FF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje utrjenosti, določena z DEA analizo, pri frekvenci 1 MHz; povprečja meritev strižne trdnosti in model po enačbi (48)

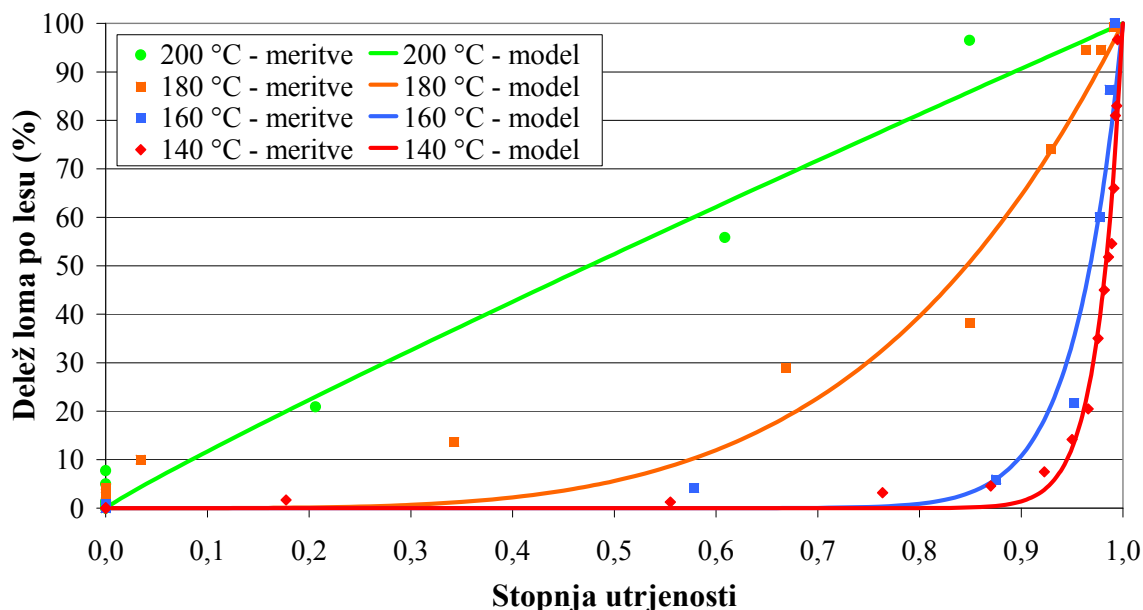
Figure 67: The relationship between the shear strength of the PF adhesive bond and the degree of cure, as derived from DEA data and obtained at frequency of 1 MHz; measurements and model according to Eq. (48)

Parametri za izračun deleža loma po lesu iz stopnje utrjenosti po enačbi (49) so zbrani v preglednici 15. Na sliki 68 lahko vidimo, da se je tudi lom po lesu formiral šele potem, ko je bila stopnja utrjenosti visoka. Razlika je le pri 200 °C, kjer je delež loma po lesu skoraj v linearni zvezi s stopnjo utrjenosti.

Preglednica 15: Parametri enačbe (49) za določitev deleža loma po lesu na podlagi stopnje utrjenosti (pri frekvenci 1 MHz)

Table 15: The derived parameters for determining wood failure as a function of the degree of cure (Eq. (49)), as derived from DEA data and obtained at a frequency of 1 MHz

	Temperatura (°C)			
	140	160	180	200
m	40,676	21,157	4,158	0,932
R^2	0,9659	0,9495	0,9734	0,9573



Slika 68: Delež loma po lesu FF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje utrjenosti, določena z DEA analizo, pri frekvenci 1 MHz, povprečja meritev deleža loma po lesu in model po enačbi (49)

Figure 68: The relationship between the wood failure of PF adhesive bond and the degree of cure, as derived from DEA data and obtained at a frequency of 1 MHz; measurements and model according to Eq. (49)

5.3 SKLEPI

Ugotovili smo, da lahko utrjevanje FF lepila spremljamo z vsemi v disertaciji uporabljenimi metodami: DSC, DMA, DEA in DGST, vendar imajo nekatere izmed teh pomanjkljivosti. Tako so DMA, DSC in DGST uporabne le v laboratorijskih pogojih, medtem ko lahko DEA uporabljamo tudi pri vročem lepljenju v proizvodnem procesu. Poleg tega je dinamika segrevanja pri DMA in DSC bistveno počasnejša kot pri lepljenju v vroči stiskalnici (več kot 10-krat počasneje).

Metoda DSC je primerna za proučevanje kemijskega vidika utrjevanja lepila. Ugotovili smo, da je glavna reakcija, pri kateri se sproščala energija, potekala pri temperaturah med 135 °C in 160 °C. Poleg tega smo z uporabo algoritma »Model-free Kinetic« dobili simulacijo utrjevanja FF lepila pri izotermnih pogojih. DSC kaže, da lepilo hitreje utrjuje pri višjih temperaturah, pri temperaturah nižjih od 180 °C pa lepilo tudi po 40-ih minutah ne doseže končne utrjenosti.

Z metodo DMA smo proučevali mehanski odziv preskušanca zaradi utrjevanja FF lepila. Ugotovili smo, da z DMA utrjevanje sicer lahko spremljamo, vendar zaradi narave uporabljene naprave le v omejenem obsegu. Med eksperimentom je prišlo do sušenja in posledično krčenja furnirja, kar je povzročilo popuščanje v vpetju. Zaradi popuščanja in zmanjšanja dimenzij med meritvijo so bili rezultati točni le v začetku cikla, kasneje pa rezultati niso bili povsem realni. Poleg tega tlak v lepilnem spoju med procesom utrjevanja

lepila ni bil zagotovljen po celotni dolžini preskušanca, ampak le na mestu vpetja. Meritve so odražale tako spremembe lesa zaradi segrevanja kot tudi spremembe zaradi procesa utrjevanja lepila.

Z DEA smo spremljali vpliv temperature na dielektrične lastnosti FF lepila in na njegovo utrjevanje. S segrevanjem se je dielektrična vrednost lepila najprej povečevala, in sicer zaradi padanja viskoznosti ter dosegla maksimalno vrednost pri temperaturi okrog 88 °C, nato pa začela padati. Predvidevamo, da proučevano FF lepilo začne želirati pri temperaturi 88 °C. Poleg tega smo proučevali tudi vpliv frekvence elektromagnetnega polja na dielektrične lastnosti. Ugotovili smo, da je dielektrična vrednost FF lepila z višanjem frekvence padala, saj se je zaradi kratkega nihajnega časa s smerjo električnega polja uspelo poravnati manjše število molekul in stranskih skupin. Na drugi strani je izgubni faktor z višanjem frekvence najprej naraščal in potem padal, maksimalno vrednost pa je dosegel pri frekvencah med 1 MHz in 2 MHz. Območje, kjer izgubni faktor doseže maksimalno vrednost, je območje dinamičnega steklastega prehoda, ki je posledica segmentnih relaksacij v molekulah lepila.

Proučevanje utrjevanja FF lepila z DEA smo izvedli v vroči stiskalnici pri temperaturah stiskalnice 140 °C, 160 °C, 180 °C in 200 °C. Med procesom utrjevanja smo merili električno prevodnost v FF lepilnem spoju. Prevodnost je najprej naraščala zaradi segrevanja in padanja viskoznosti ter kmalu dosegla maksimalno vrednost. Nato se je prevodnost, zaradi utrjevanja lepila, ves čas stiskanja zmanjševala. Predpostavili smo, da je bilo utrjevanje zanemarljivo, dokler prevodnost ni dosegla maksimalne vrednosti. Tako smo stopnjo utrjenosti FF lepila računali od točke, ko je bila dosežena maksimalna vrednost prevodnosti, do točke, ko je prevodnost dosegla minimalno vrednost. Stopnja utrjenosti je bila odvisna od temperature in časa stiskanja. Ker je bilo pri višji temperaturi stiskalnice segrevanje furnirja in lepila hitrejša, je bilo hitrejša tudi utrjevanje lepila. Izračunana stopnja utrjenosti je bila tudi precej odvisna od frekvence elektromagnetnega polja, pri kateri je bila opravljena meritev dielektričnih lastnosti, saj se pri različnih frekvencah molekule odzivajo različno. Pri nižjih frekvencah v električnem polju rotirajo tako daljše kot tudi krajše molekule, vendar na izmerjene vrednosti najbolj vplivajo daljše molekule. Nasprotno pa pri višjih frekvencah na meritev najbolj vplivajo manjše molekule, oziroma tudi stranske skupine.

Graditev trdnosti FF lepilnega spoja smo ugotavljali s prilagojeno ABES metodo z merjenjem strižne trdnosti in ocenjevanjem deleža loma po lesu. Ugotovili smo, da se strižna trdnost začne graditi prej, kot se pojavi lom po lesu, saj je takrat adhezija med molekulami lepila in lesa manjša od kohezije lesa. Ko je temperatura v lepilnem spoju preseгла 105 °C, se je začel pojavljati tudi lom po lesu. V nadaljevanju utrjevanja sta strižna trdnost in delež loma po lesu hitro naraščala. Maksimalna strižna trdnost in maksimalen delež loma po lesu sta bila dosežena skoraj hkrati, in sicer v trenutku, ko je bila trdnost lepilnega spoja višja od trdnosti lesa. Menimo, da je metoda DGST zelo primerna za proučevanje graditve trdnosti lepilnega spoja, saj kot rezultat dobimo dejansko trdnost spoja pri realnih pogojih. Pomanjkljivost te metode je destruktivnost samega preskusa ter variabilnost lesa, zato je za veljavnost rezultatov potrebno narediti veliko število meritev.

Za modeliranje utrjevanja, graditve trdnosti in porasta temperature smo uporabili različne funkcije, ki pa so vse v osnovi "S" funkcije rasti. Za opis kinetike utrjevanja lepila se navadno uporablja Arrheniusova zveza, ki pa temelji na predpostavki, da utrjevanje poteka pri izotermnih pogojih. Ker je glavna utrjevanja FF lepila v našem primeru potekala pri temperaturi v lepilnem spoju med 100 °C in 130 °C, smo zaradi ne-izoternosti s pomočjo statistične analize rezultatov izbrali Gompertzovo funkcijo, ki se je dokaj dobro prilegala podatkom na celotnem območju. Na podlagi izračunanih parametrov funkcije lahko ugotovimo, da najintenzivnejše utrjevanje pri temperaturi stiskalnice 200 °C poteka okrog 21-te sekunde, pri nižji temperaturi (140 °C) pa okrog 27-te sekunde.

Za modeliranje DGST smo uporabili tri-parametrsko logistično funkcijo, ki ima simetrično obliko glede na čas ob maksimalni rasti. Parametri funkcije nakazujejo, da se je čas ob največjem prirastu trdnosti skrajševal in je bil v eksponentni zvezi s temperaturo stiskalnice. Model za porast temperature smo sestavili iz Gompertzove in tri-parametrške logistične funkcije, pri čemer smo tri-parametrsko logistično funkcijo uporabili za začetni del segrevanja do temperature 105 °C, za nadaljnji del pa Gompertzovo funkcijo.

Ugotovili smo, da med rezultati DGST in DEA obstaja eksponentna zveza, ki pa je zelo odvisna od frekvence, saj pri različnih frekvencah opazujemo spremembe na različnih delih nastajajočega polimera. Pri frekvenci 1 MHz in pri nižjih temperaturah stiskanja (140 °C in 160 °C) sta eksponenta 17 oz. 7, glavna strižna trdnosti pa se formira, ko stopnja utrjenosti preseže 0,9. Pri temperaturi 180 °C je eksponent blizu vrednosti 1, kar predstavlja skoraj linearno zvezo med strižno trdnostjo in stopnjo utrjenosti. Pri temperaturi 200 °C pa je eksponent bistveno nižji od 1. Dobljeni rezultati in odvisnosti so relevantni samo za proučevano FF lepilo ter pogoje stiskanja in merjenja.

Na osnovi rezultatov opravljene raziskave za doktorsko disertacijo lahko oblikujemo naslednje glavne sklepe:

- DEA in DGST sta primerni metodi za spremljanje utrjevanja FF lepila,
- rezultati DEA so zelo odvisni od uporabljene frekvence elektromagnetnega polja,
- z višanjem temperature stiskanja se večja hitrost utrjevanja ugotovljena z DEA, dinamika graditve strižne trdnosti FF lepila pa se povečuje,
- za matematičen opis stopnje utrjenosti FF lepila v odvisnosti od časa stiskanja je najustreznejša Gompertzova funkcija, za opis dinamike graditve strižne trdnosti pa tri-parametrška logistična funkcija,
- za proučevano FF lepilo obstaja eksponentna zveza med DGST in DEA.

6 POVZETEK

V doktorski disertaciji smo proučevali vpliv temperature stiskanja na utrjevanje fenol-formaldehidnega (FF) lepilnega spoja. Uporabili smo FF lepilo za lepljenje vezanega lesa in bukov furnir (*Fagus sylvatica* L.). Kinetiko utrjevanja FF lepila smo proučevali z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), dinamično mehansko analizo (DMA) in dielektrično analizo (DEA). Dinamiko graditve strižne trdnosti (DGST) FF lepilnega spoja smo ugotavljali s prilagojeno metodo »Automated Bonding Evaluation System« (ABES). Cilj opisanega raziskovalnega dela je bil podrobnejša pojasnitev utrjevanja FF lepila v lepilnem spoju. Proces utrjevanja FF lepila pri lepljenju lesa smo želeli pojasniti s fizikalnega, kemijskega in mehanskega vidika ter nato ugotoviti soodvisnosti med rezultati različnih metod. Na podlagi teh korelacij bi lahko za ugotavljanje zadostne utrjenosti FF lepila v industrijskem procesu vročega lepljenja uporabili zgolj DEA in na osnovi teh meritev posredno predpostavili trdnost lepilnega spoja.

DSC analizo smo izvedli s suhim FF lepilom na temperaturnem območju med 25 °C in 300 °C s tremi različnimi hitrostmi segrevanja (5, 10 in 20 °C/min), z algoritmom »Model-free Kinetic« pa smo izračunali simulacijo dogajanja pri izotermnih pogojih.

Z DMA metodo smo spremljali mehanski odziv furnirja in lepila zaradi spremembe temperature na območju od 40 °C do 200 °C. Uporabili smo enojno konzolno vpetje, kjer je preskušanelec na eni strani vpet v fiksni del, na drugi strani pa v oscilirajoči del. Proučevali smo mehanski odziv preskušancea iz dveh furnirjev debeline 0,5 mm s FF lepilom med njima.

Z DEA in DGST smo proučevali vpliv temperature, časa stiskanja in deleža suhe snovi FF lepila na stopnjo utrjenosti in graditev strižne trdnosti v lepilnem spoju. DEA in DGST smo izvedli v majhni vroči stiskalnici iz dveh grelcev pri različnih temperaturah stiskanja (140 °C, 160 °C, 180 °C in 200 °C). Uporabili smo dva sloja luščenega furnirja debeline 1,1 mm, med katerima je bilo FF lepilo v količini 200 g/m². Pri DEA smo z LCR metrom in ploščatim IDEX senzorjem, vstavljenim v lepilni spoj, merili električno prevodnost pri treh frekvencah elektromagnetnega polja (100 kHz, 1 MHz in 10 MHz) in nato izračunali stopnjo utrjenosti glede na relativno spremembo prevodnosti. Pri DGST smo proučevali graditev trdnosti in delež loma po lesu v odvisnosti od časa stiskanja pri različnih temperaturah lepljenja. Uporabili smo dvoslojni preskušanelec z majhno dolžino preklopa (5 mm), ki smo ga nato vstavili v čeljusti testirnega stroja in prečno stisnili z grelnima ploščama za določen čas stiskanja, ki je znašal od 5 s do 120 s. Takoj po zaključku stiskanja pri izbranem času smo grelca odmaknili in izvedli meritev strižne trdnosti ter nato ugotovili delež loma po lesu.

Rezultati meritev suhega FF lepila z DSC so pokazali, da glavnina reakcij, pri katerih se sprošča energija, poteka pri temperaturah med 135 °C in 160 °C. Ugotovili smo, da so bili DMA rezultati odraz temperaturnih sprememb lesa, kot tudi odraz sprememb zaradi utrjevanja lepila.

Ugotovili smo tudi, da se je dielektrična vrednost FF lepila povečevala z naraščajočo temperaturo, medtem ko se je izgubni faktor zmanjševal in dosegel najnižjo vrednost okrog 90 °C, kar je bilo najverjetneje povezano z začetkom želiranja lepila. Med procesom utrjevanja je električna prevodnost v lepilnem spoju najprej naraščala zaradi segrevanja lepila in posledično zmanjševanja viskoznosti, nato je dosegla maksimalno vrednost in zatem začela hitro padati. Predpostavili smo, da je padanje prevodnosti v lepilnem spoju v neposredni povezavi s procesom utrjevanja FF lepila, ki je sestavljen iz kemijske reakcije polikondenzacije in difundiranja vode iz lepila v les. Stopnjo utrjenosti lepila smo izračunali iz prevodnosti, pri čemer smo predpostavili, da se bila reakcija utrjevanja zanemarljiva, vse dokler prevodnost ni dosegla najvišje vrednosti. Ugotovili smo, da je bila stopnja utrjenosti FF lepila odvisna od temperature in časa stiskanja, pa tudi od frekvence elektromagnetnega polja, pri kateri smo izvajali meritev. Z uporabo različnih frekvenc namreč lahko proučujemo spremembe na različnih nivojih polimera. Pri nižjih frekvencah je izmerjena vrednost v največji meri odraz rotiranja daljših polimernih verig. Nasprotno pri višjih frekvencah daljše verige v krajšem času niso sposobne rotirati in zato na izmerjene vrednosti bolj vplivajo krajše verige ter stranske skupine polimera. Z naraščajočo temperaturo stiskanja se je utrjevanje FF lepila začelo prej, hitrost utrjevanja se je povečevala in je bila zato hitreje dosežena določena stopnja utrjenosti. S statistično analizo rezultatov kinetike utrjevanja smo ugotovili, da Gompertzova funkcija najbolje empirično opiše stopnjo utrjenosti FF lepila v odvisnosti od časa stiskanja.

Rezultati meritev DGST so pokazali, da se je strižna trdnost lepilnega spoja pri višjih temperaturah stiskanja formirala hitreje. Ugotovili smo, da se je začela strižna trdnost graditi prej, kot se je pojavil lom po lesu, na drugi strani pa sta bili njuni maksimalni vrednosti doseženi približno istočasno. Glavnina strižne trdnosti se je formirala, ko je bila temperatura v lepilnem spoju med 100 °C in 120 °C, kar je veljalo za skoraj vse temperature stiskanja. Matematično smo graditev strižne trdnosti v odvisnosti od časa stiskanja opisali s tri-parametrsko logistično funkcijo, kjer kot parameter nastopa tudi čas ob najintenzivnejši graditvi trdnosti. Ugotovili smo, da med časom ob najintenzivnejši graditvi trdnosti in temperaturo stiskanja obstaja padajoča eksponentna zveza.

Z analizo povezave med rezultati DGST in DEA smo ugotovili, da med njima obstaja eksponentna zveza. Pri nižjih temperaturah stiskanja (140 °C in 160 °C) se je glavnina strižne trdnosti formirala, ko je bila stopnja utrjenosti že dokaj visoka (nad 0,9), medtem ko je bila pri temperaturi 180 °C strižna trdnost skoraj v linearni povezavi s stopnjo utrjenosti. Dobljeni rezultati so relevantni samo za proučevano FF lepilo in uporabljene eksperimentalne pogoje.

7 SUMMARY

In the thesis the influence of press temperature on the curing of the phenol-formaldehyde (PF) adhesive bond has been used. A PF adhesive for plywood and beech veneer (*Fagus sylvatica* L.) was used. Differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA) and dielectric analysis (DEA) were applied in order to observe the cure kinetics of the PF adhesive. The dynamics of the bond strength development (DBSD) of the PF adhesive bond were observed on a modified Automated Bonding Evaluation System (ABES). The aim of the research work was detailed investigation of the curing process of the PF adhesive in the adhesive bond, in order to explain this process from the physical, chemical and mechanical points of view, and also to determine the relations between the different methods. Based on these relations, the appropriate curing of PF adhesive in a manufacturing process can be determined by using DEA only, and based on the results of these measurements the shear strength of the adhesive bond can be assumed.

DSC analysis was performed on the dry PF adhesive at temperatures ranging between 25 °C and 300 °C, at three different heating rates (5, 10 and 20 °C/min). Simulation of isothermal conditions was performed by using Model-free Kinetic.

The mechanical response of the veneer and the PF adhesive due to temperature changes from 40 °C to 200 °C was observed with DMA. The single cantilever deformation mode was used, where one end of the specimen was clamped in a fixed position, whereas the other end was able to oscillate. The mechanical response of two 0.5 mm thick strips of veneers with adhesive between them was observed.

The influence of press temperature, press time and the solid content of PF adhesive on the degree of cure and shear strength development was observed by means of DEA and DBSD. DEA and DBSD were performed in a miniature hot-press with two heating plates at different press temperatures (140 °C, 160 °C, 180 °C and 200 °C). Two strips of peeled 1.1 mm thick veneer with PF adhesive applied (200 g/m²) between. The DEA measurements of electrical conductivity were carried out using a fringe field IDEX sensor, embedded in the PF adhesive layer, and connected to a LCR Meter, at three different frequencies of the electric field (100 kHz, 1 MHz and 10 MHz). The degree of cure was calculated from the relative change in conductivity. In the case of DBSD, bond strength development and wood failure vs. press time at different pressing temperatures was observed. Two-layer lap-shear specimens with a small overlap length (5 mm) were used. The specimen was mounted in a universal testing machine and pressed perpendicularly by heating plates for different periods of time (from 5 s to 120 s). Immediately after releasing the pressure at the chosen press time the specimen was pulled in a shear mode in order to determine the shear strength and the percentage of wood failure of the adhesive bond.

The DSC results of the dry PF adhesive showed that the majority of the reaction, which revealed energy, was carried out between 135 °C and 160 °C. The results of DMA at increasing temperatures were dependent upon the mechanical response of the wood, and also upon the curing of the PF adhesive.

The dielectric value of the PF adhesive increased with increasing of temperature. On the other hand the loss tangent decreased and reached its minimum value at temperatures around 90 °C, at which point gelling of the adhesive probably starts. The electrical conductivity in the adhesive bond during curing initially increased due to the increase in temperature and the consequent decrease in viscosity. It then reaches a maximum value and conductivity then decreases rapidly. It was assumed that the decrease in conductivity was directly related to the curing of the PF adhesive, which involves the chemical reaction of polycondensation and the diffusion of water from the adhesive into the wood. The degree of cure of the PF adhesive was calculated from conductivity data, using the simplification that significant curing begins only after the maximum conductivity is reached. It was found that the degree of cure depends on the press time and press temperature, and also on the frequency of the electric field at which the measurement is performed. At different frequencies changes in the different length scales of the polymer are observed. At lower frequencies, rotation of longer polymeric chains has the main impact on the measured values. On the other hand at higher frequencies the longer chains cannot rotate sufficiently, so that changes on the smaller chains and side groups of polymers were mainly observed. When the temperature is increased curing of the PF adhesive begins earlier, and the speed of curing increases, so that the desired degree of cure is achieved faster. By means of a statistical analysis of the cure kinetics results it was found that the Gompertz function is best able to define empirically the degree of cure vs. time.

The results of DBSD showed that the bond strength of the PF adhesive bond developed faster at higher temperatures. Shear strength starts to develop earlier than wood failure occurs, but on the other hand both maximum values were reached almost simultaneously. The main part of shear strength formed while the temperature in adhesive bond was between 100 °C and 120 °C, which was valid for almost all press temperatures. The relationship between shear strength and press time was mathematically described by means of a three-parameter logistic function, with parameter w represents the time at maximum growth of shear strength. We found that time at maximum growth and press temperature were exponentially related.

The relationship between DBSD and DEA can be described by a power equation. At lower press temperatures (140 and 160°C) the majority of the shear strength developed after a high degree of cure had been achieved (exceeding 0.9), whereas at a temperature of 180°C the shear strength was in an almost linear relationship with the degree of cure. However, these results are valid only for the observed PF adhesive and the pressing conditions used.

8 VIRI

- Aleksandrov N.L., Kochetov I.V., Lo D., Napartovich A.P. 1997. Negative differential conductivity of electrons in He - Xe mixtures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30, 15: 2217-2222
- Ballerini A.A. 1994. Cure of aqueous phenol-formaldehyde resin at elevated water vapor pressures. PhD Dissertation. Blacksburg, VA, Virginia Polytechnic Institute and State University: 98 str.
- Chen C.M. 1970. Effect of extractive removal on adhesion and wettability of some tropical woods. *Forest Products Journal*, 20, 1: 36-41
- Chowdhury M.J.A., Humphrey P.E. 1999. The effect of acetylation on the shear strength development kinetics of phenolic resin-to-wood bonds. *Wood and Fiber Science*, 31, 3: 293-299
- Christiansen A.W., Follensbee R.A., Geimer R.L., Koutsky J.A., Myers G.E. 1993. Phenol-formaldehyde resin curing and bonding in steam-injection pressing. Part II. Differences between rates of chemical and mechanical responses to resin cure. *Holzforschung*, 47, 1: 76-82
- DIN 53 211. Lacke, Anstrichstoffe and ähnliche Beschichtungsstoffe – Bestimmung der Auslaufzeit mit dem DIN-Becher. 1987: 5 str.
- Fengel D., Wegener G. 1989. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, New York, Walter de Gruyter: 319-344
- Gillham J.K. 1997. The TBA torsion pendulum: a technique for characterizing the cure and properties of thermosetting systems. *Polymer international*, 44, 3: 262-276
- Harper D.P., Wolcott M.P., Rials T.G. 2001. Evaluation of the cure kinetics of the wood/pMDI bondline. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 21, 2: 137-144
- Haupt R.A., Sellers T. 1994. Phenolic resin-wood interaction. *Forest Products Journal*, 44, 2: 69-73
- He G., Riedl B. 2004. Curing kinetics of phenol formaldehyde resin and wood-resin interactions in the presence of wood substrates. *Wood Science and Technology*, 38, 1: 69-81
- He G.B., Yan N. 2005. Effect of wood species and molecular weight of phenolic resins on curing behavior and bonding development. *Holzforschung*, 59, 6: 635-640
- Heinemann C. 2007. The Integrated Pressing and Testing System (IPATES). V: COST E34 & E49 Training Course: Physical characterization of adhesive cure. 10.-11. 12. 2007. University of Hamburg
- Heinemann C., Lehnen R., Humphrey P.E. 2002. Kinetic response of thermosetting adhesive systems to heat: physico-chemical versus mechanical responses. V: Proceedings of the 6th Pacific Rim Bio-Based composites symposium. Portland/USA, 10.-13. 11. 2002, Corvallis: Oregon state university: 34-44

- Higuchi M., Tohmura S., Sakata I. 1994. Acceleration of the cure of phenolic resin adhesives V. Catalytic actions of carbonates and formamide. *Mokuzai Gakkaishi*, 40, 6: 604-611
- Holland C., Stark W., Hinrichsen G. 1995. Dielectric investigations on novolac phenol-formaldehyde resin. *Acta polymerica*, 46, 1: 64-67
- Humphrey P.E. 1990. Device for testing adhesive bonds. United States Patent 5.176.028.
- Jošt M. 2005. Vpliv vlažnosti na dielektrične lastnosti lesa. *Les*, 57, 7-8: 251-253
- Jošt M., Resnik J., Šernek M. 2004. Vpliv temperature termične obdelave na dielektrične lastnosti lesa. *Zbornik gozdarstva in lesarstva*, 73, 1: 123-135
- Jošt M., Šernek M. 2009. Shear strength development of the phenol-formaldehyde adhesive bond during cure. *Wood Science and Technology*, 43, 1-2: 153-166
- Kamke F.A., Lee J.N. 2007. Adhesive penetration in wood - a review. *Wood and Fiber science*, 39, 2: 205-220
- Kamke F.A., Scott B.C., Šernek M. 2006. Dielectric characterization of phenol-formaldehyde adhesive cure. V: *Wood adhesives 2005* / edited by Charles R. Frihart. - Madison : Forest Products Society: 75-81
- Kamke F.A., Šernek M., Scott B., Frazier C.E. 2004. Modeling cure of a phenol-formaldehyde adhesive. V: *Proceedings of the Eight Panel Products Symposium*. Bangor: BioComposites Centre: 3: 23-34
- Khalid K.B., Kabir M.F., Daud W.M., Sidek H.A.A. 1999. Multi-component mixture modeling for the dielectric properties of rubber wood at microwave frequencies. *Holzforschung*, 53, 6: 662-668
- Kim J.W., Humphrey P.E. 2000. The effect of testing temperature on the strength of partially cured phenol-formaldehyde adhesive bonds. V: *Wood adhesives 2000: extended abstracts: June 22-23, 2000*. South Lake Tahoe: Forest Product Society: 92-94
- Kiran E., Iyer R. 1994. Cure behavior of paper-phenolic composite systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 2: 353-364
- Kladnik R. 1977. *Osnove fizike II. del*. Ljubljana, Državna založba Slovenije: 5-29
- Kranjc M. 2006. Vpliv dielektričnih lastnosti lepila in lesa na selektivnost VF segrevanja. *Diplomsko delo (univerzitetni študij)*. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 55 str.
- Kreber B., Humphrey P.E., Morrell J.J. 1993. Effect of polyborate pre-treatment on the shear strength development of phenolic resin to Sitka spruce bonds. *Holzforschung*, 47, 5: 398-402
- Lecourt M., Pizzi A., Humphrey P. 2003. Comparison of TMA and ABES as forecasting systems of wood bonding effectiveness. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 61, 1: 75-76
- Lee S., Wu Q.L., Strickland B. 2001. The influence of flake chemical properties and zinc borate on gel time of phenolic resin for oriented strandboard. *Wood and Fiber Science*, 33, 3: 425-436

- Lei H., Pizzi A., Du G. 2006. Coreacting PMUF/isocyanate resins for wood panel adhesives. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 64, 2: 117-120
- Lodeiro M.J., Mulligan D.R. 2005. Good practice guide to cure monitoring. Measurement Good Practice Guide No 75. National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, United Kingdom, TW11 0LW: 87 str.
- Marra A.A. 1992. Technology of wood bonding, Principles in practice. New York, Van Nostrand Reinhold: 454 str.
- Menard K.P. 1999. Dynamic Mechanical Analysis. A practical introduction. Boca Raton, CRC Press: 208 str.
- Mijovic J., Fitz B. D. 1998. Dielectric Spectroscopy of Reactive Polymers. Application note dielectrics 2. Novocontrol Technologies.
(http://www.novocontrol.de/pdf_s/APND2.PDF) (6. 2. 2008)
- Mizumachi H., Morita H. 1975. Activation energy of the curing reaction of phenolic resin in the presence of woods. *Wood science*, 7, 1: 256-260
- Mravljak M., Jošt M., Šernek M. 2007. Vpliv temperature na dielektrične lastnosti lesa. *Les*, 59, 3: 61-66
- Ohyama M., Tomita B., Hse C.Y. 1995. Curing property and plywood adhesive performance of resol-type phenol-urea-formaldehyde cocondensed resins. *Holzforschung*, 49, 1: 87-91
- Park B.D., Riedl B., Bae H.Y., Kim Y.S. 1999. Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde (PF) adhesives. *Journal of wood chemistry and technology*, 19, 3: 265-286
- Pethrick R.A., Hayward D. 2002. Real time dielectric relaxation studies of dynamic polymeric systems. *Progress in polymer science*, 27, 9: 1983-2017
- Pizzi A. 1983. Phenolic Resin Wood Adhesives. V: Wood adhesives: chemistry and technology. New York, Marcel Dekker: 105-176
- Pizzi A. 1994. Advanced wood adhesives technology. New York, M. Dekker: 289 str.
- Podmenik M. 2006. Proučevanje vpliva temperature na dielektrične lastnosti tekočih lepil. Diplomaska naloga (Visokošolski strokovni študij). Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 41 str.
- Poljanšek I., Krajnc M. 2005. Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy. *Acta chimica slovenica*, 52, 3: 238-244
- Prasad T.R.N., Humphrey P.E., Morrell J.J. 1994. The effects of chromated copper arsenate and ammoniacal copper zinc arsenate on shear strength development of phenolic resin to Sitka spruce bonds. *Wood and Fiber Science*, 26, 2: 223-228
- Resnik J., Berčič S., Cikač B. 1995. Visokofrekvenčno segrevanje in lepljenje lesa. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 109 str.
- Schmidt R.G., Frazier C.E. 1998. ¹³C CP/MAS NMR as a direct probe of the wood-phenol formaldehyde adhesive bondline. *Wood and Fiber Science*, 30, 3: 250-258

- Schönhals A. 1998. Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems. Application note dielectrics 1. Novocontrol Technologies.
(http://www.novocontrol.de/pdf_s/APND1.PDF) (6. 2. 2008)
- Seber G.A.F., Wild C.J. 1989. Nonlinear regression. New York, John Wiley & Sons: 325-365
- Seljak M., Šernek M. 2005. Vpliv različne mehanske priprave lepilne površine na kvaliteto lepilnega spoja. Les, 57, 4: 106-110
- Simpson W., TenWolde A. 1999. Physical Properties and Moisture Relations of Wood. V: Wood Handbook – Wood as an engineering material. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: 3.1-3.24.
- SIST EN 1245. Lepila - Določevanje pH - Preskusna metoda. 2000: 7 str.
- SIST EN 205. Lepila - Lepila za les za nekonstrukcijsko uporabo - Ugotavljanje natezno strižne trdnosti spojev s preklopom. 2003: 13 str.
- SIST EN 322. Lesne plošče - Določanje vlažnosti. 1996: 6 str.
- SIST EN 323. Lesne plošče - Določanje gostote. 1996: 7 str.
- SIST EN 542. Lepila - Določanje gostote. 2003: 8 str.
- SIST EN 827. Lepila – Določevanje suhega ostanka in suhega ostanka po sušenju do konstantne mase. 2006: 8 str.
- Šernek M. 2004. Spremljanje utrjevanja lepila z dielektrično analizo. Les, 56, 12: 404-408
- Šernek M., Jošt M. 2005. Influence of press temperature on the curing and strength of MUF adhesive bond. V: Proceedings of the Ninth Panel Products Symposium. Bangor: BioComposites Centre: 224-232
- Šernek M., Jošt M. 2008. Monitoring bond strength development during the phenol-formaldehyde adhesive cure. V: Proceedings of the International Panel Products Symposium 2008, Bangor: BioComposites Centre: 87-95
- Šernek M., Kamke F.A. 2007. Application of dielectric analysis for monitoring the cure process of phenol formaldehyde adhesive. International Journal of Adhesion and Adhesives, 27, 7: 562-567
- Šernek M., Kamke F.A., Šernek M.I. 2000. Influence of temperature and time on the curing of UF adhesives. V: Wood adhesives 2000: extended abstracts: June 22-23, 2000. South Lake Tahoe: Forest Product Society: 106-107
- Šernek M., Kokalj A., Jošt M. 2006. The development of adhesive bond strength during phenol-formaldehyde resin curing. V: Wood resources and panel properties: conference proceedings: Cost Action E44-E49, Valencia, Spain, 12-13 June 2006. Valencia: AIDIMA, Furniture, wood and packaging technology institute: 89-96
- Šernek M., Resnik J., Kamke F.A. 1999. Penetration of liquid urea-formaldehyde adhesive into beech wood. Wood and Fiber Science, 31, 1: 41-48
- Tohmura S., Higuchi M., Hattori Y., Sakata I. 1994. Acceleration of the cure of phenolic resin adhesives IV. Kinetics of the condensation reaction of 2, 4, 6-trimethylolphenol. Mokuzai Gakkaishi, 40, 4: 390-398

- Tohmura S., Higuchi M., Sakata I. 1992. Acceleration of the cure of phenolic resin adhesive II. Kinetics of the curing reaction (1). *Mokuzai Gakkaishi*, 38, 1: 59-66
- Torgovnikov G.I. 1993. Dielectric properties of wood and wood based materials. Berlin, Springer – Verlag: 195 str.
- Vazquez G., Lopez-Suevos F., Gonzalez-Alvarez J., Antorrena G. 2005. Curing process of phenol-urea-formaldehyde-tannin (PUFT) adhesives - Kinetic studies by DSC and DMA. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 82, 1: 143-149
- Waage S.K., Gardner D.J., Elder T.J. 1991. The effects of fillers and extenders on the cure properties of phenol-formaldehyde resin as determined by the application of thermal techniques. *Journal of applied polymer science*, 42, 1: 273-278
- Wang S.Q., Winistorfer P.M. 2003. Monitoring resin cure during particleboard manufacture using a dielectric system. *Wood and Fiber Science*, 35, 4: 532-539
- Wang X.M., Riedl B., Christiansen A.W., Geimer R.L. 1995. The effects of temperature and humidity on phenol-formaldehyde resin bonding. *Wood Science and Technology*, 29, 4: 253-266
- Williams G., Thomas D. K. 1998. Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials. Application note dielectrics 1. Novocontrol Technologies. (http://www.novocontrol.de/pdf_s/APND3.PDF) (6. 2. 2008)
- Wolcott M.P., Rials T.G. 1995. In-situ cure monitoring of isocyanate adhesives using microdielectric analysis. *Forest Products Journal*, 45, 2: 72-77
- Xing C., Zhang S.Y., Deng J. 2004. Effect of wood acidity and catalyst on UF resin gel time. *Holzforschung*, 58, 4: 408-412
- Zombori B.G., Kamke F.A., Watson L.T. 2003. Simulation of the internal conditions during the hot-pressing process. *Wood and Fiber Science*, 35, 1: 2-23

ZAHVALA

Raziskave v okviru disertacije so bile opravljene na Katedri za žagarstvo in lesna tvoriva Oddelka za lesarstvo, Biotehniške fakultete UL ter na Katedri za polimerno inženirstvo, organsko kemijsko tehnologijo in materiale, Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo UL.

Iskreno se zahvaljujem mentorju izr. prof. dr. Milanu Šerneku, ki me je usmerjal in vzpodbujal na vsej moji poti ter mi bil v pomoč pri nastajanju tega dela.

Prav tako bi se rad zahvalil tudi prof. dr. Jožetu Resniku in izr. prof. dr. Matjažu Krajncu za obilo nasvetov in opravljeno recenzijsko delo.

Velika zahvala gre tudi sodelavcem s Katedre za žagarstvo in lesna tvoriva Bogdanu Šegu, Mirku Karižu in Janiju Renku.

Rad bi se zahvalil tudi doc. dr. Urški Šebenik in Janezu Malovrhu s Katedre za polimerno inženirstvo, organsko kemijsko tehnologijo in materiale, Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, za pomoč pri izvedbi meritev na DSC in DMA napravi.

Hvala tudi tehniškemu sodelavcu Antonu Zupančiču za grafično obdelavo nekaterih rezultatov meritev.

Iskrena hvala tudi moji družini in sorodnikom, ki so verjeli vame ter me podpirali in vzpodbujali pri mojem delu.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Matej JOŠT

**VPLIV TEMPERATURE STISKANJA NA KINETIKO
UTRJEVANJA IN DINAMIKO GRADITVE
TRDNOSTI FENOL-FORMALDEHIDNEGA
LEPILNEGA SPOJA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Ljubljana, 2009