

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Mirko KARIŽ

**VPLIV TERMIČNE MODIFIKACIJE LESA NA UTRJEVANJE LEPIL
IN KAKOVOST LEPILNIH SPOJEV**

DOKTORSKA DISERTACIJA

**INFLUENCE OF THERMAL MODIFICATION OF WOOD ON
CURING OF ADHESIVES AND BOND PERFORMANCE**

DOCTORAL DISSERTATION

Ljubljana, 2011

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 lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani,
- laboratorijih Delovne skupine za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani in
- laboratorijih Katedre za tehnologijo lesa na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Univerze v Ljubljani je na seji dne 11. 9. 2008, po odločitvi Senata Biotehniške fakultete 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. Franc Pohleven, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član: Izr. prof. dr. Milan Šernek, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član: Prof. dr. Andrija Bogner, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet

Datum zagovora: 23.12.2011

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Mirko KARIŽ



KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dd
DK	UDK 630*824.8:532.135
KG	lepljenje/termična modifikacija lesa/utrjevanje lepil/reologija/delaminacija/strižna trdnost
AV	KARIŽ, Mirko, univ. dipl. inž. les.
SA	ŠERNEK, Milan (mentor)
KZ	SI-1000, Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Podiplomski študij bioloških in biotehniških znanosti, področje lesarstvo
LI	2011
IN	VPLIV TERMIČNE MODIFIKACIJE LESA NA UTRJEVANJE LEPIL IN KAKOVOST LEPILNIH SPOJEV
TD	Doktorska disertacija
OP	XIV, 137 str., 27 pregл., 101 sl., 140 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Proučevali smo vpliv temperature termične modifikacije na utrjevanje in kakovost lepilnih spojev. Uporabili smo les smreke, ki je bil termično modificiran pri temperaturah 150, 170, 190, 210 in 230 °C ter različna lepila: fenol-formaldehidno (FF) za vroče lepljenje ter tri lepila za hladno lepljenje: polivinilacetatno (PVAc), poliuretansko (PU) ter melamin-urea-formaldehidno (MUF). Utrjevanje lepil smo spremljali z merjenjem reoloških lastnosti z reometrom pri čemer smo namesto standardnih aluminijastih diskov uporabili diske iz termično modificiranega lesa z različno stopnjo modifikacije ter z različnimi vlažnostmi. Uporabili smo oscilatorni test z "multiwave" tehniko merjenja. Ugotovili smo, da so PVAc, PU ter MUF lepila utrjevala počasneje glede na stopnjo termične modifikacije lesa, vendar so bili razlogi različni. PVAc in MUF lepili sta utrjevali počasneje zaradi slabše absorpcije vode v modificiran les, PU lepilo pa zaradi nižje vlažnosti modificiranega lesa. Termična modifikacija lesa je vplivala tudi na strižno trdnost lepilnih spojev. Strižna trdnost FF lepilnih spojev je padala z naraščanjem temperature modifikacije lepljencev, kar je bila posledica manjše utrjenosti lepila in nižje trdnosti modificiranega lesa. Po namakanju v vodi se je strižna trdnost FF spojev prepolovila, vendar so bolj modificirani preskušanci obdržali večji delež začetne trdnosti. Povprečna efektivna penetracija FF lepila je sicer nekoliko naraščala s stopnjo modifikacije, vendar razlike niso bile statistično značilne. Termična modifikacija je zmanjšala omočitev površine lesa z vodo, toda izboljšala omočitev površine lesa s FF lepilom. Pri spojih s PVAc lepilom sta strižna trdnost spojev in delež loma po lesu padala s stopnjo termične modifikacije tako pri suhih preskušancih kot po namakanju preskušancev v vodi. Trdnost suhih PU lepilnih spojev se je znižala glede na stopnjo termične modifikacije lesa, vendar manj kot pri PVAc lepilu. Po namakanju preskušancev v vodi pa sta se trdnost PU spojev in delež loma po lesu povečevala s stopnjo modifikacije lesa. Razlog je bil verjetno v navzemu vode in nabrekanju lesa. Navzem vode med 24 urnim namakanjem lepljencev v vodi je padal s stopnjo termične modifikacije lesa. Pri MUF lepilu je strižna trdnost suhih spojev padala s stopnjo termične modifikacije nekoliko bolj kot pri PU lepilu, vendar precej manj kot pri PVAc lepilu. Po namakanju preskušancev je strižna trdnost MUF spojev padla na polovico začetne trdnosti suhih spojev ter bila neodvisna od stopnje termične modifikacije, vendar je delež loma po lesu ostal 100 %. Skupna ugotovitev pri vseh lepilih je bila, da višja kot je bila stopnja termične modifikacije, manjša je bila deformacija pri kateri je prišlo do loma ter bolj krhek je bil lom. Skupna delaminacija PVAc lepilnih spojev je bila precej velika in se je povečevala s stopnjo termične modifikacije lesa. Pri PU in MUF lepilnih spojih izrazite delaminacije ni bilo.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dd
DC UDK 630*824.8:532.135
CX bonding/heat treatment of wood/adhesive curing/rheology/delamination/shear strength
AU KARIŽ, Mirko
AA ŠERNEK, Milan (supervisor)
PP SI-1000, Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Postgraduate Study of Biological and Biotechnical Sciences, Field: Wood Science and Technology
PY 2011
TI INFLUENCE OF THERMAL MODIFICATION OF WOOD ON CURING OF ADHESIVES AND BOND PERFORMANCE
DT Doctoral dissertation
NO XIV, 137 p., 27 tab., 101 fig., 140 ref.
LA sl
AL sl/en
AB In the thesis the effect of the temperature used for the thermal modification of wood on the curing of adhesive and on bond performance was investigated. Spruce wood, heat treated at temperatures of 150, 170, 190, 210 and 230 °C, and four different types of adhesives were used: one adhesive for hot pressing, phenol-formaldehyde (PF), and three adhesives for cold setting: polyvinyl acetate (PVAc), polyurethane (PU) and melamine-urea-formaldehyde (MUF). The curing of the adhesives was monitored by measuring their rheological properties with a rheometer. Wooden discs, prepared from wood that had been subjected to different degrees of thermal modification and having different moisture contents, were used, instead of standard aluminium discs. The oscillation test with the "multiwave" measurement technique was used. It was found that the PVAc, PU and MUF adhesives cured more slowly depending on the degree of thermal modification, but the reasons for the retardation of curing were different. PVAc and MUF curing was slower because of the lower degree of adsorption of water in the modified wood, whereas the PU cured slower because of the lower moisture content of the modified wood. Thermal modification had a significant influence on the shear strength of the adhesive bonds. The shear strength of the PF adhesive bonds decreased with an increasing temperature of thermal modification, because of the lower degree of adhesive cure and the lower strength of the modified wood. After soaking in water, the shear strength of the PF joints reduced by half, but the more strongly modified specimens retained a greater proportion of the initial shear strength. The average effective penetration of the PF adhesive slightly increased with the degree of thermal modification, but these differences were not statistically significant. Thermal modification reduced surface wetting with water, but improved wetting with the PF adhesive. The shear strength and wood failure of the PVAc adhesive bond (of dry specimens and after soaking in water) decreased with a higher degree of thermal modification. The shear strength of the PU adhesive bonds decreased with degree of thermal modification of the wood, but less than in the case of the PVAc adhesive bonds. After soaking in water the shear strength and wood failure of the PU adhesive bonds increased with the degree of thermal modification. The reason was probably water intake and swelling of the wood. The water intake after 24 h of soaking decreased with the degree of thermal modification of the wood. The shear strength of the MUF adhesive bonds decreased with the degree of thermal modification slightly more than that of the PU adhesive bonds, but much less than that of the PVAc adhesive bonds. After soaking in water the shear strength of the MUF adhesive bonds dropped to half the initial dry strength, and was observed to be independent of the degree of thermal modification. The average wood failure of the wood remained at 100 %. In the case of all the adhesives bonds is was noticeable that with a higher degree of thermal modification the deformation was smaller when failure of the bond occurred, and that the failure was more brittle. The total delamination of the PVAc adhesive bonds was quite high, and increased with the degree of thermal modification of the wood. Delamination of the PU and MUF adhesive bonds was not pronounced.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key Words Documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	IX
Kazalo slik	XI
1 UVOD	1
1.1 RAZISKOVALNE HIPOTEZE	2
1.2 CILJI	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA	3
2.1.1 Postopki termične modifikacije lesa	4
2.1.1.1 ThermoWood postopek (Stora, Finnforest, Finska)	4
2.1.1.2 Plato postopek (PLATO BV, Nizozemska)	6
2.1.1.3 Retification postopek (NOW New Option Wood, Francija)	8
2.1.1.4 Bois perdure postopek (BCI-MBS, Francija)	8
2.1.1.5 OHT (Oil-Heat Treatment) postopek (Menz Holz, Nemčija)	8
2.1.2 Spremembe in lastnosti termično modificiranega lesa	8
2.1.2.1 Izguba mase	8
2.1.2.2 Kemične spremembe	10
2.1.2.3 Sprememba omočitve površine	12
2.1.2.4 Anatomske spremembe	13
2.1.2.5 Barvne spremembe	14
2.1.2.6 Ravnovesna vlažnost	15
2.1.2.7 Dimenzijska stabilnost	16
2.1.2.8 Trajnost in odpornost termično modificiranega lesa	16
2.1.2.9 Mehanske lastnosti	17
2.1.2.10 Lepljenje termično modificiranega lesa	19
2.2 SPREMLJANJE UTRJEVANJA LEPIL	21

2.2.1	Spremljanje utrjevanja lepil z merjenjem sprememb reoloških lastnosti lepila	22
2.2.1.1	Osnove reologije	22
2.2.1.2	Načini obremenjevanja vzorca	22
2.2.1.3	Osnove merjenja z reometrom	24
2.2.1.4	Spremljanje utrjevanja lepil z merjenjem reoloških lastnosti	24
2.2.1.4.1	Ugotavljanje točke želiranja in zamreženja	27
2.2.1.4.2	Spremljanje utrjevanja lepila na leseni/porozni površini	29
3	MATERIAL IN METODE	31
3.1	Priprava lesa	32
3.1.1	Priprava lesa za vroče lepljenje s FF lepilom	32
3.1.2	Priprava lesa za hladno lepljenje s PVAc, PU in MUF lepilom	32
3.2	TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA	32
3.3	Klimatiziranje lamel	34
3.3.1	Klimatiziranje lamel za vroče lepljenje s FF lepilom	34
3.3.2	Klimatiziranje lamel za hladno lepljenje s PVAc, PU in MUF lepilom	34
3.4	Lepila	35
3.5	REOLOŠKE MERITVE UTRJEVANJA LEPILA	36
3.5.1	Merjenje elastičnega strižnega modula lesa	40
3.6	MEHANSKE LASTNOSTI LEPILNIH SPOJEV	41
3.6.1	Lepljenje lamel in izdelava preskušancev	41
3.6.1.1	Vroče lepljenje dvoslojnih lepljencev s FF lepilom	41
3.6.1.2	Hladno lepljenje troslojnih lepljencev s PVAc, PU ter MUF lepilom	42
3.6.2	Ugotavljanje strižne trdnosti lepilnih spojev	43
3.6.2.1	Ugotavljanje strižne trdnosti FF lepilnih spojev	43
3.6.2.2	Ugotavljanje strižne trdnosti PVAc, PU in MUF lepilnih spojev	44
3.6.3	Delaminacijski preskus lepilnih spojev	46
3.7	Ugotavljanje kontaktnega kota FF lepila in vode na površini lesa	47
3.8	Ugotavljanje penetracije FF lepila	48
3.9	Merjenje vrednosti pH lesa	48
4	REZULTATI	50
4.1	TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA	50
4.1.1	Izguba mase med termično modifikacijo lesa	50
4.1.2	Ravnovesna vlažnost termično modificiranega lesa	51

4.1.2.1	Ravnovesna vlažnost termično modificiranega lesa za vroče lepljenje s FF lepilom	51
4.1.2.2	Ravnovesna vlažnost termično modificiranega lesa za hladno lepljenje s PVAc, PU in MUF lepilom	51
4.2	REOLOŠKE LASTNOSTI LEPIL MED UTRJEVANJEM	52
4.2.1	PVAc lepilo	53
4.2.2	PU lepilo	55
4.2.3	MUF lepilo	57
4.3	MEHANSKE LASTNOSTI LEPILNIH SPOJEV	60
4.3.1	Mehanske lastnosti FF lepilnih spojev pri vroče lepljenih dvoslojnih lepljencih	60
4.3.1.1	Strižna trdnost spojev in delež loma po lesu	60
4.3.2	Mehanske lastnosti PVAc, PU in MUF lepilnih spojev pri hladno lepljenih troslojnih lepljencih	61
4.3.2.1	Strižna trdnost spojev in delež loma po lesu	61
4.3.2.1.1	PVAc lepilo	61
4.3.2.1.2	PU lepilo	64
4.3.2.1.3	MUF lepilo	65
4.3.2.2	Delaminacija lepilnih spojev	67
4.3.2.2.1	Skupna delaminacija lepilnih spojev	67
4.3.2.2.2	Maksimalna delaminacija lepilnih spojev	71
4.4	KONTAKTNI KOT	72
4.5	PENETRACIJA LEPILA	74
4.6	VREDNOST pH LESA	75
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	76
5.1	TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA	76
5.1.1	Izguba mase	76
5.1.2	Vlažnost	77
5.2	REOLOŠKE LASTNOSTI LEPILNEGA SPOJA MED UTRJEVANJEM	78
5.2.1	PVAc lepilo	79
5.2.2	PU lepilo	83
5.2.3	MUF lepilo	86
5.2.4	Primerjava utrjevanja različnih lepil	89
5.3	MEHANSKE LASTNOSTI LEPILNIH SPOJEV	90
5.3.1	Vroče lepljenje dvoslojnih lepljencev s FF lepilom	90

5.3.1.1	Suhi preskušanci	91
5.3.1.2	Priprava 1	92
5.3.1.3	Priprava 2	92
5.3.1.4	Priprava 3	93
5.3.1.5	Primerjava deleža loma po lesu s strižno trdnostjo FF lepilnih spojev	93
5.3.2	Hladno lepljenje troslojnih lepljencev s PVAc, PU, MUF lepili	95
5.3.2.1	PVAc lepilo	97
5.3.2.2	PU lepilo	100
5.3.2.3	MUF lepilo	104
5.3.3	Primerjava trdnosti lepilnih spojev glede na vrsto lepila	107
5.4	DELAMINACIJA LEPILNIH SPOJEV	113
5.4.1	Skupna delaminacija lepilnih spojev	113
5.4.1.1	PVAc lepilo	113
5.4.1.2	PU lepilo	114
5.4.1.3	MUF lepilo	115
5.4.2	Maksimalna delaminacija lepilnih spojev	116
5.5	OMOČITEV LESA	117
5.6	PENETRACIJA LEPILA	118
5.7	VREDNOST pH LESA	118
5.8	SKLEPI	121
6	POVZETEK	123
7	SUMMARY	126
8	VIRI	129

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Uporabljeni lepila v drugem delu raziskave	35
Preglednica 2: Izbrani parametri spremeljanja reoloških lastnosti za vsak tip lepila	38
Preglednica 3: Izguba mase lesa glede na temperaturo modifikacije v stari in novi komori.....	50
Preglednica 4: Vlažnost lamel pred lepljenjem po klimatiziranju v različnih klimah	51
Preglednica 5: Povprečna vlažnost lamel glede na temperaturo modifikacije in uporabljene pogoje klimatiziranja	52
Preglednica 6: Povprečni elastični strižni modul lesa glede na vlažnost klimatiziranja	52
Preglednica 7: Povprečna strižna trdnost FF lepilnih spojev ter delež loma po lesu glede na različne stopnje termične modifikacije lesa za suhe preskušance in pripravo 1	60
Preglednica 8: Povprečna strižna trdnost FF lepilnih spojev ter delež loma po lesu glede na različne stopnje termične modifikacije lesa za pripravo 2 in pripravo 3.....	61
Preglednica 9: Povprečna strižna trdnost PVAc lepilnih spojev in delež loma po lesu za suhe preskušance glede na stopnjo termične modifikacije in RZV klimatiziranja lamel pred lepljenjem	62
Preglednica 10: Povprečna strižna trdnost PVAc lepilnih spojev in delež loma po lesu po 24 urah namakanja v vodi glede na stopnjo termične modifikacije in RZV klimatiziranja lamel pred lepljenjem.....	63
Preglednica 11: Povprečna strižna trdnost PU lepilnih spojev in delež loma po lesu za suhe preskušance glede na stopnjo termične modifikacije in RZV klimatiziranja lamel pred lepljenjem.....	64
Preglednica 12: Povprečna strižna trdnost PU lepilnih spojev in delež loma po lesu po 24-ih urah namakanja v vodi glede na stopnjo termične modifikacije in RZV klimatiziranja lamel pred lepljenjem.....	65
Preglednica 13: Povprečna strižna trdnost MUF lepilnih spojev in delež loma po lesu za suhe preskušance glede na stopnjo termične modifikacije in RZV klimatiziranja lamel pred lepljenjem.....	66
Preglednica 14: Povprečna strižna trdnost MUF lepilnih spojev in delež loma po lesu po 24-ih urah namakanja v vodi glede na stopnjo termične modifikacije in RZV klimatiziranja lamel pred lepljenjem	66
Preglednica 15: Skupna delaminacija PVAc lepilnih spojev	68
Preglednica 16: Skupna delaminacija PU lepilnih spojev	69
Preglednica 17: Skupna delaminacija MUF lepilnih spojev	70
Preglednica 18: Maksimalna delaminacija lepilnih spojev (%)	71
Preglednica 19: Sprememba kontaktnega kota vodne kapljice na površini različno termično modificiranega lesa s časom	72

Preglednica 20: Sprememba kontaktnega kota kapljice FF lepila na površini različno termično modificiranega lesa s časom	73
Preglednica 21: Povprečna efektivna penetracija FF lepila v nemodificiran in termično modificiran les.....	74
Preglednica 22: Vrednost pH nemodificiranega in termično modificiranega lesa.....	75
Preglednica 23: Maksimalni elastični strižni modul lepilnega spoja glede na uporabljeno lepilo in RZV klimatiziranja	79
Preglednica 24: Povprečni čas "želiranja" PVAc lepila glede na temperaturo modifikacije lesa in pogoje klimatiziranja diskov	82
Preglednica 25: Povprečni čas želiranja PU lepila glede na temperaturo modifikacije lesa in pogoje klimatiziranja diskov.....	85
Preglednica 26: Povprečni čas želiranja MUF lepila glede na temperaturo modifikacije lesa in pogoje klimatiziranja diskov.....	88
Preglednica 27: Maksimalna delaminacija (%) lepilnih spojev za različne stopnje termične modifikacije, RZV klimatiziranja lesa lepljencev ter uporabljena lepila	117

KAZALO SLIK

Slika 1: Proizvodnja in prodaja po ThermoWood postopku modificiranega lesa (Alaviikari, 2008)	5
Slika 2: Diagram poteka modifikacije lesa s ThermoWood postopkom (Mayes in Oksanen, 2003)	6
Slika 3: Različne možnosti komor: od enostavnih enojnih (a), do dveh skupaj povezanih, ki omogočata večje prihranke energije pri segrevanju (b) in do kontinuiranih linij (c) (http://tekmaheat.com/).....	6
Slika 4: Pregledna shema modifikacije lesa s Plato postopkom (The Plato technology, 2006)	7
Slika 5: Obrat za termično modifikacijo po Plato postopku (Profil des produits ..., 2003)	7
Slika 6: Izguba mase lesa bora glede na čas trajanja in temperaturo modifikacije (Esteves in sod., 2008a)	9
Slika 7: Reakcijski mehanizmi termične modifikacije lesa (Mayes in Oksanen, 2003)	10
Slika 8: Sprememba barve površine borovine z naraščajočo stopnjo termične modifikacije (Mayes in Oksanen, 2003)	14
Slika 9: Ravnovesna vlažnost kontrolnega in termično modificiranega lesa po ThermoWood postopku pri 220 °C (Metsa-Kortelainen, 2006)	15
Slika 10: Sprememba tangencialnega nabrekanja bora modificiranega pri različnih temperaturah po ThermoWood postopku (Metsa-Kortelainen, 2006)	16
Slika 11: Vpliv temperature termične modifikacije po ThermoWood postopku na upogibno trdnost borovine (Metsa-Kortelainen, 2006)	18
Slika 12: Oscilatorni test z vzporednima ploščama (Baiardo, 2008)	23
Slika 13: Strižne hitrosti pri uporabi oziroma nanašanju barv (Braun, Rosen, 1999; Steffe, 1996)	23
Slika 14: Povezovanje polimernih verig med utrjevanjem: a) nezreagiran monomer, b) nastanek kratkih razvezanih molekul, c) točka želiranja, d) utrjen in zamrežen polimer z nekaj nezreagiranimi skupinami (Franck, 2004).....	25
Slika 15: Primer spremeljanja utrjevanja pri isotermnih pogojih 80 °C za epoksidno lepilo (diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)) (Regueira in sod., 2005)	26
Slika 16: Utrjevanje epoksidnega lepila pri različnih hitrostih naraščanja temperature (Baiardo, 2008)	26
Slika 17: Primer spremeljanja utrjevanja FF lepila za OSB plošče s tehniko, ki omogoča izvajanje meritev pri več frekvencah hkrati (Zheng, 2002).....	27
Slika 18: Določitev točke želiranja na podlagi presečišča krivulj $\tan \delta$, merjeno pri različnih frekvencah (Franck, 2004; Raghavan in sod., 1996; Lee in sod., 2000)	28

Slika 19: Merjenje minimalne viskoznosti in približne točke želiranja pri utrjevanju epoksidne smole (Franck, 2004).....	28
Slika 20: Spremembra viskoznosti pri različnih hitrostih segrevanja lepila med utrjevanjem (Franck, 2004)	29
Slika 21: Bukov furnir kot ena od vzporednih plošč reometra (Witt, 2004).....	30
Slika 22: Uporaba lesenih diskov pri merjenju reoloških lastnosti lepil z reometrom (Schmidt in sod., 2010).....	30
Slika 23: Nova komora za termično modifikacijo lesa (levo) ter lamele v komori pred termično modifikacijo (desno).....	32
Slika 24: Temperatura v sredini lamel med fazami modifikacije pri 230 °C.....	33
Slika 25: Razlika v barvi med lamelami modificiranimi pri različnih temperaturah (temperatura modifikacije od leve proti desni: kontrola, 150, 170, 190, 210, 230 °C).....	34
Slika 26: Lamele z vrezkanimi oblikami diskov (levo) ter izdelani diskki pred končnim brušenjem (desno) iz lesa modificiranega pri različnih temperaturah.....	36
Slika 27: Reometer ARES-G2	37
Slika 28: Različne geometrije merilnih orodij (TA Instruments-Rheometers, 2006)	37
Slika 29: Prikaz reoloških meritve utrjevanja lepila s programom Trios.....	39
Slika 30: Značilne točke med meritvijo reoloških lastnosti MUF lepila med utrjevanjem	40
Slika 31: Merjenje strižnega modula lesa z reometrom	41
Slika 32: Dimenzijske in oblike preskušancev za testiranje strižne trdnosti spojev po standardu EN 13354:2008	42
Slika 33: Lamele med stiskanjem v stiskalnici (levo) in zlepiljene lamele po stiskanju (desno)	42
Slika 34: Načrt razzagovanja lepljencev v preskušance za strižno trdnost spojev in delaminacijo.....	43
Slika 35: Testiranje tlačne strižne trdnosti spoja po standardu EN 13354:2008.....	44
Slika 36: Testiranje strižne trdnosti z univerzalnim testirnim strojem Zwick Z100	45
Slika 37: Vmesnik programa TestXpert II, s katerim smo izvajali in beležili meritve strižne trdnosti spojev	45
Slika 38: Preskušanci za delaminacijo v posodi pred zalitjem z vodo (levo) ter tlačna komora (desno)	46
Slika 39: Princip merjenja kontaktnega kota (levo) ter mikroskop z digitalnim fotoaparatom za ugotavljanje kota omočitve (desno).....	47
Slika 40: Mlinček za mletje lesa (levo) ter merjenje vrednosti pH s pH metrom (desno)	49
Slika 41: Elastični strižni modul med utrjevanjem PVAc lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v suhi klimi	53
Slika 42: Elastični strižni modul med utrjevanjem PVAc lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v standardni klimi	54

Slika 43: Elastični strižni modul med utrjevanjem PVAc lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v vlažni klimi	54
Slika 44: Elastični strižni modul med utrjevanjem PU lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v suhi klimi	55
Slika 45: Elastični strižni modul med utrjevanjem PU lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v standardni klimi	56
Slika 46: Elastični strižni modul med utrjevanjem PU lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v vlažni klimi	56
Slika 47: Elastični strižni modul med utrjevanjem MUF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v suhi klimi	57
Slika 48: Elastični strižni modul med utrjevanjem MUF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v standardni klimi	58
Slika 49: Elastični strižni modul med utrjevanjem MUF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v vlažni klimi	58
Slika 50: Elastični strižni modul med utrjevanjem MUF lepilnega spoja pri uporabi diskov iz nemodificiranega, TM 230 lesa ter aluminija	59
Slika 51: Tipičen lom suhih preskušancev nemodificiranega lesa (levo) ter TM 230 (desno)	62
Slika 52: Razlika v površini loma preskušancev po namakanju med različnimi skupinami modifikacije; vlaknat lom TM 170 (levo) ter lom po lepilu TM 230 (desno)	64
Slika 53: Tipičen lom po lesu z izrazitim lomom izven ravnine lepilnega spoja, vlaknat lom TM 170 (levo) ter TM 230 (desno)	67
Slika 54: Primeri delaminacije PVAc lepilnih spojev pri preskušancih TM 230 iz lamel, pred lepljenjem klimatiziranih pri različnih RZV	68
Slika 55: Primeri delaminacije PU lepilnih spojev pri preskušancih z različno stopnjo modifikacije lesa (TM 150, TM 170 in TM 230)	69
Slika 56: Primeri delaminacije MUF lepilnih spojev pri preskušancih z različno stopnjo modifikacije lesa (nemodificirani, TM 230).....	70
Slika 57: Kapljica vode na površini nemodificiranega lesa na začetku (levo) ter po 60-ih sekundah (desno)	72
Slika 58: Kapljica vode na površini termično modificiranega lesa (TM 220) na začetku (levo) ter po 60-ih sekundah (desno)	72
Slika 59: Kapljica FF lepila na površini nemodificiranega lesa na začetku (levo) ter po 60-ih sekundah (desno).....	73
Slika 60: Kapljica FF lepila na površini termično modificiranega lesa (TM 220) na začetku (levo) ter po 60-ih sekundah (desno).....	73
Slika 61: Mikroskopska slika prečnega prereza lepilnega spoja nemodificiranega lesa (levo) ter najbolj termično modificiranega lesa (desno), 4x povečava.....	74
Slika 62: Izguba mase lesa v odvisnosti od temperature modifikacije	76

Slika 63: Ravnovesna vlažnost smrekovih lamel glede na temperaturo termične modifikacije po klimatiziranju v treh različnih klimah	77
Slika 64: Elastični strižni modul smrekovine klimatizirane pri različnih relativnih zračnih vlažnostih (33, 65 in 85 %).....	78
Slika 65: Elastični strižni modul med utrjevanjem PVAc lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije in RZV klimatiziranja lesa	81
Slika 66: Časi "želiranja" PVAc lepila glede na vlažnost lesa in stopnjo termične modifikacije	83
Slika 67: Elastični strižni modul med utrjevanjem PU lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije in RZV klimatiziranja lesa	84
Slika 68: Čas želiranja PU lepila glede na vlažnost lesa in stopnjo termične modifikacije	86
Slika 69: Elastični strižni modul med utrjevanjem MUF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije in RZV klimatiziranja lesa	87
Slika 70: Čas želiranja MUF lepila glede na vlažnost lesa in stopnjo termične modifikacije lesa.....	89
Slika 71: Primerjava časov želiranja glede na vrsto lepila in temperaturo modifikacije pri lepljenju lesa klimatiziranega v standardni klimi.....	90
Slika 72: Povprečna strižna trdnost spojev glede na izgubo mase ter pripravo preskušancev.....	91
Slika 73: Delež loma po lesu glede na izgubo mase in pripravo preskušancev	92
Slika 74: Delež loma po lesu v odvisnosti od strižne trdnosti FF lepilnih spojev za suhe preskušance.....	94
Slika 75: Delež loma po lesu v odvisnosti od strižne trdnosti FF lepilnih spojev za pripravo 3.....	95
Slika 76: Navzem vode (%) pri 24-urnem namakanju strižnih preskušancev	96
Slika 77: Primerjava vlažnosti strižnih preskušancev pred in po 24 urnem namakanju v vodi	96
Slika 78: Povprečna strižna trdnost PVAc lepilnih spojev (suhih preskušancev in po 24 urah namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije	97
Slika 79: Povprečni delež loma po lesu PVAc lepilnih spojev (suhih preskušancev in po 24 urah namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije	98
Slika 80: Delež loma po lesu v odvisnosti od trdnosti PVAc lepilnih spojev za suhe preskušance.....	99
Slika 81: Delež loma po lesu v odvisnosti od trdnosti PVAc lepilnih spojev po 24-ih urah namakanja v vodi.....	100
Slika 82: Povprečna strižna trdnost PU lepilnih spojev (suhih preskušancev in po 24-ih urah namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije	101
Slika 83: Povprečni delež loma po lesu PU lepilnih spojev (suhih preskušancev in po 24 urah namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije	102

Slika 84: Delež loma po lesu v odvisnosti od trdnosti PU lepilnih spojev za suhe preskušance.....	103
Slika 85: Delež loma po lesu v odvisnosti od trdnosti PU lepilnih spojev po 24 urah namakanja v vodi.....	103
Slika 86: Povprečna strižna trdnost MUF lepilnih spojev (suhih preskušancev in po 24 urah namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije	104
Slika 87: Povprečni delež loma po lesu MUF lepilnih spojev (suhih preskušancev in po 24 urah namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije	105
Slika 88: Delež loma po lesu v odvisnosti od trdnosti MUF lepilnih spojev za suhe preskušance.....	106
Slika 89: Delež loma po lesu v odvisnosti od trdnosti MUF lepilnih spojev po 24-ih urah namakanja v vodi.....	106
Slika 90: Primerjava povprečne strižne trdnosti FF, PVAc, PU in MUF lepilnih spojev (suhii preskušanci)	107
Slika 91: Primerjava povprečne strižne trdnosti spojev (po 24 urah namakanja v vodi) lepljenih s FF, PVAc, PU in MUF lepilom	108
Slika 92: Primerjava povprečnega deleža loma po lesu za FF, PVAc, PU in MUF lepilne spoje (suhii preskušanci).....	109
Slika 93: Primerjava povprečnega deleža loma po lesu za FF, PVAc, PU in MUF lepilne spoje (po 24-ih urah namakanja v vodi)	110
Slika 94: Delež prvotne suhe trdnosti lepilnih spojev (po 24 h namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije preskušancev	111
Slika 95: Deformacija preskušancev ob porušitvi lepilnega spoja glede na stopnjo termične modifikacije lesa lepljencev (za preskušance lepljene po klimatiziranju v standardni klimi (20/65)).....	112
Slika 96: Povprečno potrebno delo za porušitev lepilnega spoja glede na stopnjo termične modifikacije lesa lepljencev (za preskušance lepljene po klimatiziranju v standardni klimi (20/65)).....	112
Slika 97: Povprečna skupna delaminacija PVAc lepilnih spojev glede na stopnjo termične modifikacije lesa lepljencev	114
Slika 98: Povprečna skupna delaminacija PU lepilnih spojev glede na stopnjo termične modifikacije lesa lepljencev	115
Slika 99: Povprečna skupna delaminacija MUF lepilnih spojev glede na stopnjo termične modifikacije lesa lepljencev	116
Slika 100: Efektivna penetracija FF lepila v lepljencih z različno izgubo mase (stopnjo termične modifikacije).....	118
Slika 101: Vrednost pH lesa v odvisnosti od temperature termične modifikacije	119

1 UVOD

Les je naravna in obnovljiva surovina, ki ima s tehničnega vidika številne prednosti, pa tudi slabosti. Prednosti lesa kot naravnega kompozita uspešno izkorisčamo, medtem ko skušamo slabosti in pomanjkljivosti zmanjšati ali odpraviti z najrazličnejšimi tehnološkimi postopki. V praksi se pogosto srečujemo s slabo trajnostjo nekaterih vrst lesa in njihovo slabšo odpornostjo proti glivam in insektom. Te lastnosti poskušamo izboljšati z različnimi postopki zaščite.

Eden izmed novejših postopkov za povečanje trajnosti lesa je termična modifikacija lesa, ki je sodoben in okoljsko primernejši način zaščite v primerjavi s kemičnimi postopki. Pri tem postopku reaktivne hidroksilne skupine (OH) v celični steni lesa reagirajo z ostalimi molekulami. Zaradi manj reaktivnih hidroksilnih skupin se zmanjša adsorpcija vode v tak les, zato je zaradi nižje ravnovesne vlažnosti bolj odporen na škodljive in bolj trajen. Termično modificiran les je manj higroskopen, zato se manj krči in nabreka. Zaradi boljše dimenzijske stabilnosti in posledično manjših napetosti v lesu so tudi lepilni spoji manj obremenjeni. S termično modifikacijo lesu povečamo odpornost proti biotskim dejavnikom, poslabšajo pa se mu določene mehanske lastnosti.

Slabost termično modificiranega lesa je v nekaterih primerih tudi težavnejše lepljenje, saj se spremeni utrjevanje lepila, zaradi nižje trdnosti modificiranega lesa pa je nižja tudi trdnost spojev. Manj kakovostno lepljenje termično modificiranega lesa z uveljavljenimi lepili naj bi bilo posledica več vzrokov: manj reaktivnih OH skupin, zmanjšana vrednost pH površine lesa, nižja ravnovesna vlažnost lesa in slabša omočitev površine lesa. Večina lepil za les vsebuje velik delež vode, ki v procesu utrjevanja preide v les in nato v okolico. Modificiran les slabše absorbira vodo, zato se pojavi problem zadostnega odstranjevanja vode iz lepilnega spoja. Posledica tega je počasnejše utrjevanje fizikalno utrujučih lepil, ki utrjujejo z oddajanjem vode oziroma topila.

Termično modificiran les je razmeroma nov material na trgu in nekatere njegove lastnosti niso v celoti raziskane. Prvi industrijski obrat za termično modifikacijo lesa je bil zgrajen leta 1990 na Finskem (Hill, 2006). Prvotno se je termično modificiran les uporabljal za razne zunanje obloge, ograje in enostavno vrtno pohištvo, kasneje pa so iz njega začeli izdelovati tudi bolj kompleksne izdelke, kjer se je zahtevalo tudi lepljenje elementov. Zato je potrebno lepljenje modificiranega lesa z različnimi lepili podrobneje raziskati, da bi lahko razumeli in pojasnili nastanek adhezije in vpliv termične modifikacije lesa na kakovost lepljenja. Na osnovi rezultatov raziskav bi lahko pravilno izbrali vrsto lepila za določen tip in stopnjo termične modifikacije lesa ter glede na namen končne uporabe izdelka.

1.1 RAZISKOVALNE HIPOTEZE

Les med postopkom termične obdelave spremeni svoje lastnosti, kar vpliva na nadaljnjo obdelavo in uporabo. Zmanjšata se mu trdnost in trdota, zniža se mu ravnovesna vlažnost, delno se spremeni tudi njegova kemična sestava. Spremembe so odvisne od temperature obdelave, vrste in trajanja postopka. Te spremembe vplivajo tudi na lepljenje termično modificiranega lesa, ki naj bi se težeje lepil zaradi:

- Ekstraktivnih snovi, ki med postopkom obdelave difundirajo na površino lesa in drugih produktov termične modifikacije, ki običajno polarno in hidrofilno lesno površino spremenijo v bolj ali manj nepolarno in hidrofobno. Taka površina odbija vodo, zato je lahko lepljenje z lepili na vodni osnovi problematično, saj je omočitev površine lesa z lepilom slaba, kar se lahko rezultira v nizki fizikalni adheziji.
- Nižje ravnovesne vlažnosti lesa, ki vpliva na hitrost absorpcije vode in s tem povezanega različno hitrega odstranjevanja vode iz lepilnega spoja in posledično spremenjenega fizikalnega dela utrjevanja lepila.
- Znižanja vrednosti pH lesa, ki se spremeni med postopkom termične obdelave in lahko vpliva na potek ter hitrost kemijske reakcije. Predvidevamo, da bo kisla površina lesa pospešila utrjevanje lepil, ki reagirajo v kislem mediju (npr. lepila na osnovi aminoplastov) in ovirala ali zadrževala utrjevanje lepil, ki reagirajo v alkalnem mediju (npr. lepila na osnovi fenolov).
- Slabše absorpcije vode iz lepila ter spremenjene permeabilnosti. Lepilu v lepilnem spoju zaradi manjše adsorpcije topila v les počasneje narašča viskoznost, zato dlje časa ohranja mobilnost in lahko prekomerno penetrira v les (možnost nastanka lepilnih spojev brez zadostne količine lepila).

Trdnost lepilnih spojev termično modificiranega lesa naj bi bila nižja zaradi manj kakovostnega lepljenja in tudi zaradi nižje trdnost samega lesa. Zaradi manj OH skupin v modificiranem lesu, delno spremenjene strukture lesa in drugačne kemične sestave površine lesa prihaja do drugačnih vezi in števila le-teh med lesom in lepilom.

1.2 CILJI

Podrobnejše bomo raziskali vpliv termične modifikacije lesa na lepljenje in kakovost lepilnih spojev. Proučili bomo razlike v kakovosti lepilnih spojev pri termično modificiranem in nemodificiranem lesu ter ugotovili vzroke, ki privedejo do teh razlik. Spoznali in razumeli bomo pojave v procesu termične modifikacije lesa, ki vplivajo na adhezijo pri lepljenju. Poznali bomo tudi kinetiko utrjevanja lepila pri lepljenju termično modificiranega lesa in vpliv vrednosti pH na potek kemijske reakcije.

Poznavanje povezave med stopnjo termične modifikacije lesa in strižno trdnostjo lepilnih spojev bo omogočalo izbiro take stopnje termične modifikacije lesa, ki še zagotavlja kakovostno lepljenje, obenem pa zagotovi tudi ustrezno stopnjo odpornosti lesa proti glivam in insektom.

2 PREGLED OBJAV

2.1 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA

Termična modifikacija lesa je postopek segrevanja lesa pri določeni temperaturi in zmanjšani prisotnosti kisika (Militz, 2002). Pri tem se lesu spremenita struktura in kemična sestava. Celične stene lesa so sestavljene predvsem iz polimerov (celuloza, hemiceluloze in lignin), ki vsebujejo hidroksilne skupine (OH). To so najbolj reaktivne skupine v lesu in mesta, na katera se veže voda v procesu navlaževanja lesa. Pri termični modifikaciji te polimere v celični steni delno sprememimo z zamreževanjem, zmanjševanjem števila OH skupin in nezaželenim cepljenjem verig polimerov. To povzroči manjšo interakcijo takega lesa z vodo v primerjavi z nemodificiranim lesom (Homan in sod., 2000) ter posledično manjše dimenzijske spremembe lesa, večjo odpornost proti glivam in škodljivcem (Hill, 2006). Vendar pa se lesu zaradi termične modifikacije poslabšajo določene mehanske lastnosti (Yildiz in sod., 2006).

Les termično modificiramo, da bi mu izboljšali njegovo dimenzijsko stabilnost in odpornost proti glivam ter insektom. Prav zmanjšanje higroskopnosti in s tem zmanjšanje ravnovesne vlažnosti lesa ter povečanje njegove dimenzijske stabilnosti in odpornosti so največje prednosti termično modificiranega lesa (Yildiz in sod., 2006). Modificiramo predvsem cenejše, manj odporne vrste lesa in jim s tem povečamo možnosti uporabe. Termična modifikacija lesa je v primerjavi s kemično impregnacijo z zaščitnimi sredstvi manj učinkovita, toda bolj ekološko sprejemljiva, saj v les ne vnašamo dodatnih kemičnih sredstev, enostavnejše pa je tudi odstranjevanje takega lesa po koncu uporabe, saj ne vsebuje dodatnih strupenih kemikalij in tako ne predstavlja nevarnega odpadka (Hill, 2006). Termično modificiran les ima med uporabo nižje emisije hlapnih organskih spojin kot nemodificiran zračno sušen les (Mayes in Oksanen, 2003; Manninen in sod., 2002).

Sama ideja o modifikaciji lesa pri višjih temperaturah je nastala že v začetku 20. stoletja, ko je Tiemann (1920, povzeto po Esteves in Pereira, 2009) ugotovil, da sušenje pri visokih temperaturah zniža ravnovesno vlažnost ter nabrekanje lesa. Pozneje je Kollmann (1936) predstavil postopek zgostitve lesa z visoko temperaturo v vroči stiskalnici, Stamm in Hansen pa sta leta 1937 poročala o znižanju ravnovesne vlažnosti in zmanjšanem delovanju lesa po segrevanju v različnih atmosferah (povzeto po Esteves in Pereira, 2009).

Postopki modifikacije lesa v tistem času niso dosegli komercialnega uspeha, saj je bilo v tistih časih na voljo dovolj kvalitetnega (tudi tropskega) lesa, postopki termične modifikacije pa niso bili dovolj izpopolnjeni in tako termično modificiran les ni mogel konkurirati kemično tretiranemu lesu s številnimi, danes prepovedanimi, zaščitnimi sredstvi. Razmah in razvoj postopkov termične modifikacije se je začel šele s povečanjem potreb po lesu ter ob vse večjem poudarjanju pomena uporabe domačih lesnih vrst namesto ogroženih tropskih lesnih vrst ter z iskanjem bolj ekoloških rešitev za zaščito lesa zaradi prepovedi nekaterih kemičnih zaščitnih sredstev (Boonstra, 2008).

Termično modificiran les se večinoma uporablja za zunanje stenske in talne obloge, ograje, obloge mostov, notranje obloge savn, vhodna vrata, okna in vrtno pohištvo. Ravno tako se lahko uporablja za notranje pohištvo. Zaradi drugačnih barvnih tonov, ki jih lahko dosežemo z različnimi stopnjami modifikacije, lahko tak les nadomesti temnejše, tudi tropске, vrste lesa. Zaradi boljše dimenzijske stabilnosti ga je mogoče uporabiti tudi v bolj

vlažnih ali spremenljivih klimatskih pogojih kot npr. za kopalniško, stavbno in vrtno pohištvo ali za opremo savn (Yildiz in sod., 2006).

2.1.1 Postopki termične modifikacije lesa

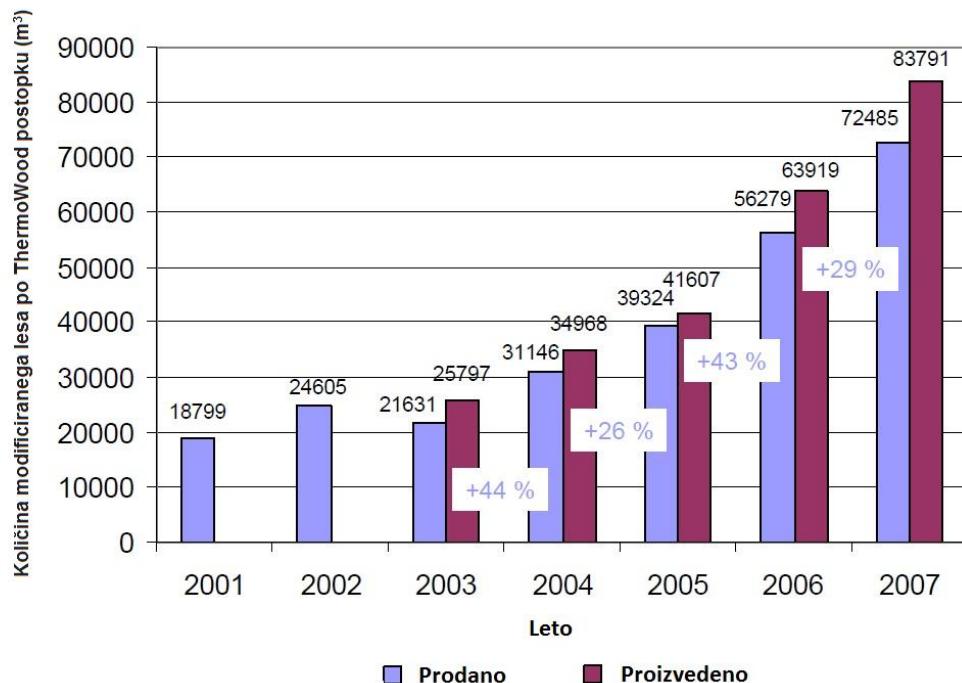
Poznamo več postopkov termične modifikacije lesa, ki se med seboj razlikujejo v številu korakov oz. faz, deležu kisika ali drugih plinov v atmosferi med postopkom modifikacije, temperaturi, času trajanja postopka ter vlažnosti lesa na začetku modifikacije. Stopnjo modifikacije, ki se največkrat podaja z izgubo mase lesa, lahko uravnavamo s temperaturo, ki je običajno 160–260 °C in s časom trajanja postopka. Najpogosteje uporabljeni postopki termične modifikacije lesa v Evropi so (Militz, 2002; Homan in Jorissen, 2004):

- ThermoWood postopek (Stora, Finnforest, Finska),
- Plato postopek (PLATO BV, Nizozemska),
- Retification postopek (NOW New Option Wood, Francija),
- Bois perdure postopek (BCI-MBS, Francija) in
- OHT (Oil-Heat Treatment) postopek (Menz Holz, Nemčija).

2.1.1.1 ThermoWood postopek (Stora, Finnforest, Finska)

ThermoWood postopek, ki so ga patentirali Viitaniemi in sodelavci leta 1997, je verjetno najbolj pogosto uporabljen postopek v Evropi (Esteves in Pereira, 2009). Proizvodnja modificiranega lesa po tem postopku hitro narašča (slika 1) in je leta 2007 znašala že čez 70.000 m³ (Ala-Viikari, 2008). Kar 19 % ThermoWood lesa pa je bilo leta 2007 prodanega na Finskem. Celotna proizvodnja termično modificiranega lesa v Evropi po različnih postopkih je bila leta 2007 okrog 130.800 m³ (Boonstra, 2008).

ThermoWood postopek je doživel največji razvoj med vsemi postopki termične modifikacije lesa. Z namenom skupnega oglaševanja, razvoja standardov, razvoja postopka modifikacije in kontrole kvalitete je leta 2000 na Finskem nastalo združenje proizvajalcev in razvojnih obratov po ThermoWood postopku: Finnish ThermoWood Association (FTWA).

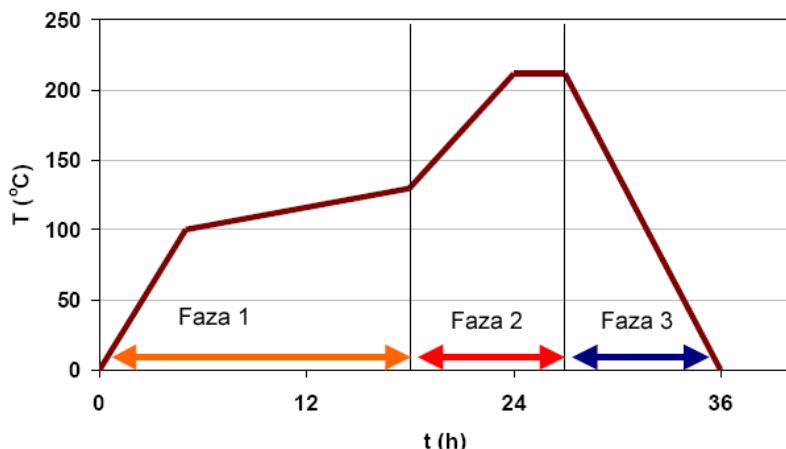


Slika 1: Proizvodnja in prodaja po ThermoWood postopku modificiranega lesa (Ala-Viikari, 2008)

Figure 1: Production and sales of wood modified by the ThermoWood procedure (Ala-Viikari, 2008)

Pri ThermoWood postopku lahko uporabimo svež ali posušen les. Svež les na začetku najprej posušimo pri visokih temperaturah. Postopek je primeren za modifikacijo listavcev ali iglavcev, vendar je za vsako lesno vrsto potrebno uporabiti različne pogoje. Postopek je sestavljen iz treh faz (slika 2):

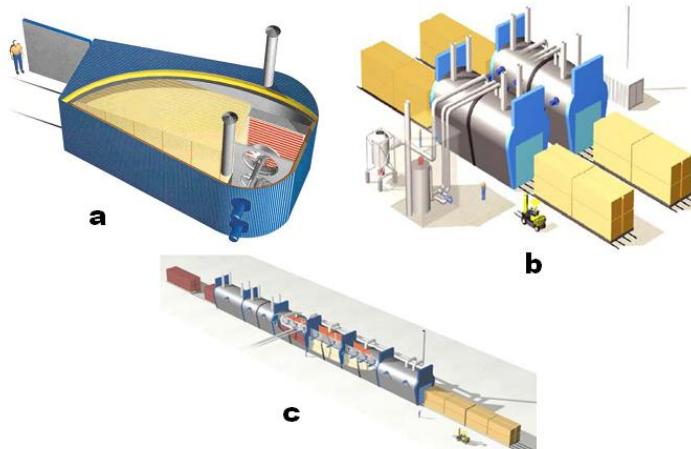
1. Segrevanje: les hitro segrejejo na 100 °C. Potem temperaturo počasi povisajo na 130 °C, pri čemer se les posuši na skoraj 0 % vlažnosti.
2. Modificiranje: temperaturo povisajo na 185–215 °C in jo vzdržujejo konstantno 2–3 ure, odvisno od stopnje modifikacije, ki jo želijo doseči.
3. Hlajenje in kondicioniranje: les ohladijo in kondicionirajo z razprševanjem vode. V tej fazi je potrebno z ustreznimi pogoji preprečiti nastanek razpok. Ko se les ohladi na približno 80–90 °C sledi navlaževanje na 4–7 % vlažnost (Mayes in Oksanen, 2003).



Slika 2: Diagram poteka modifikacije lesa s ThermoWood postopkom (Mayes in Oksanen, 2003)

Figure 2: Diagram showing the ThermoWood production process (Mayes and Oksanen, 2003)

Tako kot postopek termične modifikacije lesa, se je razvila tudi oprema za modifikacijo, ki omogoča večje izkoristke vložene energije in večje kapacitete (slika 3).



Slika 3: Različne možnosti komor: od enostavnih enojnih (a), do dveh skupaj povezanih, ki omogočata večje prihranke energije pri segrevanju (b) in do kontinuiranih linij (c) (<http://tekmaheat.com/>)

Figure 3: Different modification chambers from a simple single chamber (a), to bigger, connected chambers, which result in greater energy savings (b), and continuous modification lines (c) (<http://tekmaheat.com/>)

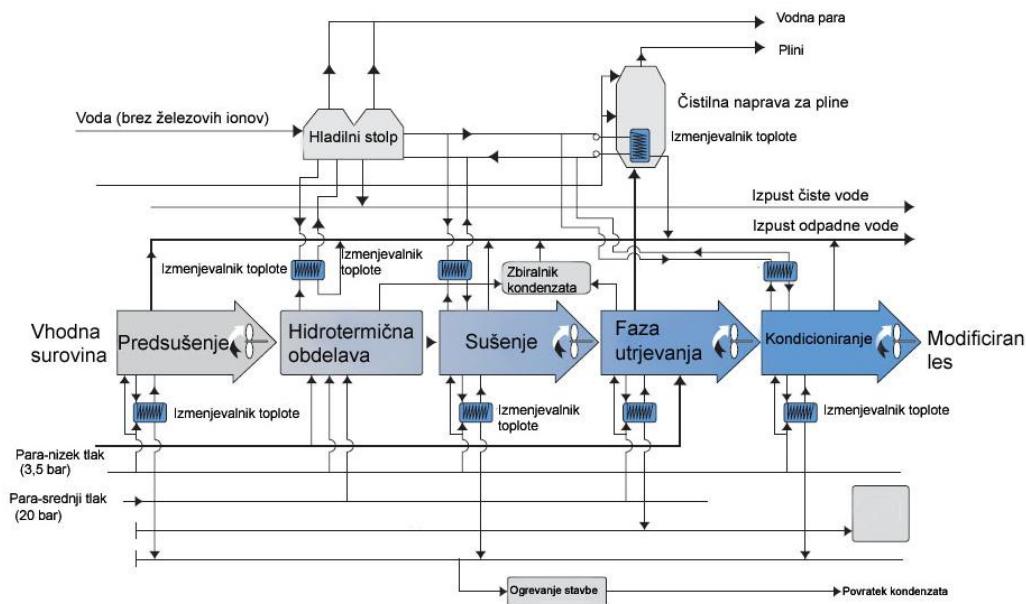
2.1.1.2 Plato postopek (PLATO BV, Nizozemska)

V letu 2007 je bilo po Plato postopku modificiranega okrog 7000 m^3 lesa (Boonstra, 2008).

Plato modifikacija lesa poteka v petih fazah (slika 4) (The Plato technology, 2006):

1. Predsušenje: če je les prevlažen za hidrotermično obdelavo, ga najprej v klasičnih sušilnicah delno posušijo.
2. Hidrotermična obdelava: les v tej fazi segrejejo na $150\text{--}180^\circ\text{C}$ pri povišanem tlaku in vodni pari v posebni komori (slika 5). Pri tem hemiceluloze in lignin razpadajo v vmesne reaktivne produkte. Polioze se pretvorijo v aldehyde in nekatere kisline. Celuloza ostane nespremenjena, kar je bistveno za ohranitev mehanskih lastnosti.

3. Sušenje: les posušijo na 10 % vlažnost v klasični sušilnici, kar traja 3–5 dni, odvisno od debeline sortimentov.
4. Utrjevanje: les ponovno segrejejo na 150–190 °C, vendar tokrat v suhih pogojih in pri atmosferskemu tlaku. Trajanje te faze je odvisno od debeline, vrste in oblike lesa ter znaša 14–16 ur. Aldehidi, nastali v drugi fazi, reagirajo z aktiviranimi molekulami lignina in tvorijo nepolarne (vodo odbojne) vezi, povezane s strukturo lesa.
5. Kondicioniranje: sledi še faza kondicioniranja na ustrezno vlažnost, primerno za končno uporabo.



Slika 4: Pregledna shema modifikacije lesa s Plato postopkom (The Plato technology, 2006)

Figure 4: Schematic diagram showing the Plato modification process (The Plato technology, 2006)



Slika 5: Obrat za termično modifikacijo po Plato postopku (Profil des produits ..., 2003)

Figure 5: Thermal modification plant used in the Plato modification process (Profil des produits ..., 2003)

2.1.1.3 Retification postopek (NOW New Option Wood, Francija)

Pri tem postopku les naprej intenzivno posušijo pri temperaturi okrog 160–180 °C, saj je vlažnost vstopnega lesa lahko okrog 12 %, nato pa temperaturo povišajo. Ena od posebnosti Retification postopka je uporaba temperature, ki ustreza temperaturi steklastega prehoda za določeno lesno vrsto, zato uporabljajo temperature do 240 °C. Druga posebnost je uporaba dušikove atmosfere, s katero zagotovijo manj kot 2 % kisika v atmosferi med modifikacijo. Les po modifikaciji ohladijo z razprševanjem vode. Kakovost modifikacije uravnavajo z najvišjo temperaturo, trajanjem izpostavljenosti tej temperaturi in trajanjem celotnega postopka modifikacije (Vernois, 2000; Militz, 2002; Retiwood - The Process, 2008).

2.1.1.4 Bois perdure postopek (BCI-MBS, Francija)

Postopek je razdeljen na tri faze:

1. Odstranitev proste vode: kot surovina se lahko uporablja tudi svež les, zato je najprej potrebno odstraniti prosto vodo.
2. Odstranitev vezane vode iz lesa.
3. Termična modifikacija: v tej fazi les izpostavijo visoki temperaturi 200–240 °C in vodni pari. Pri tem naj bi alkoholi, katrani in smole migrirali iz lumnov celic v celične stene lesa. Te snovi naj bi predstavljale zaščitni sloj, ki zaustavi ali upočasni napredovanje gliv (Militz, 2002; Bois perdure-Technology principles, 2008; Esteves in Pereira, 2009).

2.1.1.5 OHT (Oil-Heat Treatment) postopek (Menz Holz, Nemčija)

Prej omenjeni postopki uporablja zračno atmosfero, pline ali vodno paro za zmanjševanje prisotnosti kisika med modifikacijo. Pri OHT postopku pa les potopijo v olje in s tem preprečijo dostop kisika v les. Modifikacija v olju omogoča tudi hitrejše segrevanje lesa, saj je prenos toplotne boljši kot v atmosferi. Les segrejejo v oljni kopeli na okrog 220 °C in temperaturo vzdržujejo konstantno 2–4 h, celoten postopek segrevanja in ohlajanja pa traja okrog 18 h. Uporabljajo različne vrst olj: iz oljne repice, laneno, sončnično. Olje po koncu postopka vakuumsko odstranijo iz lesa, vendar je navzem olja še vedno okrog 50–70 % (Sailer in sod., 2000; Rapp in sod., 2001; Militz, 2002; Homan in Jorissen, 2004; Esteves in Pereira, 2009).

2.1.2 Spremembe in lastnosti termično modificiranega lesa

2.1.2.1 Izguba mase

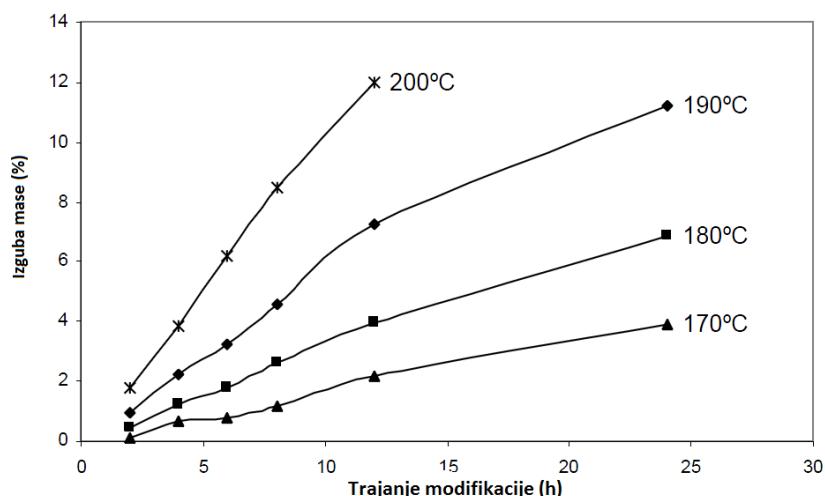
Izguba mase je ena izmed najbolj pomembnih sprememb pri termični modifikaciji lesa in je pogosto asocirana kot pokazatelj kakovosti procesa modifikacije. Izgubo mase med modifikacijo so proučevali številni avtorji. Skupne ugotovitve so, da je odvisna od lesne vrste, grelnega medija, prisotnosti kisika, temperature in časa trajanja modifikacije (Hakkou in sod., 2005; Esteves in Pereira, 2009). Posebej izrazita je izguba mase lesa nad

200 °C, ko se pojavi izrazito izparevanje ekstraktivov in razkroj nekaterih komponent lesa (Hakkou in sod., 2005).

Do izgube mase pride najprej zaradi izhlapevanja in razpada ekstraktivov, nato zaradi razpada hemiceluloz ter delno amorfnih delov celuloze pa tudi lignina (Esteves in Pereira, 2009). Iz lesa pa izhaja tudi smola, v kolikor je ta prisotna.

Zaradi izgube mase je gostota termično modificiranega lesa nižja od gostote nemodificiranega lesa in pada s povečevanjem temperature termične modifikacije (slika 6). Pri temperaturah nad 250 °C se izgube mase hitro povečajo. Izguba mase bora je pri modifikaciji na 260 °C že po 15 minutah kar 18,5 %, po eni uri pa že 30 % (Bourgois in Guyonnet, 1988).

Gostota termično modificiranega lesa se z modifikacijo zmanjša zaradi izgube mase (Boonstra in sod., 2007; Korkut in Guller, 2008). Gostota smreke se je tako pri modifikaciji med 200 in 260 °C zmanjšala za 15 %, pri bukvi pa le za 1 % (Esteves in Pereira, 2009).



Slika 6: Izguba mase lesa bora glede na čas trajanja in temperaturo modifikacije (Esteves in sod., 2008a)

Figure 6: Pinewood mass loss plotted against heat treatment duration and temperature (Esteves et al., 2008a)

Z zmanjšanjem gostote je povezana tudi sprememba termičnih lastnosti lesa. Termično modificiranim lesu po ThermoWood postopku se zmanjša toplotna prevodnost za okrog 20–25 % v primerjavi z nemodificiranim lesom (Mayes in Oksanen, 2003), zato je zaradi izboljšane izolativnosti bolj primeren za vrata, stenske obloge, okna in savne. Zaradi slabše toplotne prevodnosti je posebej primeren za sedežne površine v savnah (Syrjänen in Kangas, 2000). Pri klasičnem vročem lepljenju pa moramo zaradi počasnejšega prehoda toplotne skozi tak les podaljšati čas stiskanja lepljencev. Sprememba termičnih lastnosti je odvisna tudi od uporabljenega postopka termične modifikacije. Lesu, modificiranemu v olju, se termične lastnosti bistveno ne spremenijo, vendar pa se mu zaradi ostankov olja v lesu zmanjša odpornost proti odprtemu plamenu (Wang in Cooper, 2007).

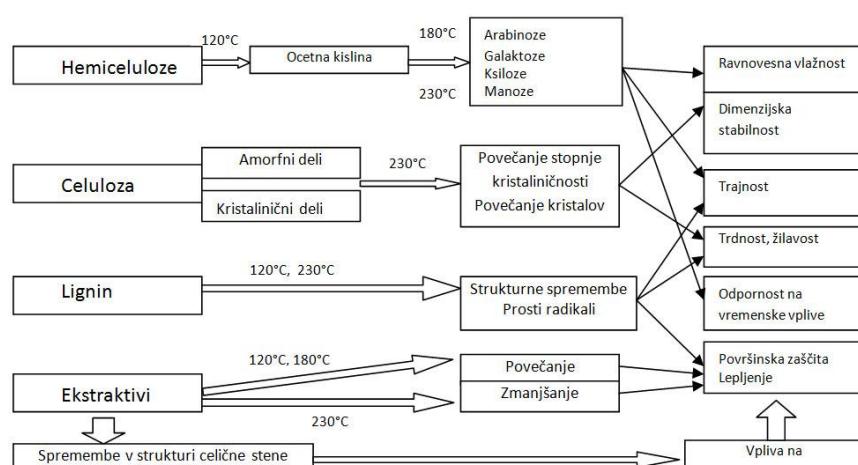
2.1.2.2 Kemične spremembe

Termična modifikacija spremeni kemično sestavo lesa z degradacijo sestavin celičnih sten in ekstraktivov. Jakost kemičnih sprememb je odvisna od vrste lesa, trajanja in temperature modifikacije, vendar je temperatura glavni dejavnik sprememb (Bourgois in sod., 1989; Windeisen in Wegener, 2008). Kemična sestava lesa se spreminja s termično modifikacijo glede na različno termično odpornost kemičnih sestavin (Esteves in sod., 2011).

Pri nižjih temperaturah (20–150 °C) se les samo suši z oddajanjem prostih ter vezanih voda. Pri temperaturah med 180 in 250 °C se v lesu dogajajo številne kemične spremembe, šele nad 250 °C pa se prične karbonizacija z nastankom CO₂ ter ostalih produktov pirolize (Esteves in Pereira, 2009).

Med postopkom modifikacije najprej razpadejo hemiceluloze z deacetilizacijo, ki ji sledi depolimerizacija tudi ostalih polisaharidov (slika 7), katero pospeši prej sproščena acetna kislina, ki služi sedaj kot katalizator depolimerizacije (Tjeerdsma in sod., 1998a; Nuopponen in sod., 2004). Vse to se pojavi že pri zelo majhni izgubi mase (0,4 %) (Esteves in sod., 2011). Takrat pride do nastanka formaldehyda, furfurala in ostalih aldehidov (Tjeerdsma in sod., 1998a). Vse hemiceluloze ne razpadejo enako hitro. Pri 3,5 %-ni izgubi mase se delež ksiloz zmanjša za okrog 21 %, medtem ko se delež manoz zmanjša le za okrog 5 % (Esteves in sod., 2011).

V postopku termične modifikacije so torej najbolj spremenjene hemiceluloze. Delež celuloze se pri modifikaciji lesa smreke skoraj ne spremeni (Bourgois in Guyonnet, 1988; Yildiz in sod., 2006, Esteves in sod., 2008b), medtem ko delež hemiceluloz upade z 21 % na samo 2 % pri 10 ur trajajoči termični obdelavi pri 200 °C (Yildiz in sod., 2006). Celuloza je manj spremenjena najverjetneje zaradi svoje bolj kristalinične strukture. Do degradacije celuloze smreke naj bi prišlo šele, ko les zaradi termične degradacije ostalih komponent lesa izgubi nad 6 % mase (Esteves in sod., 2011).



Slika 7: Reakcijski mehanizmi termične modifikacije lesa (Mayes in Oksanen, 2003)

Figure 7: Reaction mechanisms occurring in the thermal modification of wood (Mayes and Oksanen, 2003)

Celuloza je sestavljena iz kristaliničnih ter amorfnih delov celuloznih verig. Stopnja kristaliničnosti celuloze predstavlja delež kristaliničnih območij celuloznih verig proti celotni celulozni verigi. Pri termični modifikaciji lesa se stopnja kristaliničnosti poveča

zaradi razpada amorfnih delov celulozne verige. To se odraža tudi v zmanjšani ravnovesni vlažnosti lesa, saj vodne molekule teže dostopajo do prostih OH skupin v kristaliničnih delih verig (Wikberg in Maunu, 2004, povzeto po Esteves in Pereira, 2009; Boonstra in Tjeerdsma, 2006). Delno je sicer ravnovesna vlažnost termično modificiranega lesa zmanjšana tudi zaradi manjšega deleža hemiceluloz.

Delež lignina v lesu se z modifikacijo poveča tako pri iglavcih kot pri listavcih (Bourgois in Guyonnet, 1988; Zaman in sod., 2000; Esteves in sod., 2008b). Delež lignina bora, modificiranega pri 205 in 230 °C za štiri oziroma osem ur se je tako povečal med 24 in 38 % (Zaman in sod., 2000), podobno velja tudi za brezo ter ostale lesne vrste (Esteves in sod., 2008b). Do bolj značilnega razpada lignina naj bi sicer prišlo šele pri višjih temperaturah, vendar obstajajo pokazatelji- zaznani stranski produkti v ekstraktu, ki kažejo, da pride do razpada tudi pri nižjih temperaturah, vendar v precej manjšem deležu kot pri polisaharidih (Windeisen in sod., 2007; Esteves in sod., 2008b). Delno naj bi prišlo do degradacije lignina že pri stopnji termične modifikacije, ki povzroči razmeroma majhno izgubo mase lesa okrog 0,4 % (Esteves in sod., 2011). Vseeno pa lignin velja kot najbolj stabilna komponenta lesa pri termični modifikaciji nad 150 °C (Windeisen in Wegener, 2008).

Vendar je potrebno poudariti, da z obstoječimi metodami določanja lignina lahko pride do določenih reakcij polikondenzacije s komponentami modificiranega lesa, kar kot rezultat daje previsok delež ugotovljenega lignina (Tjeerdsma in Militz, 2005; Esteves in sod., 2008b; Windeisen in Wegener, 2008).

Zaradi nastanka ocetne kisline in mravljične kisline med 160–200 °C se zniža vrednost pH lesa. Koncentracija kisline narašča s temperaturo in trajanjem modifikacije (Sundqvist in sod., 2006). Spremenjena vrednost pH površine lesa zahteva uporabo prilagojenih lepil, vendar niso vsa lepila enako občutljiva na spremembo kislosti površine. Za urea-formaldehidna (UF) in melamin-formaldehidna (MF) lepila, ki utrujejo v kislem mediju (Pizzi, 1983; Pedieu in sod., 2008; Stefke in Dunky, 2006), povečana kislota modificiranega lesa ne predstavlja problema, medtem ko lahko kisla površina zaustavi reakcijo utrjevanja fenol-formaldehidnega (FF) lepila vrste resol, ki utrujuje v alkalnem mediju. Trdnost spoja UF lepil je lahko odvisna tudi od kislosti površine. Sama hitrost utrjevanja se povečuje s kislostjo površine. Med vrednostjo pH lepljencev in časom želiranja UF lepila pa obstaja linearна povezava (Pedieu in sod., 2008).

Zaradi manj OH skupin v modificiranem lesu, delno spremenjene strukture lesa in drugačne kemične sestave površine prihaja do drugačnih vezi in števila le-teh med lesom in lepilom. Z zmanjšanjem deleža hemiceluloz se zmanjša tudi število prostih reaktivnih OH skupin (Mayes in Oksanen, 2003). Manj reaktivnih skupin predstavlja manj mest za nastanek kemijske vezi med lepilom in lesom.

Termično modificiran les zato izkazuje manjšo kemično reaktivnost pri reakcijah z anhidridi karboksilnih kislin, piridinom ter fenol izocianati v dimetilformamidu. Manjša reaktivnost je posledica zmanjšanja števila prostih reaktivnih hidroksilnih skupin v hemicelulozah. Reaktivnost je zmanjšana od 30 do 50 % (Nguila Inari in sod., 2007). Reaktivnost naj bi se zmanjšala, ker se zmanjša delež hemiceluloz. Preostala celuloza pa je manj reaktivna zaradi večje kristaliničnosti (Nguila Inari in sod., 2007).

2.1.2.3 Sprememba omočitve površine

V procesu segrevanja pri termični modifikaciji lesa prihaja do podobnih procesov kot pri sušenju lesa ali furnirja pri povišani temperaturi. Sušenje povzroči prehod ekstraktivov na površino, kar lahko zmanjša omočitev, povzroči reorientacijo molekul na površini, kar dodatno zmanjša omočitev in število mest za kemično vezavo lepila ter zapre pore v celičnih stenah (Hse in Kuo, 1988, Christiansen, 1989a, 1989b). Posledica tega naj bi bila nižja absorpcija vode iz lepila v spoj, kar povzroči počasnejše utrjevanje fizikalno utrujočih lepil. Delno naj bi te lastnosti izboljšali z odstranitvijo vrhnjega sloja lesa, v katerem se nakopičijo ekstraktivi in kjer so procesi modifikacije najbolj intenzivni (Christiansen, 1989a, 1989b). Poleg razpada hemiceluloz med modifikacijo delno razpade tudi lignin, pri tem pa se sproščajo aldehydi in kisline, ki prav tako prehajajo na površino (Podgorski in sod., 2000).

Pri temperaturi obdelave lesa med 100 in 160 °C na površino migrirajo voski in maščobe, vendar naj bi pri obdelavi nad 180 °C izhlapeli, oziroma jih s FTIR ne zaznamo več. Na površino se prenesejo tudi smolne kisline, ki izhlapijo pri segrevanju nad 200 °C. Smola iz radialnih smolnih kanalov steče na površino med 100 in 180 °C, nad 200 °C pa se razgradi in izpari (Nuopponen in sod., 2003). Hakkou in sod., (2005) poročajo, da se izhajanje ekstraktivov iz lesa začne pri 160 °C in postane izrazito šele nad 200 °C, ko začne les izgubljati maso tudi zaradi razkroja drugih komponent.

Ekstraktivi v lesu so tanini, flavonoidi, lignini, stilbeni, maščobne kisline, smolne kisline, drugi terpenoidi, voski in sladkorji (Hse in Kuo, 1988). Koncentriranje ekstraktivov na površini lesa lahko zmanjšuje trdnost lepilnega spoja na več načinov:

- Veliki depoziti na površini povečujejo možnost onesnaženja nanesenega lepila in zmanjšujejo kohezijo utrjenega lepila (Hse in Kuo, 1988).
- Ekstraktivi lahko blokirajo reaktivna mesta na površini lesa in zmanjšujejo omočitev in adhezijo med lepilom in lesom (Hse in Kuo, 1988; Stefke in Dunky, 2006).
- Oksidacija ekstraktivov povečuje kislost lesa in pospešuje degradacijo lesa (Stefke in Dunky, 2006).

Nekatere raziskave kažejo, da ekstraktivi nimajo velikega vpliva na omočitev površine. Sprememba kota omočitve površine naj bi bila posledica plastifikacije lignina in reorganizacije lignoceluloznih molekul, ne pa odloženih ekstraktivov na površini, saj ti pri dovolj visoki temperaturi razpadajo in izparijo (Hakkou in sod., 2005; Esteves in sod., 2011). Iz razpadlih ekstraktivov nastanejo nove fenolne spojine. Nastale komponente so v koncentracijah, ki niso nevarne za zdravje (Esteves in sod., 2011). Termično modificiran les ima značilen močan vonj, ki pa se hitro zmanjša, ko je les v uporabi. Predvidoma je ta vonj povezan z nastalim furfuralom (Militz, 2002).

Vendar ostaja dejstvo, da ima termično modificiran les različnih lesnih vrst po modifikaciji slabšo omočljivost površine (Kocaefe in sod., 2008). Z modifikacijo nad 200 °C lesna površina postane hidrofobna, kar upočasni absorpcijo lepil in premaznih sredstev (Vernois, 2000). Po termični obdelavi lesa je tako kot omočitve znatno narasel iz 50 ° na kar 90 ° na modificiranem lesu, kar so povezali z zmanjšanjem hidrofilnosti (Follrich in sod., 2006). Vendar se kot omočitve ni spremenjal linearno s stopnjo modifikacije. Pri modifikaciji pod

120 °C se kot omočitve ni spremenil, nato pa je z višanjem temperature obdelave do 160 °C skokovito narastel na 90 °. Pri višjih temperaturah se bistveno ni spremenil in ostal na okrog 90 ° (Hakkou in sod., 2005). Pri boru je kot omočitve narastel iz 40 ° na 80 °, ki ga je dosegel pri 2,5 %-ni izgubi mase, nato padel in dosegel 60 ° pri 7 %-ni izgubi mase. Pri evkaliptusu je narastel kot na 75–80 ° pri 8 %-ni izgubi mase in nato ostal približno konstanten do 13 %-ne izgube mase (Esteves in sod., 2008c). Sprememba omočitve je tako bila v veliki meri odvisna tudi od lesne vrste.

Omočitev površine termično modificiranega lesa je odvisna tudi od vrste uporabljenih tekočine, s katero merimo kontaktni kot. Izocianatno (pMDI) lepilo je imelo nižje kontaktne kote, ki so se hitreje ustalili kot pri fenol-formaldehidnem (FF) lepilu. Nižji koti pMDI naj bi bili pričakovani, saj gre za organsko snov, medtem ko je FF vodna alkalna raztopina. pMDI ima tudi večji padec od začetnega do ravnovesnega kota omočitve kar nakazuje boljše razlivanje in penetracijo pri podobni viskoznosti (Shi in Gardner, 2001).

2.1.2.4 Anatomske spremembe

S stopnjo termične modifikacije lesa stopnja kristaliničnosti celuloznih molekul raste, saj je na obdelavo pri višjih temperaturah bolj občutljiv amorfni del celuloznih molekul, zato najprej razpadejo amorfni deli in hemiceluloze (Hakkou in sod., 2005). Povišano stopnjo kristalizacije lahko razložimo tudi s preuređitvijo celuloznih molekul v amorfnih kvazi kristaliničnih območijih ali celo z višjo stopnjo kristaliničnosti v hemicelulozah (Akgul in sod., 2007). Posledica cepitve dolgih molekul celuloze je tudi zmanjšanje elastičnosti in povečanje krhkosti lesa (Poncsák in sod., 2007). Prav tako naj bi prišlo do degradacije OH skupin najprej v amorfnih delih celuloze, nato v delno kristaliničnih in na koncu še v kristaliničnih delih celuloznih verig (Mitsui in sod., 2008). Podobne spremembe kristaliničnosti dosežemo tako pri listavcih kot pri iglavcih, vendar naj bi bile spremembe pri iglavcih večje (Yildiz in Gümüskaya, 2007). Rezultati kažejo, da je povišanje stopnje kristaliničnosti posledica tako temperature kot časa modifikacije (Akgul in sod., 2007; Yildiz in Gümüskaya, 2007). Prav tako se z modifikacijo spremeni razmerje med monoklinsko in triklinsko strukturo celuloze, vendar še vedno prevladuje monoklinska struktura (Yildiz in Gümüskaya, 2007).

Večja stopnja kristalinične strukture pa je lahko tudi razlog za manjšo ravnovesno vlažnost, saj se voda ne more vrvati v kristalinična področja (Meshitsuka in Isogai, 1996 povzeto po Yildiz in Gümüskaya, 2007). Iglavci z ozkimi branikami in/ali hitrim prehodom med ranim in kasnim lesom so nagnjeni k nastanku tangencialnih razpok v kasnem lesu. Radialne razpoke se pojavijo pri manj permeabilnih vrstah zaradi velikih napetosti med postopkom termične modifikacije. Te poškodbe vplivajo na trdnost lepilnih spojev. Manjše poškodbe se lahko pojavijo tudi v parenhimskih celicah v trakovih in epitelnih celicah okrog smolnih kanalov (Boonstra in sod., 2006).

Med termično modifikacijo smreke pri 150 °C lahko nastanejo razpoke med S1 in S2 steno v vogalih celic (Fengel in Wegener, 1989). Podobno velja tudi za les bukve in breze (Fillo in Peres, 1970, povzeto po Esteves in Pereira, 2009). Hietala in sod. (2002) so ugotovili, da se dimenzije lesnih por povečajo s termično modifikacijo, predvidoma zaradi delne odstranitve komponent celičnih sten. Termična modifikacija lesa orjaškega kleka (*Thuja plicata*) povzroči degradacijo sten traheid in trakovnega tkiva, ki se napihnejo ter deaspiracijo pikenj, katerim se povečajo odprtine. Kljub temu kemične spremembe

prevladajo nad temi anatomskimi spremembami, ki bi sicer pomenile poslabšanje lastnosti lesa s povečanjem odprtin v lesu (Awoyemi in Jones, 2011).

2.1.2.5 Barvne spremembe

Barva je pomembna lastnost lesa za končnega uporabnika in v nekaterih primerih odločilnega pomena za izbiro določene vrste lesa (Esteves in Pereira, 2009). Do spremembe barve termično modificiranega lesa (slika 8) naj bi prišlo zaradi razpada določenih komponent in nastanka novih. Spremeni pa se tudi morfologija površine, saj se zmanjša hrapavost površine (Gündüz in sod., 2008), kar lahko vpliva tudi na videz površine.

Večina barvnih študij določa barvo s pomočjo CIELAB metode, ki barvo opredeli s položajem na triosnem sistemu z osmi:

- L: svetlost, ki variira od 0 % (črna) do 100 % (bela),
- a: od zelene do rdeče ter
- b: od modre do rumene.

Termična modifikacija lesa najbolj vpliva na svetlost L, za katero so ugotovili, da se zmanjšuje z modifikacijo. Z višanjem temperature in časa modifikacije je površina lesa postajala temnejša (Militz, 2002; Bekhta in Niemz, 2003). Do hitrejše potemnitve je prišlo v atmosferah z več kisika. Spremembu svetlosti površine bora in evkaliptusa je bila v korelaciji z spremembami deleža glukoze, hemiceluloz, lignina in izgubo mase. Največji padec svetlosti je bil tako opazen pri 12-ih urah modifikacije pri 200 °C in je znašal kar 52,9 % (Esteves in sod., 2008c).



Slika 8: Spremembra barve površine borovine z naraščajočo stopnjo termične modifikacije (Mayes in Oksanen, 2003)

Figure 8: The colour change of heat-treated pine with an increasing degree of thermal modification (Mayes and Oksanen, 2003)

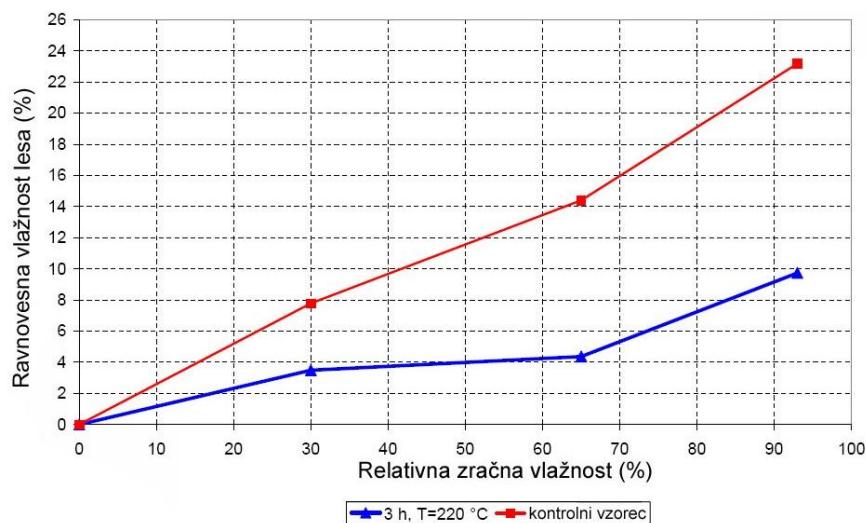
Spremembra barve lesa s termično modifikacijo je prednost, ker iz osnovne surovine dobimo z uporabo različnih temperatur modifikacije več barvnih odtenkov lesa. Temnejši termično modificirani domač les pa je lahko tudi nadomestilo za uporabo temnejših tropskih lesov (Sundqvist in sod., 2006).

Barva lesa lahko služi tudi za osnovno določanje jakosti termične modifikacije (Bourgois in sod., 1991; Bekhta in Niemz, 2003), vendar se tu pojavi problem, ker sprememba barve ni nujno enaka po celotnem preseku (Johansson in Moren, 2006). Pri večjih presekih modificiranih elementov in krajsih časih modifikacije je srednji del elementov zaradi slabega prehoda toplotne skozi les manj časa izpostavljen visoki temperaturi kot zunanjji del.

2.1.2.6 Ravnovesna vlažnost

Termično modificiran les ima precej nižjo ravnovesno vlažnost kot nemodificiran les (slika 9). Do tega naj bi prišlo zaradi zmanjšanja števila prostih hidroksilnih skupin v celičnih stenah med modifikacijo. Visoke temperature povečajo mobilnost molekulskeh verig v celični steni, kar lahko povzroči strukturne spremembe (Fahlén in Salmén, 2003; Hakkou in sod., 2005). Voda v celični steni deluje kot mehčalec in zagotavlja še dodatno fleksibilnost celičnih sten. S tem omogoča prestrukturiranje verig v steni in nastanek določenih vodikovih vezi (Matsuda in sod., 1994). Prihaja tudi do zmanjšanja prostih polarnih mest, ki so bila prej na voljo za vezavo vode (Crawshaw in Cameron, 2000).

Higroskopnost lesa pada z izgubo mase pri termični modifikaciji lesa (Borrega in Kärenlampi, 2010). Za spremembo ravnovesne vlažnosti naj bi bila potrebna modifikacija pri vsaj 100 °C, vendar sta pri tem pomembna tudi čas izpostavitve (Kollmann in Schneider, 1963) ter lesna vrsta. Efekt zmanjšanja higroskopnosti je posledica kemijskih sprememb, ki prevladajo nad anatomske spremembami, saj bi zaradi povečane permeabilnosti zaradi odprtja pikenj ter razpok pričakovali večji navzem vode (Awoyemi in Jones, 2011).



Slika 9: Ravnovesna vlažnost kontrolnega in termično modificiranega lesa po ThermoWood postopku pri 220 °C (Metsä-Kortelainen, 2006)

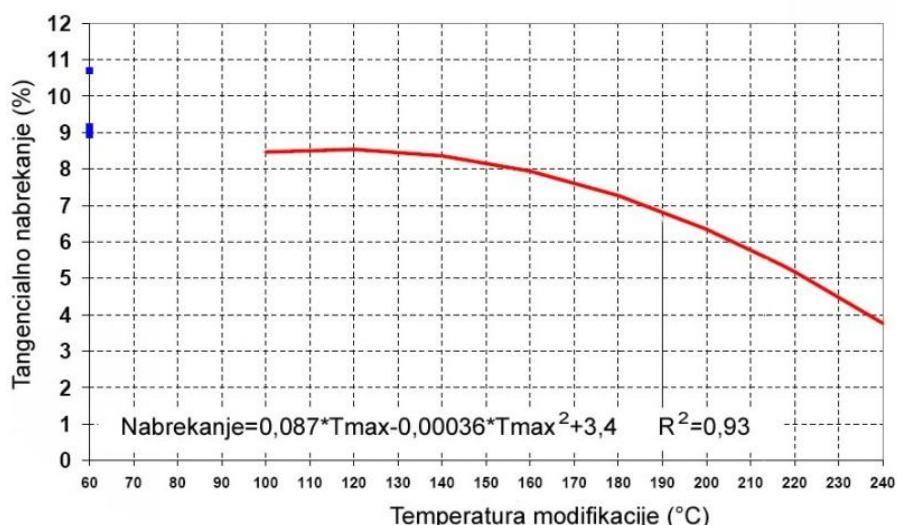
Figure 9: Equilibrium moisture content of control samples and of samples heat-treated wood using the ThermoWood treatment process at 220 °C (Metsä-Kortelainen, 2006)

Po drugi strani pa lahko nizka ravnovesna vlažnost modificiranega lesa predstavlja problem pri utrjevanju lepila, saj je zaradi slabše absorpcije vode v les utrjevanje počasnejše, spoji pa manj kakovostni. Ena od možnih rešitev je uporaba lepil z manjšim

deležem vode (Adhesive bonding of Plato wood, 2006). Lahko se pojavijo tudi problemi pri lepljenju z lepili, ki za reakcijo utrjevanja potrebujejo vodo. Enokomponentna poliuretanska lepila pri nizkih vlažnostih lesa dajejo spoje z nižjo trdnostjo in manjšim deležem loma po lesu (Beaud in sod., 2006). To lahko izboljšamo z navlaževanjem površine lepljencev pred lepljenjem.

2.1.2.7 Dimenzijska stabilnost

Prva poročila o izboljšanju dimenzijske stabilnosti lesa zaradi termične modifikacije (slika 10) je objavil že Burmester 1973, ki je s postopkom modifikacije dosegel zmanjšanje deformacij zaradi nabrekanja za kar 75 % pri hrastu ter 52 % pri smreki. Ena novejših študij pa poroča o 22 %-nem zmanjšanju nabrekanja za bukev ter kar 40 %-nem zmanjšanju nabrekanja za bor pri ThermoWood modifikaciji (Tjeerdsma in sod., 1998b). Povečanje dimenzijske stabilnosti je predvsem zaradi zmanjšane higroskopnosti lesa (Esteves in Pereira, 2009) ter zaradi novonastalih vezi in večjega zamreženja molekul (Tjeerdsma in sod., 1998a). Izboljšanje dimenzijske stabilnosti je odvisno od lesne vrste (Militz, 2002) in postopka modifikacije (Sailer in sod., 2000).



Slika 10: Sprememba tangencialnega nabrekanja bora modificiranega pri različnih temperaturah po ThermoWood postopku (Metsa-Kortelainen, 2006)

Figure 10: Change in the tangential swelling of pine treated by the ThermoWood treatment process as a function of different heat treatment temperatures (Metsa-Kortelainen, 2006)

Zaradi manjšega delovanja lesa so manj obremenjeni tudi lepilni spoji ter površinski premazi lesa (Yildiz in sod., 2006).

2.1.2.8 Trajnost in odpornost termično modificiranega lesa

Termična modifikacija lesu izboljša odpornost proti glivam (Mazela in sod., 2003; Troya in Navarrete, 1994; Tjeerdsma in sod., 2000). Dirol in Guyonnet (1993) sta tako poročala, da s termično modifikacijo med 200 in 260 °C spremeniemo neodporne vrste lesa kot so

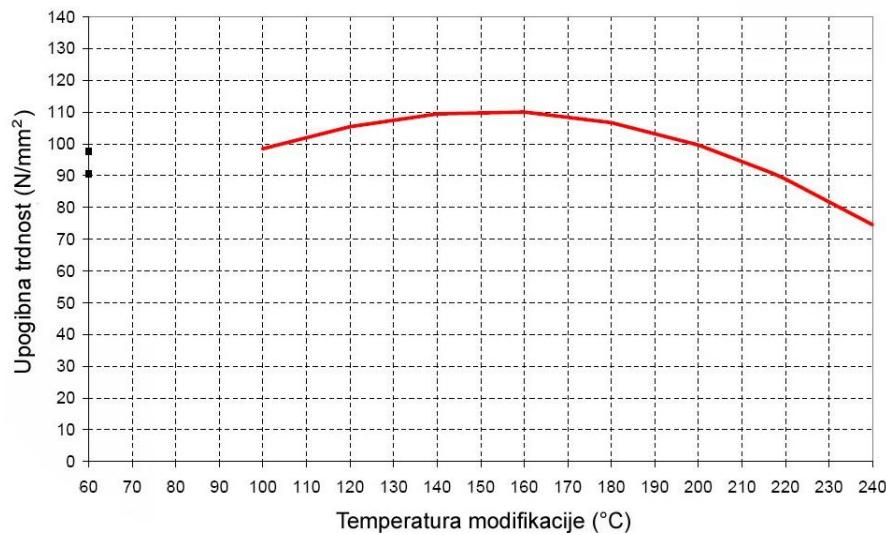
smreka, jelka in topol v bolj odporne proti glivam bele in rjave trohnobe. Izguba mase po izpostavitvi različnim glivam je namreč iz 40 % pri nemodificiranem lesu padla pod 1 % pri preskušancih iz modificiranega lesa. Termična modifikacija lesa lahko poveča trajnost lesa iz ne trajne do zmerno trajne vrste (Kamden in sod., 2002). Rezultati testiranja trajnosti lesa so odvisni tudi od vrste uporabljene lesne gobe. Trajnost lesa v stiku z zemljo se bistveno ne poveča (Kamden in sod., 2002).

Obstaja dobra korelacija med odpornostjo proti razkroju z glivami ter izgubo mase, ki je povezana z razpadom hemiceluloz (Hakkou in sod., 2006). Termična modifikacija, ki naj bi izboljšala odpornost lesa, mora biti take stopnje, da bi doseglila vsaj 3 %-no izgubo mase lesa (Esteves in sod., 2011), vendar se ob tem že zmanjšajo mehanske lastnosti lesa.

Povečanje trajnosti termično modificiranega lesa se razлага s štirimi hipotezami: zmanjšano hidrofilnostjo, nastankom toksičnih komponent med segrevanjem, kemično modifikacijo lesnih polimerov ter degradacijo hemiceluloz. Najbolj verjetna razloga so kemične modifikacije ter razpad hemiceluloz, manj pa nastanek toksičnih snovi ozziroma hidrofobnosti (Hakkou in sod., 2006). Ekstrakcija termično modificirane smreke v vodi in etanolu pokaže, da pri termični modifikaciji ne prihaja do nastanka toksičnih snovi. Prav tako nastali stranski produkti niso zdravju škodljivi, kar potrdjuje domnevo, da je termično modificiran les neškodljiv naraven material. Istočasno pa tudi ne nastajajo toksične snovi za bakterije ali glive, kar nakazuje, da je izboljšana odpornost bolj posledica zmanjšane ravnovesne vlažnosti kot pa toksičnosti lesa (Esteves in sod., 2011).

2.1.2.9 Mehanske lastnosti

Les s termično obdelavo pridobi na odpornosti proti glivam, izboljša pa se mu tudi dimenzijska stabilnost, vendar se mu istočasno poslabšajo določene mehanske lastnosti. Masiven les že po 30 min segrevanja pri 200 °C izgubi približno 10 % porušitvene trdnosti in približno 1 % mase. Proses izgube mehanskih lastnosti je počasnejši pri zmanjšani prisotnosti kisika (Kubojima in sod., 2000; Yildiz in sod., 2006) in hitrejši pri povišani temperaturi (slika 11), višji relativni zračni vlažnosti ter višji vlažnosti lesa (Christiansen, 1989b; Yildiz in sod., 2006). Termična obdelava rdečemu boru (*Pinus sylvestris* L.) zmanjša tlačno trdnost, upogibno trdnost, modul elastičnosti, udarno žilavost in natezno trdnost pravokotno na vlakna ter trdoto (Korkut in sod., 2008). Dve mehanski lastnosti, ki se najbolj zmanjšata, sta upogibna trdnost ter udarna žilavost. Modul elastičnosti pa naj bi pri milih modifikacijah narastel in nato padal z večjimi izgubami mase (Esteves in sod., 2008; Kubojima in sod., 2000). Delo potrebno za lom preskušanca se je zmanjševalo s trajanjem modifikacije lesa (Kubojima in sod., 2000).



Slika 11: Vpliv temperature termične modifikacije po ThermoWood postopku na upogibno trdnost borovine (Metsa-Kortelainen, 2006)

Figure 11: The effect of heat treatment temperature on the bending strength of pine wood treated by the ThermoWood treatment process (Metsa-Kortelainen, 2006)

Termično modificiran les je tudi bolj krhek (Kubojima in sod., 2000), zato prihaja do krhkih lomov. Phuong in sodelavci (2007) so proučevali vpliv termične modifikacije na krhkost lesa *Styrax tonkinensis* in ugotovili, da k povečanju krhkosti najbolj prispeva degradacija amorfnih polisaharidov med termično modifikacijo. Poleg degradacije hemiceluloz pa na krhkost vpliva tudi spremenjena stopnja kristaliničnosti (Boonstra in sod., 2007; Awoyemi in Jones, 2011).

Nižja ravnovesna vlažnost ima pozitivni vpliv na trdnost lesa, saj ima les z nižjo vlažnostjo večjo trdnost (Borrega in Kärenlampi, 2008). Trdnost modificiranega lesa v konstantni klimi je lahko pri izgubi mase 2–3 % celo večja kot trdnost nemodificiranega lesa. Razlog je v manjši ravnovesni vlažnosti termično modificiranega lesa (Borrega in Kärenlampi, 2008), vendar je ta pozitiven vpliv nižje ravnovesne vlažnosti lesa na trdnost lahko zmanjšan oz. izničen zaradi zmanjšane trdnosti termično modificiranega lesa kot posledice degradacije hemiceluloz med modifikacijo.

Trdnost lepilnih spojev termično modificiranega lesa je zato nižja tudi zaradi nižje trdnosti samega lesa, medtem ko se delež loma po lesu poveča (Christiansen 1989b; Militz, 2002). Termično modificiran les zaradi nižje trdnosti in večje krhkosti lepimo pri nižjih tlakih (Jämsä in Viitaniemi, 2001). Termična modifikacija torej pozitivno vpliva na dimenzijsko stabilnost, toda poslabša mehanske lastnosti. Raziskave kažejo, da je mogoče z ustreznim izbirom postopka modifikacije pri temperaturah nižjih od 230 °C zmanjšati delovanje lesa ter ravnovesno vlažnost brez velike izgube elastičnega modula (Garcia in sod., DOI 10.1007/s00226-010-0387-6).

2.1.2.10 Lepljenje termično modificiranega lesa

Najprej so termično modificiran les uporabljali le za obloge objektov, ograje, obloge mostov, notranje obloge savn in za enostavne elemente, spojene z vijačenjem in žebeljanjem. Z zahtevnejšo uporabo za okna, vrata, notranje in vrtno pohištvo pa se je pojavila potreba po lepljenju elementov (Kariž in Šernek, 2008). Lepljenje modificiranega lesa je lahko težavno zaradi povečanega deleža ekstraktivnih snovi in produktov modifikacije na površini lesa, delno spremenjene kemične sestave lesa, nižje ravnovesne vlažnosti lesa, znižane vrednosti pH lesa ter manjšega števila reaktivnih skupin v lesu.

Prve raziskave so pokazale, da se modificiran les kvalitetno lepi z večino industrijskih lepil kot so polivinilacetatna (PVAc), poliuretanska (PU), izocianatna (pMDI) in resorcinol-formaldehidna (RF) lepila, le da je potrebno pri nekaterih prilagoditi postopek lepljenja in/ali modificirati lepilo (Militz, 2002). S termično modifikacijo se spremenijo določene lastnosti lesa, ki lahko vplivajo na utrjevanje lepil in kakovost lepilnih spojev. To so predvsem izguba mase, mehanske lastnosti, ravnovesna vlažnost, vrednost pH, omočitev površine, kristaliničnost, morfologija površine, topotna prevodnost, migracija snovi, reaktivnost in razpoke.

Lepilni spoj si lahko predstavljamo kot verigo, sestavljeni iz več členov, trdnost spoja pa je enaka trdnosti najšibkejšega med njimi. Tako spoj razdelimo na področja lepljencev oz. lesa, sloja lesa tik pod površino, stika lesa in lepila, mejnega sloja lepilnega filma in področje samega lepila (Marra, 1992). Vsako področje oz. člen s svojimi lastnostmi vpliva na trdnost lepilnega spoja.

V procesu lepljenja mora lepilo skozi pet faz (Marra, 1992), katere so:

- tok lepila v ravnini lepilnega sloja, ki je posledica delovanja tlaka in neravnosti lepljencev,
- prenos lepila na nasprotno lepilno ploskev,
- penetracija lepila v pore in druge odprtine v površini lesa,
- omočitev površine lesa in
- utrditev lepila.

Lastnosti lepljencev lahko vplivajo predvsem na zadnje tri faze lepljenja: penetracijo, omočitev in utrjevanje lepila. Omočitev je odvisna od molekularne narave lepila, mobilnosti molekul lepila, lesne vrste, kvalitete površine lepljenca, hrapavosti površine, starosti površine, anatomske smeri lesa, poroznosti, vlažnosti, higroskopnosti, kemijske zgradbe in vrednosti pH lesa, tlaka med stiskanjem, časa do utrjevanja lepila (Marra, 1992; Follrich in sod., 2006).

Spremljanje utrjevanja lepila z metodo "Differential Scanning Calorimetry" (DSC) pokaže, da prisotnost lesa vpliva na utrjevanje fenol-formaldehidnega taninskega lepila z znižanjem aktivacijske energije, maksimalne temperature eksotermične krivulje ter entalpije procesa utrjevanja, kar potrjuje, da les s svojimi sestavinami vpliva na kemične reakcije pri utrjevanju lepil (Vázquez in sod., 2006). Stefke in Dunky (2006) sta pri poskusih z ekstraktivi iz hladne ekstrakcije lesa ugotovila, da imajo tako izolirani ekstraktivi lesa malo oz. nobenega vpliva na utrjevanje UF in MUF lepil.

Vpliv termične modifikacije lesa na trdnost spojev je odvisen od vrste lesa in lepila (Šernek in sod., 2008). Modificiran les se lahko lepi z večino industrijskih lepil, le da je potrebno pri nekaterih spremeniti postopek lepljenja ali sestavo lepila, da bi dosegli zadovoljive rezultate. Težavno je lahko predvsem lepljenje z lepili na vodni osnovi, pri katerih običajno prevladujejo hidrofilne lastnosti. Pri hidrofobnih tipih lepil pa naj bi se lepljenje po termični modifikaciji lesa celo izboljšalo, saj je modificiran les bolj hidrofoben in ga zato hidrofobna lepila ustrezno omočijo (Follrich in sod., 2006).

Termično modificiran les lahko kvalitetno zlepimo s PVAc lepili, vendar moramo zmanjšati delež vode v lepilu (Militz, 2002; Mayes in Oksanen, 2003) ali pa podaljšati čas stiskanja (Jämsä in Viitaniemi, 2001), saj je higroskopnost modificiranega lesa zmanjšana, zaradi česar slabše in počasneje sprejema vodo iz lepilnega spoja. Kvalitetne spoje so dosegli tudi z lepljenjem z MUF in RF lepili pri običajnih pogojih lepljenja (Mayes in Oksanen, 2003). Trdnost suhih spojev lepljenih z MUF lepili je sicer padala s stopnjo modifikacije, vendar je to povezano z izgubo trdnosti lesa, saj je lom potekal vedno po lesu (Šernek in sod., 2008). Šernek in sodelavci (2007) poročajo, da se trdnost suhih lepilnih spojev, lepljenih z UF in FF lepilom ni bistveno razlikovala glede na temperaturo termične obdelave, kljub različni izgubi mase lesa. Namakanje preskušancev v vodi pa je pokazalo 40–50 % nižjo trdnost spojev iz modificiranega lesa. Še večja razlika je bila pri testiranju preskušancev, kuhanih v vreli vodi. Kljub temu je bila trdnost FF spojev še vedno zadovoljiva. Podobni rezultati so bili dosegjeni pri lepljenju z MUF lepilom. Nemodificirani preskušanci so imeli povprečno trdnost spojev $6,8 \text{ N/mm}^2$ in delež loma po lesu 100 %, termično modificirani pa samo $4,1 \text{ N/mm}^2$, lom pa je vedno potekal po ranem lesu. Lepljenje s fenol-resorcinol-formaldehidnim (FRF) lepilom je dalo slabše rezultate kot z MUF lepili. Možen vzrok bi lahko bil nižja vrednost pH površine termično modificiranega lesa, ki slabo vpliva na utrjevanje FRF lepila, ki običajno utrjujejo v alkalnem pH in pa slabša omočitev zaradi manj polarne in manj hidrofilne površine termično modificiranega lesa (Šernek in sod., 2008).

Lepljenje termično modificiranega lesa s PU in FRF lepili je dajalo 30–50 % nižjo trdnost kot lepljenje nemodificiranega lesa. Nižja trdnost spoja je lahko posledica nižje trdnosti lesa samega, saj je večina lomov potekala po lesu. Vzrok za slabše rezultate modificiranega lesa naj bi bila tudi nižja gostota in polarne skupine na površini lesa (Poncsák in sod., 2007). Pri lepljenju bora, trepetlike ter tulipanovca s FRF ter PU lepilom so boljša trdnost dosegli pri nemodificiranem lesu. To razlagajo z manjšo gostoto modificiranega lesa ter nastankom polarnih kemičnih skupin na površini (Poncsák in sod., 2007). Delaminacija PU spoja pri tulipanovcu in trepetliki je bila celo manjša pri termično modificiranih preskušancih, medtem ko je pri ostalih naraščala s stopnjo termične modifikacije lesa (Poncsák in sod., 2007). PU lepila za utrjevanje potrebujejo vodo, na kar moramo biti pozorni, saj je zaradi nižje ravnovesne vlažnosti termično modificiranega lesa v njem manj vode (Mayes in Oksanen, 2003). Prav tako je od vode v lesu odvisno utrjevanje pMDI lepil. Izocianat v lepilu močno reagira z vodo ali pa se veže na les z reakcijo z OH skupinami lesa in tvori direktne kovalentne vezi med lesom in lepilom. Utrjevanje teh lepil je zato zelo odvisno od vlažnosti lesa (He in Yan, 2005, 2007).

Pri preskušanju reaktivnosti termično modificiranega lesa s fenil izocianati je opazna manjša reaktivnost lesa. FTIR spekter nakazuje predvsem povezave med lesno holocelulozo ter fenil izocianati, medtem kot je povezav z ligninom precej manj. Lesne

holoceluloze je v termično modificiranem lesu manj zaradi degradacije med modifikacijo (Ngui Inari in sod., 2007). Izocianatne skupine so sestavni del PU lepil, torej je to lahko eden od vzrokov manj kvalitetnega lepljenja s PU lepili.

Pri testiranju lepilnih spojev iz termično modificiranega lesa se zmanjšana trdnost lesa odraža v povečanem deležu loma po lesu in zmanjšani trdnosti spojev (Militz, 2002; Christiansen, 1989b). Zmanjšana adhezija lepila na les se kaže v manjšem deležu loma po lesu, nižji trdnosti spoja ter v padanju loma po lesu z nižanjem trdnosti spojev (Christiansen, 1989b).

Pinelli in sodelavci (2002, povzeto po Esteves in Pereira, 2009) so pri lepljenju lesa modificiranega med 120 in 180 °C s FRF, modificiranim PVAc ter UF lepilom dosegli nižje trdnosti spojev. Ker pa je lom potekal po lesu, je bila nižja trdnost pravzaprav posledica nižje trdnosti lesa. Lepilni spoji preskušancev, ki so bili zlepljeni s PVAc lepilom, so pri preskušanju v skladu s standardom EN 391 izkazovali velike deleže delaminacije, kar je proučevano PVAc lepilo kategoriziralo kot neustrezno (Bengtsson in sod., 2003).

2.2 SPREMLJANJE UTRJEVANJA LEPIL

Lepljenje je zelo pogosta operacija v lesarstvu in čas lepljenja predstavlja velik del izdelavnega časa izdelka. Zato je z ekonomskega vidika zelo pomembno spremljati utrjevanje lepila in optimizirati čase lepljenja tako, da dosežemo želeno trdnost spoja pri čim krajsuem možnem času stiskanja. Krajsi časi stiskanja prinašajo krajsje izdelavne čase in manjšo porabo energije pri vročem lepljenju ter posledično večji prihranek oziroma konkurenčnost na vse bolj zahtevnem trgu. Obstaja več različnih tehnik spremljanja utrjevanja lepil, ki zaznavajo različne lastnosti lepil, od fizikalnih do kemijskih lastnosti. Za celosten pregled dogajanja v procesu utrjevanja je potrebno uporabiti take metode, ki spremljajo tako kemijski kot tudi fizikalni del utrjevanja lepila (Ballerini, 1994).

Metode, ki odražajo predvsem kemijski del utrjevanja lepil, so (Jošt, 2009):

- Diferenčna dinamična kalorimetrija (Differential Scanning Calorimetry DSC).
- Nihajna spektroskopija (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FT-IR).
- Nuklearna magnetna resonanca (Nuclear Magnetic Resonance NMR).

Metode, ki odražajo fizikalni del utrjevanja lepil, so (Jošt, 2009):

- 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 (Automated Bonding Evaluation System ABES).
- Spremljanje dinamike graditve razslojne trdnosti ivernih in vlaknenih plošč (Integrated Pressing And Testing System IPATES).

2.2.1 Spremljanje utrjevanja lepil z merjenjem sprememb reoloških lastnosti lepila

Spremljanje utrjevanja lepil z merjenjem sprememb reoloških lastnosti bi lahko uvrstili med tehnike, ki spremljajo predvsem fizikalni del utrjevanja. Podobna je metodama DMA ter TBA, saj gre v osnovi za dinamično obremenjevanje vzorca lepila ter merjenje njegovega odziva (deformacija, sile) (Kariž in Šernek, 2009).

2.2.1.1 Osnove reologije

Reologija je interdisciplinarna veda o tokovnem obnašanju in deformaciji materiala, ki združuje znanja mnogih znanstvenih disciplin: biologije, kemije, genetskega in kemijskega inženirstva, medicine in fizike (Zupančič Valant, 2007). Beseda reologija izhaja iz grške besede "rheos", ki pomeni reko, teči, tok (Mezger, 2006). Pojem reologija je vpeljal prof. Bingham leta 1920 in pomeni proučevanje deformacije in toka snovi. Definicija reologije je podana kot proučevanje obnašanja snovi pod vplivom strižne sile v območju delovanja Newtonovega in Hookovega zakona, pri čemer gre lahko za tekoče, poltrdne ali trdne snovi (Zupančič Valant, 2007). Odzivi materiala so lahko različni: nepovraten viskoelastičen tok, povratna elastična deformacija ali kombinacija obeh.

Viskoznost in elastičnost sta osnovni lastnosti materialov kot odziv na delovanje strižnih, nateznih ali tlačnih sil.

Idealno trdno telo lahko ponazorimo z odzivom v zmeti: pod vplivom sil se deformira elastično, energija se akumulira in omogoča povrnitev oblike v začetno stanje po prenehanju delovanja sile. Strižna napetost je pri tem premosorazmerna deformaciji (Hookov zakon).

$$\tau = G \cdot \gamma \quad G \dots \text{strižni modul} \quad \dots (1)$$

Idealno tekočino lahko ponazorimo z odzivom dušilke: deformira se ireverzibilno, energija se porabi v obliku topote in oblika se ne povrne v začetno stanje po prenehanju delovanja sile. Strižna napetost je premosorazmerna hitrosti deformacije (Newtonov zakon).

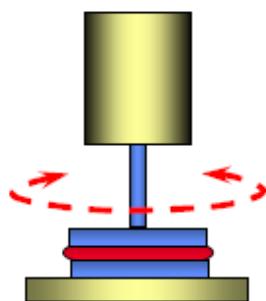
$$\tau = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \eta \dots \text{viskoznost} \quad \dots (2)$$

Večina realnih tekočin izkazuje tako viskozne kot elastične lastnosti, odvisno od strižnih pogojev in časa delovanja striga. Take realne tekočine, ki lahko del vstopajoče energije shranijo in del deformacije po prenehanju delovanja sile povrnejo, imenujemo viskoelastične tekočine. Mednje spadajo tudi lepila. Vendar pride pri lepilih do spremembe teh lastnosti z utrjevanjem. Pri neutrjenem, tekočem lepilu prevladujejo viskozne lastnosti tekočine, z utrjevanjem pa pridobi elastične lastnosti trdne snovi.

2.2.1.2 Načini obremenjevanja vzorca

V osnovi sta mogoča dva načina obremenjevanja vzorca pri proučevanju reoloških lastnosti: rotacija in oscilacija. Rotacija se običajno uporablja za raziskovanje bolj kompleksnega obnašanja (pseudoplastičnost, dilatanca) tekočin, disperzij in gelov (Franco in sod., 2005; Izidoro in sod., 2008; Falcone in sod., 2008). Ta metoda je podobna merjenju viskoznosti z rotacijskimi viskozimetri.

Oscilatorni testi (slika 12) se uporabljajo pri raziskavah vseh vrst viskoelastičnih materialov, polimernih raztopin, mešanic, gelov, elastomerov in celo nekaterih trdnih snovi. Pri oscilaciji lahko spremojamo deformacijo (amplitudo) in frekvenco obremenitve (Mezger, 2006). Ta način obremenitve je podoben bolj razširjeni dinamični mehanski analizi (DMA) "Dynamic Mechanical Analysis" in je uporaben tudi za spremeljanje utrjevanja polimerov, saj s primerno izbrano amplitudo ne porušimo vezi, nastalih med utrjevanjem in lahko nedestruktivno spremojamo celoten proces utrjevanja.

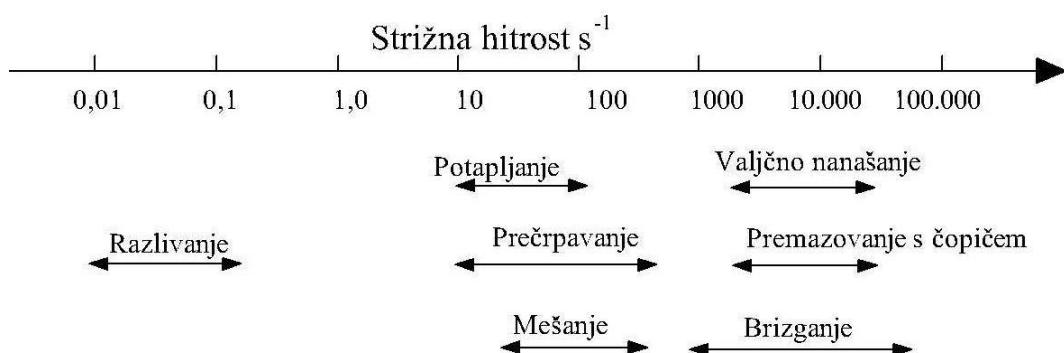


Slika 12: Oscilatorni test z vzporednima ploščama (Baiardo, 2008)

Figure 12: Oscillation test with parallel plates (Baiardo, 2008a)

Različni pogoji izvajanja meritev oz. obremenitve vplivajo na rezultate, saj lahko npr. prevelika amplituda poruši vezi v materialu in spremeni lastnosti, prevelika frekvence pa zakrije viskoznost materiala. Velikost teh dveh parametrov je odvisna od materiala, ki ga testiramo in od namena uporabe. Zagotoviti je potrebno, da je amplituda v območju linearne viskoelastične deformacije materiala, sicer dobimo popačene rezultate (Thermal solutions, 1999).

Polimerni materiali kot so lepila in premazi so pri prečrpavanju, nanašanju s čopiči in valji ali pri brizganju izpostavljeni različnim strižnim hitrostim (slika 13). Proučevanje reoloških lastnosti takih polimerov je zato smiselno pri pogojih, ki so značilni za te procese. Pri procesu lepljenja je hitrost kapljanja lepila, razlivanja po površini lepljenca in penetracije lepila v les pod 1 s^{-1} (Zheng, 2002), zato je strižna hitrost obremenjevanja, ki se najpogosteje uporablja pri meritvah utrjevanja lepil, okrog 1 s^{-1} (Whittingstall, 1997).



Slika 13: Strižne hitrosti pri uporabi oziroma nanašanju barv (Braun, Rosen, 1999; Steffe, 1996)

Figure 13: Shear rates during paint use and application (Braun, Rosen, 1999; Steffe, 1996)

2.2.1.3 Osnove merjenja z reometrom

Z reometrom lahko z merjenjem navora, deformacije in kotne hitrosti proučujemo (Baiardo, 2008):

- viskoelastične lastnosti v odvisnosti od časa, temperature, frekvence in amplitude/napetosti,
- viskoznost v odvisnosti od strižne hitrosti, časa in temperature ter
- časovno odvisne deformacije (relaksacija, lezenje) materiala.

Iz rezultatov različnih testov je mogoče določiti lastnosti materiala. Če na primer zamreženi polimer obremenjujemo z vedno višjo frekvenco, lahko na podlagi odziva sklepamo o njegovi stopnji zamreženosti. Popolnoma zamrežen polimer bo pri vseh frekvencah obremenjevanja imel enak elastični strižni modul. Modul nezamreženega polimera pa se bo manjšal z višanjem frekvence (Mezger, 2006).

Pri utrjevanju lepil najpogosteje spremljamo komponenti dinamičnega strižnega modula G: realni G' in imaginarni G'' del. G' predstavlja elastični strižni modul, modul akumulacije energije, "storage modulus", medtem ko G'' predstavlja viskozni strižni modul, modul energetskih izgub, "loss modulus".

$$|G| = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \quad \dots (3)$$

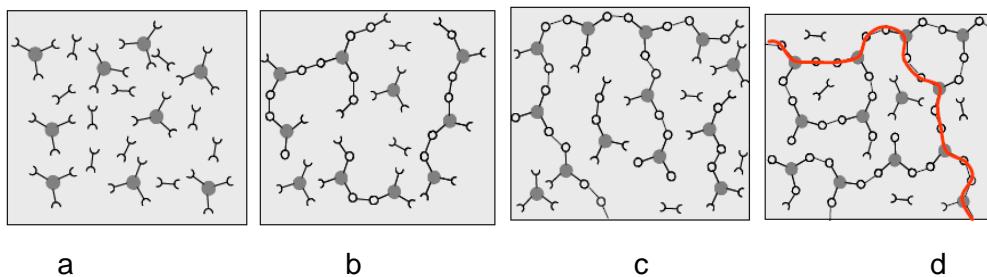
Idealno elastično snov lahko predstavimo samo z G' , medtem ko lahko idealno viskozno snov opišemo samo z G'' . V realnosti skoraj vsi materiali izkazujejo tako elastične kot viskozne lastnosti in jih zato lahko z vidika reologije natančno opišemo z elastičnim in viskoznim strižnim modulom (Witt, 2004; Das, 2005).

Če preskušani material med merjenjem obremenjujemo sinusoidno, se bo tudi napetost v materialu spreminjała sinusoidno z enako frekvenco, toda z določenim zamikom-faznim kotom δ . Tangens faznega kota δ je enak razmerju med G'' in G' . Pri idealnih trdnih snoveh je ta kot enak 0, saj je deformacija v fazi z napetostjo.

$$\tan \delta = G'' / G' \quad \dots (4)$$

2.2.1.4 Spremljanje utrjevanja lepil z merjenjem reoloških lastnosti

Med utrjevanjem polimernih lepil potekajo kemijske reakcije, pri čemer se kratke verige polimerov združujejo v daljše, v neki točki pa se te verige prostorsko povežejo (točka želiranja). V končni fazi pa dobimo trden prostorsko zamrežen polimer (slika 14).



Slika 14: Povezovanje polimernih verig med utrjevanjem: a) nezreagirani monomer, b) nastanek kratkih razvejanih molekul, c) točka želiranja, d) utrjen in zamrežen polimer z nekaj nezreagiranimi skupinami (Franck, 2004)

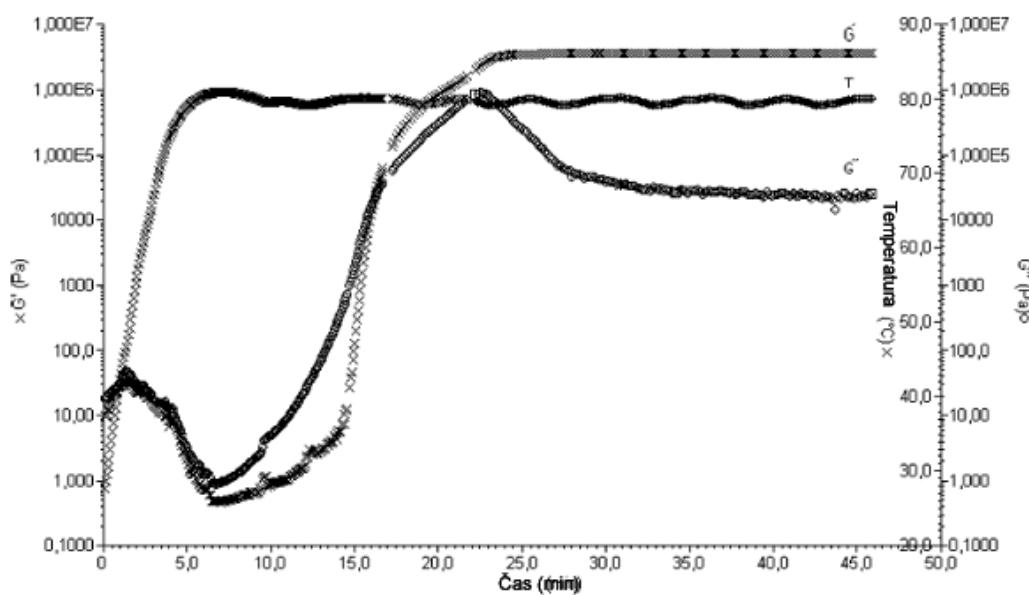
Figure 14: Cross-linking of polymer chains during thermoset curing: a) unreacted monomers, b) the formation of small branched molecules, c) the gel point, d) the cured, crosslinked polymer, with some unreacted groups and reactants (Franck, 2004)

Različna prehodna stanja in pojave pri utrjevanju duromernih lepil je mogoče spremljati na več načinov, med drugim tudi s proučevanjem sprememb reoloških lastnosti. Pri tem je potrebno lepilo v reometru izpostaviti enakim pogojem utrjevanja kot pri stiskanju v praksi, če želimo rezultate reoloških meritev povezati s praktičnim utrjevanjem lepila v lepilnem spoju (Duncan in sod., 2003).

Spremljanje utrjevanja lepil z osciliranjem plošč reometra je podobno klasični DMA analizi. Ker je amplituda majhna, se notranja struktura lepila ne poruši in zaradi tega utrjevanje ni moteno, zato lahko kontinuirano spremljamo spremembe reoloških lastnosti čez celoten proces utrjevanja (Duncan in Olusanya, 1999). Meritve pridobljene z reometrom so neposredno povezane z mehanskimi lastnostmi utrjenega lepila, kar predstavlja prednost pred tehnikami, ki merijo le kemično utrjenost ali spremembe dielektričnih lastnosti, saj lahko rezultate reoloških meritev neposredno povežemo s trdnostjo lepilnega spoja (Zheng, 2002).

Slika 15 predstavlja primer spremljanja utrjevanja duromernega lepila z reometrom. Ko lepilo segrevamo zaradi višanja temperature in zmanjšanja viskoznosti oba modula padata. Prvi del krivulje tako predstavlja spremembo lastnosti materiala zaradi segrevanja. V nadaljevanju pa so spremembe reoloških lastnosti povezane predvsem s kemično reakcijo oz. utrjevanjem lepila. Oba modula v določeni točki skokovito narasteta. Najprej se poveča G'' , kar je posledica povečanja realnega dela kompleksne dinamične viskoznosti zaradi večanja molekulske mase polimerov. Nato sledi nenadno povečanje G' , ki postane večji od G'' (Regueira in sod., 2005; Scott, 2005).

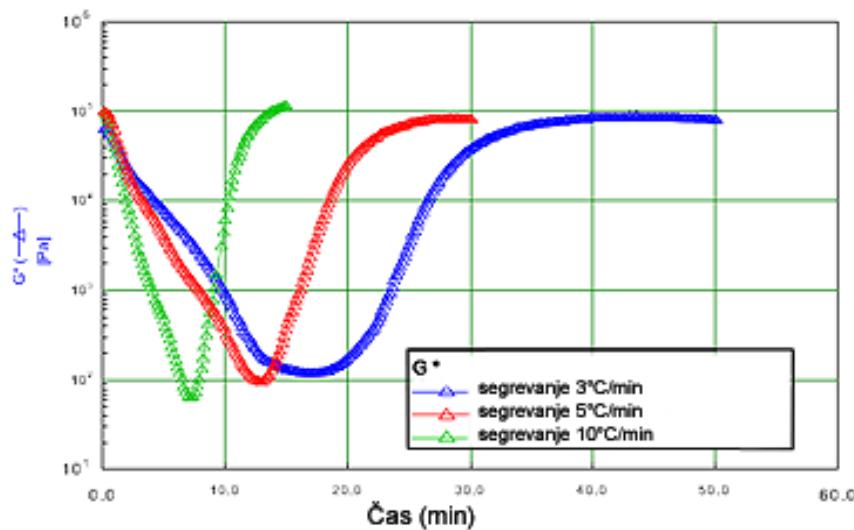
Sečišče teh dveh krivulj je po nekaterih teorijah točka želiranja, vendar je sečišče odvisno od frekvence obremenjevanja. Če predpostavimo, da ima material vedno isto točko želiranja, potem ta kriterij ni ustrezен, ker bi pomenilo, da je točka želiranja odvisna od frekvence obremenjevanja. V zadnji fazi se G' uravnovesi in ne spreminja več, medtem ko je pri G'' opazen vrh, ki naj bi predstavljal zamreženje, seveda v primeru, ko je temperatura utrjevanja pod T_g lepila, šele nato pa se vrednost uravnovesi in ne spreminja več (Regueira in sod., 2005).



Slika 15: Primer spremljanja utrjevanja pri isotermnih pogojih 80 °C za epoksidno lepilo (diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)) (Regueira in sod., 2005)

Figure 15: Example of the monitoring of the curing of epoxy adhesive (diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)) under isothermal conditions at 80 °C (Regueira et al., 2005)

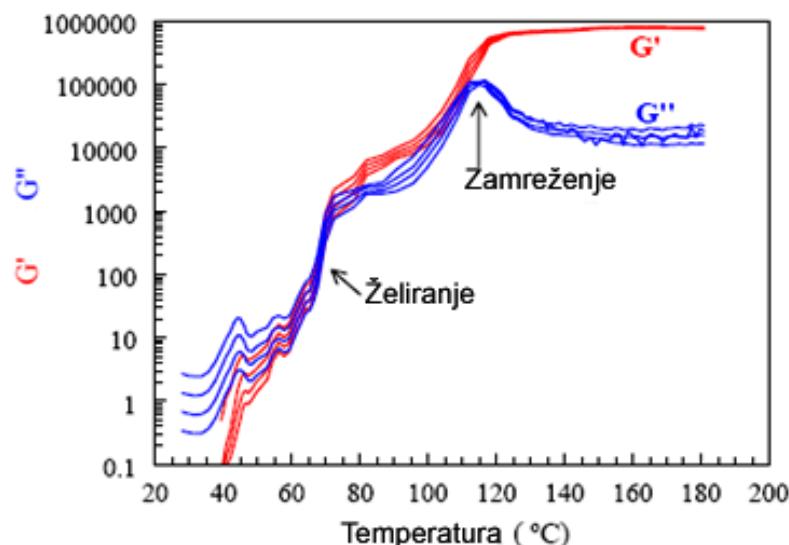
Podobne rezultate dobimo tudi pri spremljanju utrjevanja drugih tipov lepil in polimerov (Baiardo, 2008; Rosca in Vergnaud, 2004). Primer utrjevanja epoksidnega lepila pri različnih hitrostih segrevanja je na sliki 16.



Slika 16: Utrjevanje epoksidnega lepila pri različnih hitrostih naraščanja temperature (Baiardo, 2008)

Figure 16: Epoxy curing at different heating rates (Baiardo, 2008)

Izmerjene vrednosti modulov in izgubnega kota so odvisne tudi od frekvence obremenjevanja. Na sliki 17 sta prikazana elastični in viskozni modul med utrjevanjem lepila v odvisnosti od frekvence obremenjevanja vzorca FF lepila. Mesti, kjer modula nista odvisna od frekvence, predstavlja značilni točki utrjevanja: želiranje in zamreženje lepila (Raghavan in sod., 1996; Zheng, 2002).



Slika 17: Primer spremljanja utrjevanja FF lepila za OSB plošče s tehniko, ki omogoča izvajanje meritev pri več frekvencah hkrati (Zheng, 2002)

Figure 17: An example of the curing of OSB PF adhesive, monitored by the multiwave technique (Zheng, 2002)

2.2.1.4.1 Ugotavljanje točke želiranja in zamreženja

Točka želiranja je stanje polimera, pri katerem nastanejo prve kovalentne vezi v vzorcu lepila (nastavek tridimenzionalne mreže), molekulska masa polimera pa naraste proti neskončni vrednosti (Franck, 2004; Christjanson in sod., 2004; Laborie, 2002). Želiranje je torej prehod med tekočim in gel stanjem. Zamreženje pa predstavlja prehod med gel-stanjem oz. elastično snovjo v trdno, prostorsko zamreženo snov (Zheng, 2002; Laborie, 2002; Scott, 2005).

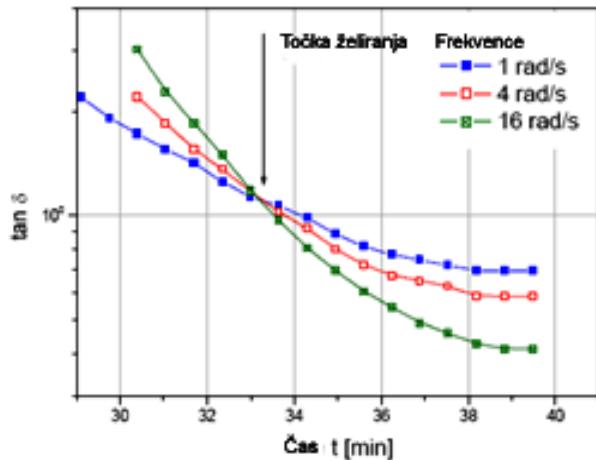
Obstaja več različnih načinov za določanje točke želiranja in zamreženja z merjenjem sprememb reoloških lastnosti pri utrjevanju lepila (Zheng, 2002; Garnier in sod., 2002). Za določitev točke želiranja obstajata naslednja kriterija:

- $\tan \delta$ postane neodvisen od frekvence obremenjevanja (slika 18) ali
- krivulji elastičnega in strižnega modula se sekata (slika 19).

Zamreženje pa lahko določimo po naslednjih spremembah:

- preskok v odvisnosti elastičnega strižnega modula od frekvence obremenjevanja,
- vrh v krivulji $\tan \delta$ pri frekvenci obremenjevanja 1 Hz,
- vrh v krivulji viskoznega strižnega modula pri frekvenci obremenjevanja 1 Hz,
- konec frekvenčne odvisnosti elastičnega strižnega modula.

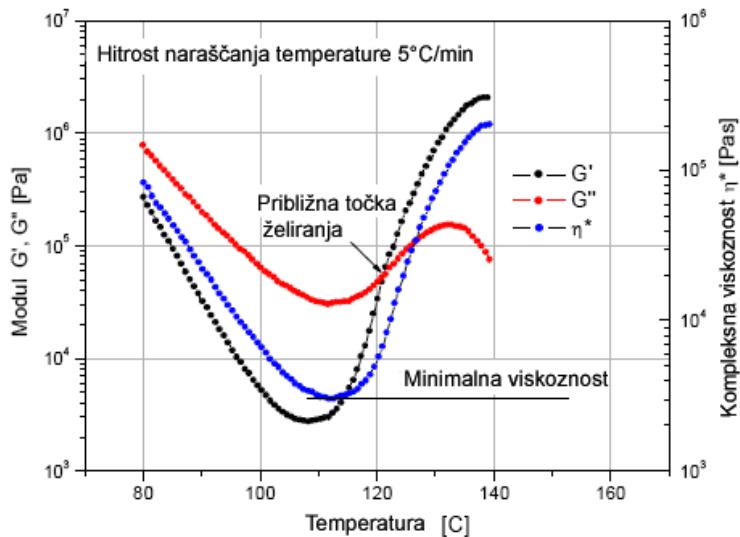
Vendar se točke želiranja in zamreženja določene po teh kriterijih razlikujejo (Lange in sod., 2000; Witt, 2004). Kot najbolj zanesljiva metoda za določanje točke želiranja velja točka, kjer je $\tan \delta$ neodvisen od frekvence obremenjevanja (slika 18).



Slika 18: Določitev točke želiranja na podlagi presečišča krivulj $\tan \delta$, merjeno pri različnih frekvencah (Franck, 2004; Raghavan in sod., 1996; Lee in sod., 2000)

Figure 18: Determination of the gel point identified by the intersection of $\tan \delta$ curves, measured in several simultaneous frequency sweeps (Franck, 2004; Raghavan et al., 1996; Lee et al., 2000)

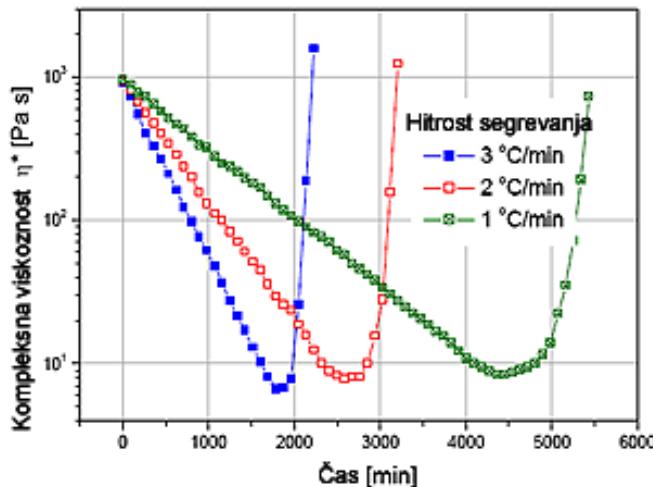
Z reometrom lahko spremljamo tudi spremembe viskoznosti med utrjevanjem polimera (slika 19). Minimalna viskoznost je območje, kjer ima lepilo najnižjo viskoznost in je pomembno, ker v tem območju lepilo najbolj teče. V proizvodnji laminatov je to pomembno, ker mora imeti lepilo dovolj nizko viskoznost, da omoči površino. Obenem viskoznost ne sme biti prenizka, ker bi v tem primeru prišlo do prevelikega iztiskanja lepila na robovih (excessive bleeding) (Franck, 2004).



Slika 19: Merjenje minimalne viskoznosti in približne točke želiranja pri utrjevanju epoksidne smole (Franck, 2004)

Figure 19: Measurement of the minimum viscosity and approximate gel point in the case of the curing of an epoxy resin (Franck, 2004)

Z reometrom je mogoče zaznati tudi razlike v utrjevanju lepila zaradi hitrosti segrevanja (slika 20). Tako je mogoče določiti optimalno hitrost segrevanja. Hitrost segrevanja vpliva na čas potreben za doseganje minimalne viskoznosti in njen spremembo. Prevelika hitrost segrevanja povzroči temperaturne in napetostne gradiente v materialu ter neenakomerno utrjevanje.



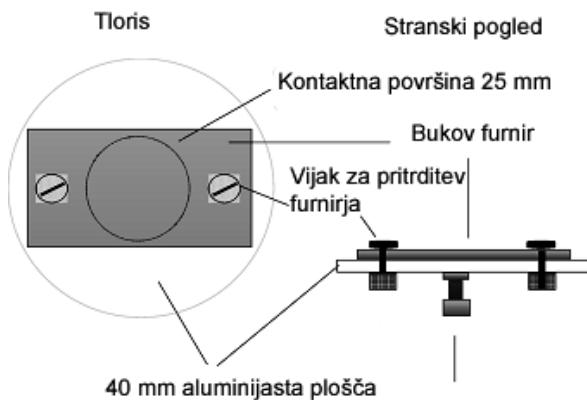
Slika 20: Sprememba viskoznosti pri različnih hitrostih segrevanja lepila med utrjevanjem (Franck, 2004)

Figure 20: Change in the resin viscosity at different heating rates (Franck, 2004)

Pri spremljanju utrjevanja lepil z reometrom lahko nastanejo različni problemi, ki popačijo dejansko utrjevanje lepila. Na robu vzorca, ki je v stiku z zrakom, lahko zaradi izhajanja topil nastane kožica in zamegli celotno meritev utrjevanja. Da bi to preprečili, se uporablajo dodatki silikonskih olj, ki naredijo na robu film za preprečevanje izhajanja topil ali pa se s pomočjo posebne opreme ("solvent trap") ustvari atmosfero, nasičeno s topilom, kar zmanjša izhajanje topila iz lepila (Witt, 2004).

2.2.1.4.2 Spremljanje utrjevanja lepila na leseni/porozni površini

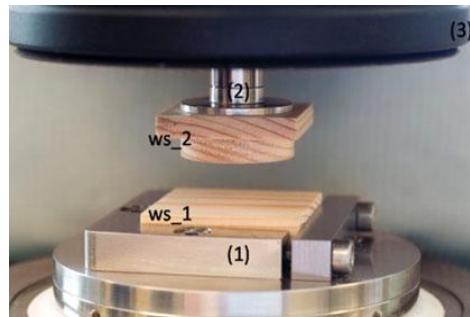
Pri lepljenju lesa je utrjevanje lepila običajno sestavljeno iz izhajanja topila (izhlapevanja/izparevanja/prehajanja v les) in kemične reakcije. Pri nekaterih tipih lepil predstavlja odstranitev topila edini mehanizem utrjevanja. Če torej topila med utrjevanjem v reometru ne odstranimo, dobimo popačene rezultate, saj prisotnost topila vpliva na utrjevanje. Zato se poskuša vsaj eno ploščo reometra nadomestiti s ploščo, izdelano iz lesa ali poroznega materiala (Šernek in Kariž, 2009), da bi dobili čim bolj realne meritve utrjevanja (slika 21). Vendar se pri uporabi lesa pojavijo dodatni problemi: nabrekanje lesa in nevporednost površine plošč (Witt, 2004). Pri nastavitev reometra pa je potrebno poleg temperaturnih raztezkov zaradi segrevanja upoštevati tudi nabrekanje in krčenje lesa zaradi navlaževanja s topilom ter sušenja zaradi povišane temperature (Zheng, 2002).



Slika 21: Bukov furnir kot ena od vzporednih plošč reometra (Witt, 2004)

Figure 21: Beech veneer as one of the rheometer's parallel plates (Witt, 2004)

Schmidt in sodelavci (2010) so z reometrom spremljali utrjevanje MUF lepil na lesenih podlagah smreke in bukve, le da so reometer v tem primeru uporabili kot zelo občutljiv trgalni stroj, saj so spremljali le normalno silo. Opazili so, da lahko z merjenjem normalne sile spremljajo penetracijo lepila in tok lepila v les. Razmik lesenih diskov se je tako v 30 min zmanjšal za 0,02 mm—penetracija je bila odvisna od lesne vrste. Hitrost utrjevanja pa so določali z velikostjo natezne sile, ki je bila potrebna za razdvojitev lesenih lepljencev po določenem času.



Slika 22: Uporaba lesenih diskov pri merjenju reoloških lastnosti lepil z reometrom (Schmidt in sod., 2010)

Figure 22: The use of wooden discs for measuring the rheological properties of adhesives by means of a rheometer (Schmidt et al., 2010)

Utrjevanje lepil lahko spremljamo z različnimi metodami, ki merijo fizikaleni, kemijski, mehanski ali kak drug odziv lepila v procesu prehoda iz tekočega v trdno stanje. Tehnike spremeljanja utrjevanja lepila, ki temeljijo na merjenju sprememb mehanskih lastnosti so prednostne za prakso, saj je trdnost lepilnega spoja tista lastnost, ki najpogosteje zanima uporabnika. Take rezultate lahko pridobimo pri proučevanju utrjevanja lepil z reometrom. Z uporabo osculatornega testa lahko ugotovimo točko želiranja ter hitrost utrjevanja lepila. Spremljanje utrjevanja lepila običajno poteka z uporabo dveh vzporednih diskov iz aluminija, nerjavečega jekla, plastike ali titana, kar pa z vidika lepljenja lesa ne odraža realnih pogojev utrjevanja. Zato je smiselno uporabiti lesene diske, kar novejši reometri, npr. ARES-G2, omogočajo, vendar se pri tem pojavi določeni problemi, ki vplivajo na izvedbo meritev. Les namreč zaradi navzemanja topil iz lepila nabreka, pojavi se neenakomerno nabrekanje in nevzporedna površina diskov, kar lahko vpliva na rezultate meritev.

3 MATERIAL IN METODE

Eksperimentalni del doktorske disertacije je bil izveden v dveh delih. V prvem delu smo termično modifikacijo lesa izvedli s staro komoro in nato proučevali vroče lepljenje termično modificiranega lesa s fenol-formaldehidnim (FF) lepilom. V drugem delu smo termično modifikacijo lesa izvedli z novo komoro in nato proučevali hladno lepljenje termično modificiranega lesa s polivinilacetatnim (PVAc), poliuretanskim (PU) in melamin-urea-formaldehidnim (MUF) lepilom.

Druge značilnosti posameznega dela raziskave pa so naslednje:

- **I. del:** Vpliv termične modifikacije lesa na vroče lepljenje s FF lepilom.

Les za ta del raziskave smo termično modificirali v stari komori za modifikacijo, saj nova komora še ni bila na voljo. Postopek modifikacije je bil enak v obeh komorah, vendar je prišlo do manjših razlik v izgubi mase pri modifikaciji v različnih komorah, saj nastavljanje temperature in enakomernost temperature pri starejši komori ni najboljše. Pri enaki nastavljeni temperaturi smo dobili različne izgube mase. V prvem delu smo uporabili tanjše lamele ter les modificirali le pri temperaturah 180 in 220 °C. Vpliv različne vlažnosti termično modificiranega lesa na lepljenje smo izločili s tem, da smo lamele pred lepljenjem klimatizirali v različnih klimah. Klime so bile izbrane tako, da so imele lamele na koncu skoraj enako vlažnost ne glede na stopnjo termične modifikacije.

Pri tem delu raziskave smo naredili:

- dvoslojne lepljence s FF lepilom v vroči stiskalnici,
 - meritve strižne trdnosti lepilnih spojev ter deleža loma po lesu pri različnih pripravah preskušancev po standardu SIST-TS CEN/TS 13354:2004,
 - meritve penetracije FF lepila ter
 - meritve omočitve površine z vodo in FF lepilom po metodi merjenja kontaktnega kota kapljice.
-
- **II. del:** Vpliv termične modifikacije lesa na hladno lepljenje pri sobni temperaturi s tremi različnimi lepili (PVAc, PU, MUF).

Les za ta del raziskave je bil termično modificiran v novi sodobni komori z boljšo regulacijo temperature. Termično modifikacijo lesa smo izvedli pri 150, 170, 190, 210, 230 °C.

Pri tem delu raziskave smo naredili:

- troslojne lepljence z lepili za hladno lepljenje (PVAc, PU, MUF),
- raziskavo utrjevanja lepil z merjenjem sprememb reoloških lastnosti lepil z reometrom,
- meritve strižne trdnosti spojev in deleža loma po lesu po standardu EN 392 ter
- delaminacijski preskus lepilnih spojev po standardu EN 391.

3.1 PRIPRAVA LESA

3.1.1 Priprava lesa za vroče lepljenje s FF lepilom

Za prvi del raziskave smo tehnično posušen smrekov les (*Picea abies* Karst.) najprej razžagali in poskobljali na lamele dimenziij 350 mm x 100 mm x 19 mm. Vsako lameло smo oštrevili, izmerili dimenzijs ter stehtali. Les smo najprej sortirali glede na gostoto v tehnično suhem stanju ter izločili lamele s prevelikim odstopanjem v gostoti. Za raziskavo smo tako uporabili les, ki je imel gostoto med 400 in 500 kg/m³. Lamele smo razdelili v tri skupine: kontrolno, modificirano pri 180 °C in modificirano pri 220 °C.

3.1.2 Priprava lesa za hladno lepljenje s PVAc, PU in MUF lepilom

Les za drugi del raziskave je bil pripravljen podobno kot za prvi del, le da so bile dimenzijs lamele 680 mm x 130 mm x 35 mm. Lamele smo nato razdelili v šest skupin: kontrolno skupino ter pet skupin, ki smo jih kasneje termično modificirali pri različnih temperaturah: 150, 170, 190, 210 in 230 °C. Pri tem smo pazili, da je bila orientacija lamel v vseh skupinah približno enaka. Lamele smo zložili v troslojne lepljence tako, da je vsak lepljenec imel srednjo lamele s čisto radialno orientacijo in dve zunanji lameli z manj izrazito radialno oz. delno tangencialno orientacijo. Povprečna gostota tehnično posušenega lesa vsake skupine je bila med 439 in 445 kg/m³.

3.2 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA

Lamele smo najprej posušili na absolutno suho stanje v laboratorijskemu sušilniku, da smo določili suho maso lamele. Nato smo lamele zložili v komoro za termično modifikacijo lesa (slika 23). Termična modifikacija je bila izvedena po postopku segrevanja lesa z začetnim vakuumom v komori za termično modifikacijo (Rep in sod., 2004).

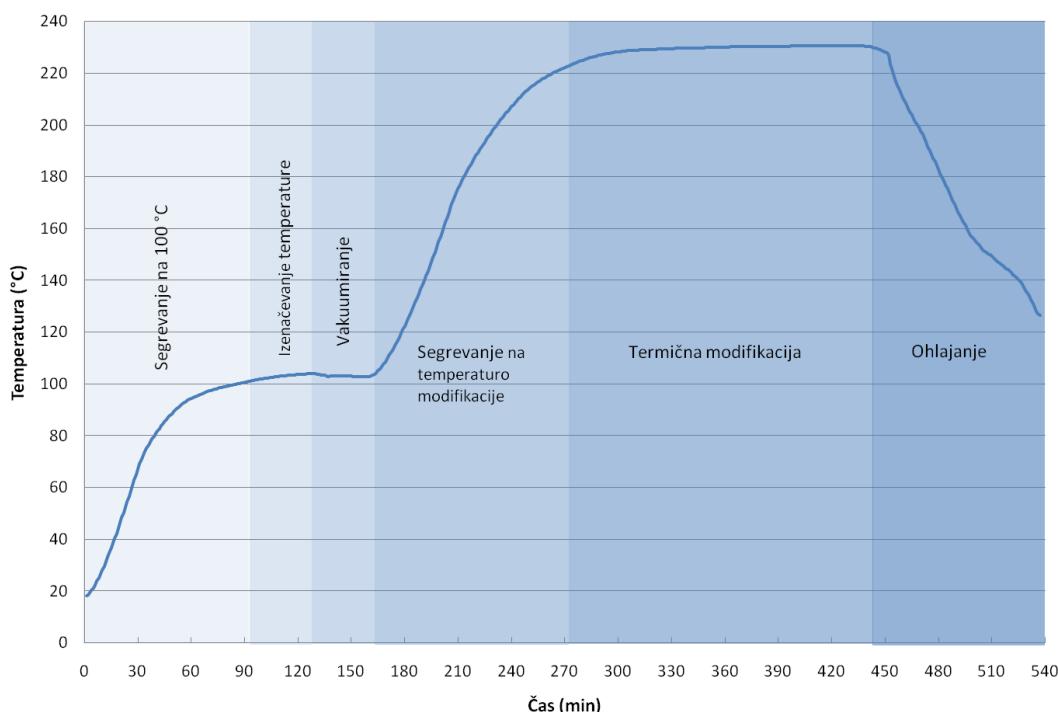


Slika 23: Nova komora za termično modifikacijo lesa (levo) ter lamele v komori pred termično modifikacijo (desno)

Figure 23: New chamber for the thermal modification of wood (left), and lamellas in the chamber prior to thermal modification (right)

Najprej smo lamele segrevali 30 min pri 100 °C, da se je temperatura med lamelami izenačila. Temperaturo lesa smo spremeljali preko treh sond, ki so bile vstavljene v izvrtine v sredini lamel. Sledila je faza vakuumiranja, kjer smo dosegli absolutni tlak 25 kPa in je

trajala 30 min. Nato smo les segreli na želeno temperaturo modifikacije ter to temperaturo držali konstantno naslednje tri ure (slika 24). Med tem časom je tlak v komori naraščal zaradi izhajanja plinov oz. produktov termične modifikacije in razgradnje komponent lesa. Vakuumska črpalka je skrbela za to, da absolutni tlak ni narasel čez 85 kPa. Tako smo vse odvečne pline izsesali iz komore, tlak v komori pa ni nikoli dosegel zračnega tlaka okolice. Sledilo je ohlajanje, ki je potekalo preko hladilnih reber v notranjosti komore, skozi katere smo spustili hladno vodo. Pred odprtjem komore smo še enkrat izsesali nastale pline, kar je zmanjšalo vonj modificiranega lesa, saj ima le-ta po termični modifikaciji značilen rahlo moteč vonj. Ko se je les ohladil pod 120 °C, smo v komoro spustili zunanjí zrak ter komoro odprli.



Slika 24: Temperatura v sredini lamel med fazami modifikacije pri 230 °C

Figure 24: Temperature in the middle of the lamellas during the various stages of thermal modification at 230 °C

Lamele smo po končani modifikaciji ponovno sušili 24 h v sušilniku pri 103 °C ter jih nato stehitali. Na ta način smo s sušenjem pred in po modifikaciji lahko ugotovili izgubo mase lamele zaradi termične modifikacije lesa po formuli:

$$WL \text{ ... izguba mase (Weight Loss) (\%)} = 100 \times \frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad \dots (5)$$

WL ... izguba mase (Weight Loss) (%)

m_0 ... masa absolutno suhe lamele pred termično modifikacijo (kg)

m_1 ... masa absolutno suhe lamele po termični modifikaciji (kg)

Razliko v stopnji termične modifikacije lesa glede na temperaturo modifikacije je bilo mogoče zaznati tudi po barvi modificiranih lamele (slika 25). Višja kot je bila temperatura modifikacije, temnejši je odtenek barve lesa.



Slika 25: Razlika v barvi med lamelami modificiranimi pri različnih temperaturah (temperatura modifikacije od leve proti desni: kontrola, 150, 170, 190, 210, 230 °C)

Figure 25: Wood colour differences between the lamellas modified at different temperatures (from left to right, the modification temperatures are as follows: control, 150, 170, 190, 210, and 230 °C)

Lamele smo po končani termični modifikaciji pustili na zraku v laboratoriju skoraj tri meseca, temu pa je sledilo klimatiziranje v ustreznih klimah.

3.3 KLIMATIZIRANJE LAMEL

3.3.1 Klimatiziranje lamele za vroče lepljenje s FF lepilom

V prvem delu raziskave smo poskusili izločiti vpliv vlažnosti lesa med lepljenjem na lastnosti lepilnega spoja, zato smo različno modificirane lamele (kontrola, 180 °C in 220 °C) klimatizirali v treh različnih klimah, da bi dosegli približno enako ravnovesno vlažnost vseh lamele pred lepljenjem. Kontrolne lamele smo tako klimatizirali v suhi klimi ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{RZV} = 44\%$); lamele, modificirane pri 180 °C v standardni klimi ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{RZV} = 65\%$), ter lamele, modificirane pri 220 °C v vlažni klimi ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{RVZ} = 85\%$). Cilj tega je bil doseči ravnovesno vlažnost vseh lamele okrog 8–9 %.

3.3.2 Klimatiziranje lamele za hladno lepljenje s PVAc, PU in MUF lepilom

V drugem delu raziskave smo želeli proučiti tudi vpliv vlažnosti lesa na lepljenje, zato smo lamele iz vsake stopnje termične modifikacije razdelili v tri skupine glede na vlažnost, pri kateri smo jih nameravali lepiti: lamele za suho klimo ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{RZV} = 33\%$), standardno klimo ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{RZV} = 65\%$) ter vlažno klimo ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{RVZ} = 85\%$). Lamele smo klimatizirali v teh klimah vse do uravnovešenja.

3.4 LEPILA

V prvem delu raziskave smo uporabili FF lepilo, ki je namenjeno za industrijsko vročo lepljenje masivnih plošč. Gostota lepila je bila 1200 kg/m^3 , vrednost pH pa 10,7. Priporočen nanos je bil $150\text{--}200 \text{ g/m}^2$.

V drugem raziskave pa smo uporabili tri pogosto uporabljeni lepila za hladno lepljenje, ki so namenjena tudi za zunanjou uporabo ter imajo boljšo vodooodpornost. Izbrali smo lepila, ki so že dobro poznana in dosegljiva na trgu. Tako smo uporabili PVAc lepilo Rakol GXL 4, D4 razreda, proizvajalca H. B. Fuller; PU lepilo Mitopur E20, proizvajalca Mitol d. d. Sežana, ter MUF lepilo, proizvajalca Casco adhesives AB (preglednica 1).

Preglednica 1: Uporabljena lepila v drugem delu raziskave

Table 1: The adhesives used in the second part of research

	PVAc lepilo	PU lepilo	MUF lepilo
Oznaka	Rakol GXL 4	Mitopur E20	Smola MUF 1247 Trdilec 2526
Proizvajalec	H. B. Fuller	Mitol d. d.	Casco adhesives AB
Gostota	1090 kg/m^3	1120 kg/m^3	Smola 1250 kg/m^3 , trdilec 1070 kg/m^3
Vrednost pH	3,5		Smola 10, Trdilec 1,7
Priporočena vlažnost lepljencev	8–10 %, 11–15 % za lepljence za okenske profile	Priporočeno pršenje spojev z vodo	8–15 %, za lepljene nosilce 10–12 %
Priporočen nanos	$150\text{--}180 \text{ g/m}^2$		$150\text{--}300 \text{ g/m}^2$, za lepljene nosilce vsaj 300 g/m^2
Priporočen čas stiskanja	Montažno lepljenje 20–30 min, blok lepljenje 20–40 min	Min 20 min, pri vlaženju spojev z vodo	2 h pri 20°C ter razmerju mešanja: 100 delov smole ter 50 delov trdilca.
Uporaba	Enokomponentno PVAc lepilo, ki ustreza pogojem D4 vodooodpornosti po EN 204 standardu. Namenjeno za širinska, debelinska in montažna lepljenja.	Enokomponentno PU lepilo namenjeno za površinska, širinska, debelinska in montažna lepljenja vseh vrst lesa ter izdelavo in popravila stavbnega in vrtnega pohištva, ladijske opreme ter notranjega pohištva, izpostavljenega visoki relativni zračni vlagi ali kondenzu.	Dvokomponentno lepilo, uporabljeno razmerje mešanja: 100 delov smole ter 50 delov trdilca. Namenjeno za lepljenje nosilcev, nosilnih konstrukcij in zobatih spojev, kjer so zaželeni brezbarvni lepilni spoji z visoko trdnostjo in vodooodpornostjo.

3.5 REOLOŠKE MERITVE UTRJEVANJA LEPILA

Za spremljanje utrjevanja lepil z merjenjem reoloških lastnosti z reometrom smo najprej izdelali diske iz lesov z različno stopnjo modifikacije. Te diske smo nato uporabili z reometrom namesto klasičnih aluminijastih diskov. Po termični modifikaciji smo najprej izbrali lamele z gostoto med 440 in 460 kg/m³ ter z izrazitejšo radialno strukturo in enakomernimi branikami. Diske smo izdelali tako, da smo v lamele s CNC rezkarjem vrezkali obliko diskov (slika 26) ter jih na miznem krožnem žagalcem stroju izžagali. Diske smo razdelili v tri skupine in jih klimatizirali pri različnih klimah ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $RZV = 33\%$; $T = 20^{\circ}\text{C}$, $RZV = 65\%$; $T = 20^{\circ}\text{C}$, $RVZ = 85\%$) ter s tem dobili za vsako stopnjo termične modifikacije diske s tremi različnimi vlažnostmi.

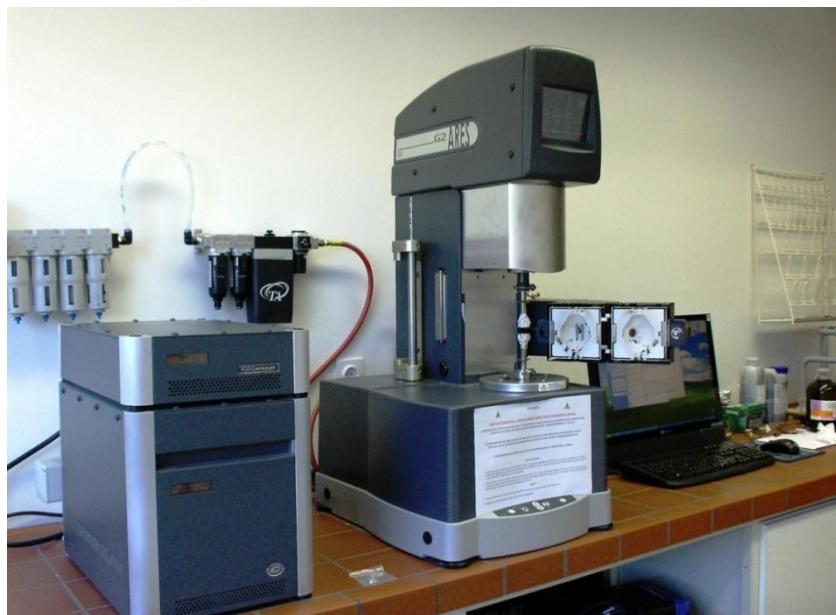


Slika 26: Lamele z vrezkanimi oblikami diskov (levo) ter izdelani diskovi pred končnim brušenjem (desno) iz lesa modificiranega pri različnih temperaturah

Figure 26: Lamellas with routed discs (left), and the finished discs before final sanding (right), obtained from wood that had been modified at different temperatures

Meritve reoloških lastnosti lepil med utrjevanjem smo izvedli s tremi različnimi vlažnostmi diskov, šestimi stopnjami termične modifikacije lesa (kontrola in 5 stopenj termične modifikacije) in tremi različnimi lepili. Skupaj je bilo tako 54 različnih kombinacij reoloških meritov. Za vsako kombinacijo smo opravili vsaj tri meritve.

Za merjenje reoloških lastnosti smo uporabili Advanced Rheometric Expansion System (ARES-G2) reometer proizvajalca TA Instruments (slika 27). Glavne značilnosti reometra ARES-G2 so ločen motor in merilnik, zračni ležaji osi motorja in merilnika, frekvence merjenja do 100 Hz, maksimalen navor 200 mNm, direktno merjenje temperature v spodnji in zgornji plošči med testom ter popolnoma nov programski paket za spremljanje in načrtovanje meritov Trios (slika 29).



Slika 27: Reometer ARES-G2

Figure 27: An ARES-G2 rheometer

Z reometrom je mogoče uporabljati orodja različnih geometrij (slika 28) kot so vzporedne plošče različnih premerov, konične plošče, valji oz. mešala, ki jih potopimo v tekočino. Izbira je odvisna od materiala, ki ga testiramo in vrste meritve, ki jo izvajamo. Za določitev reoloških lastnosti iz meritev sile in deformacije je za vsako geometrijo potrebno uporabiti ustrezne formule (Ancey, 2005; Steffe, 1996).

Za spremljanje utrjevanja lepil se uporablajo vzporedne plošče premera 8, 25 ali 40 mm, izdelane iz aluminija, nerjavečega jekla, plastike ali titana. Za spremljanje utrjevanja lepila v sistemu lepilo–les se lahko uporablajo leseni diskki (Witt, 2004) ali podoben porozen material, ki vpija topila iz lepila in se obnaša podobno kot les. Za merjenje reoloških lastnosti trdnih snovi se uporablajo posebne torzijske vpenjalne čeljusti.



Slika 28: Različne geometrije merilnih orodij (TA Instruments-Rheometers, 2006)

Figure 28: Different rheometer measurement geometries (TA Instruments-Rheometers, 2006)

Poleg pravilne izbire geometrije orodij je pomembno tudi zagotoviti kontrolirane in ponovljive pogoje med meritvami. Doseganje želene temperature vzorca je mogoče s konvekcijsko komoro, ki omogoča temperature od -160°C do 600°C s hitrostjo segrevanja do $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$. S posebnimi komorami je mogoče ustvariti tudi visoke tlake,

UV-svetlobo, inertno ali s topilom nasičeno atmosfero, ki zmanjšuje izhajanje topil iz merjenega materiala (TA Instruments-Rheometers, 2006).

Pri meritvah smo uporabili tehniko "multivave oscillation", ki omogoča spremeljanje utrjevanja lepil pri več frekvencah obremenjevanja hkrati. Na podlagi sečišč krivulj, merjenih pri različnih frekvencah, lahko sklepamo na značilne spremembe lepilnih spojev: želiranje, zamreženje lepil ... Da bi dobili čim bolj optimalne meritve, so bile frekvence in amplitudo obremenjevanja določene za vsak tip lepila posebej (preglednica 2).

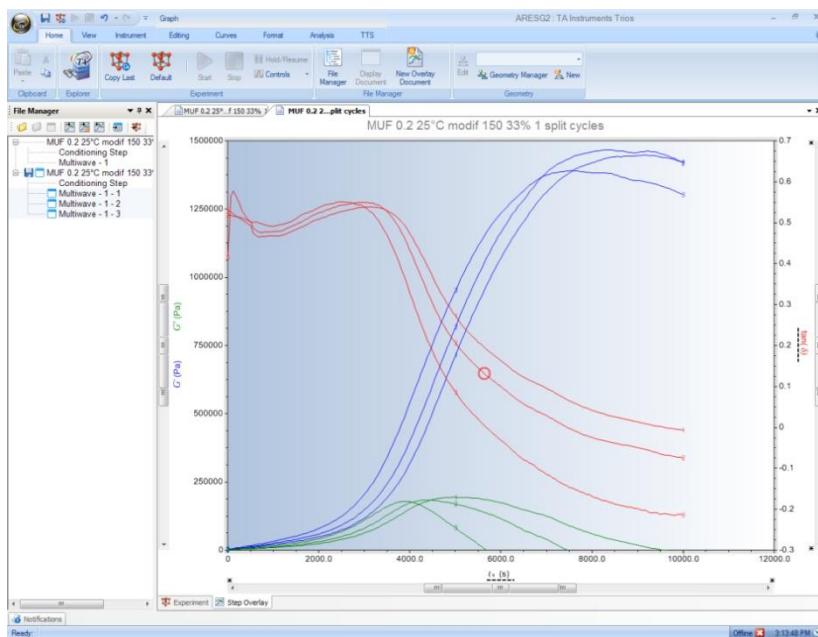
Začetni razmik diskov med spremeljanjem reoloških lastnosti lepil je bil vedno enak in je znašal 0,2 mm. Glede na to razdaljo je bil dejanski nanos lepila okrog 240 g/m^2 , kar je več kot smo kasneje uporabili pri lepljenju lamel za preskušanje strižne trdnosti (180 g/m^2). Ta večji nanos lepila tudi pomeni, da so bili časi utrjevanja lepila daljši kot pa če bi uporabili manjši nanos lepila. Tak razmik med diskimi je bil izbran zaradi izvedbe meritve. Pri manjšem razmaku je prišlo do težav zaradi nabrekanja lesa, ki je iz lepila absorbiral vodo ter nabreknil, kar je povzročilo dotik lesenih diskov in popačene meritve zaradi sile trenja med diskimi. Pri meritvah tudi ni možno doseči popolnoma identičnih pogojev kot v stiskalnici, saj ni mogoče ustvariti tlaka stiskanja. Diski lahko stisnemo skupaj z določeno silo, vendar ta sila zaradi majhne površine diskov iz lepilnega spoja iztisne lepilo. Če pa med diskoma ni lepila, potem dejansko merimo silo trenja med diskimi in ne utrjevanja lepila.

Razlika je bila tudi v nastavitevah izravnave aksialnih sil med različnimi lepili (preglednica 2). Poliuretansko lepilo se med utrjevanjem peni, kar povzroča tlačno silo v spoju, ki smo jo morali izravnavati, sicer pride do izrivanja lepila iz spoja. Pri utrjevanju PVAc in MUF lepila pa prihaja do krčenja lepila. Zaradi tega smo morali diske minimalno premikati skupaj, sicer je prišlo do prekinjanja lepilnega filma zaradi krčenja lepila.

Preglednica 2: Izbrani parametri spremeljanja reoloških lastnosti za vsak tip lepila

Table 2: Selected parameters used during the measurement of rheological properties for each type of adhesive

Parameter	PVAc	PU	MUF
Izravnava aksialne sile	Vključena nad $G' = 50.000 \text{ Pa}$, nateg	Vključena nad $G' = 50.000 \text{ Pa}$, tlak	Vključena nad $G' = 50.000 \text{ Pa}$, tlak
Maksimalna sila, občutljivost	0 N/ 0,01 N	10N, 0,01 N	0 N/ 0,01 N
Minimalna aksialna sila	0 N	1,0 N	0 N
Interval med meritvami	60 s	60 s	60 s
Nastavitev "Multiwave oscillation frequency" tehnike			
Frekvenca/amplituda	1 Hz/ 6,0e-3	1 Hz/ 6,0e-3	1 Hz/ 5,0e-3
	5 Hz / 4,0e-3	5 Hz / 4,0e-3	2 Hz / 3,0e-3
	10 Hz / 3,0e-3	10 Hz / 3,0e-3	5 Hz / 2,0e-3

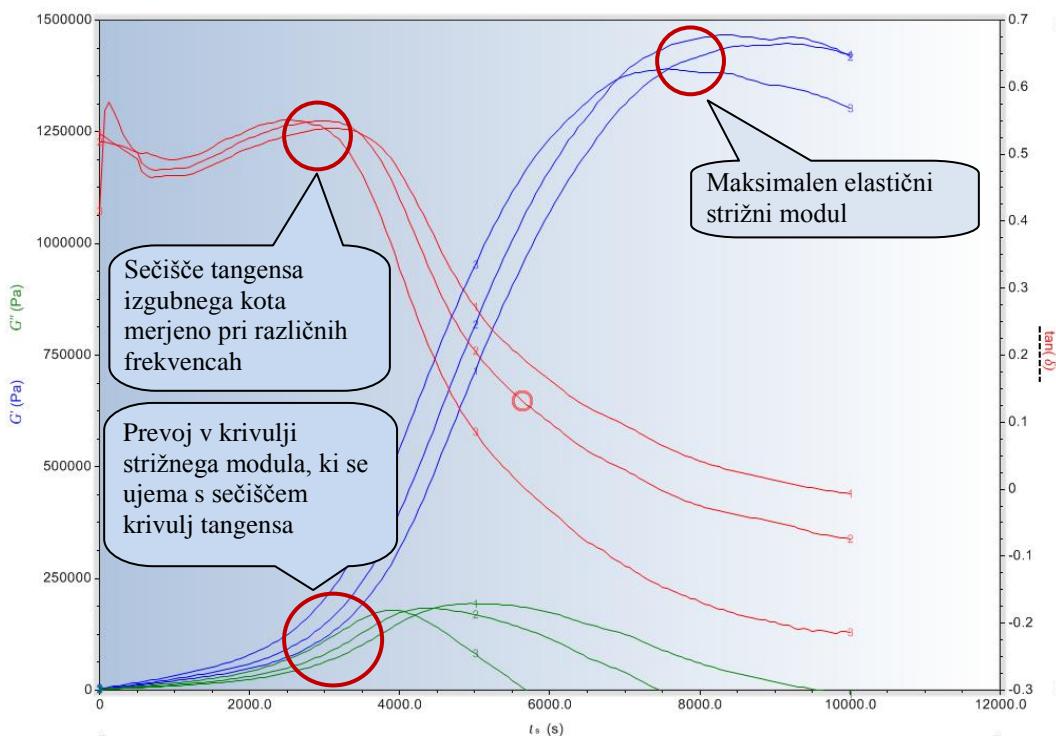


Slika 29: Prikaz reoloških meritev utrjevanja lepila s programom Trios

Figure 29: Example of rheological measurements of adhesive curing using Trios software

Med utrjevanjem lepil prihaja do tipičnih sprememb polimerov v lepilnih smolah (slika 30). Točka želiranja je stanje polimera, pri katerem nastanejo prve kovalentne vezi po vzorcu lepila (nastavek tridimensionalne mreže), molekuljska masa polimera pa naraste proti neskončni vrednosti (Franck, 2004; Christjanson in sod., 2004; Laborie, 2002). Želiranje je torej prehod med tekočim in gel-stanjem. Pogosta poenostavljena razlaga je tudi, da je to čas, ko dobimo prvo neprekinjeno polimerno verigo čez celoten vzorec. Točko želiranja smo določili kot presečišče krivulj tangensa izgubnega kota, merjenega pri različnih frekvencah.

Oznaka "čas želiranja" ni najbolj primerna za PVAc lepilo. Izraz želiranje se predvsem uporablja pri lepilih, ki utrujejo s kemično reakcijo, PVAc lepilo pa utruje predvsem s fizikalnim procesom oddajanja vode. V našem primeru smo sicer uporabili PVAc lepilo, ki naj bi ustrezalo D4 razredu vodoodpornosti. Tem lepilom običajno dodajo določene kemijske dodatke, ki dodatno utrdijo/zamrežijo polimer in s tem povečajo vodoodpornost. Točne sestave lepila običajno ni mogoče dobiti, ker je poslovna skrivnost proizvajalcev, vendar podatki v varnostnem listu lepila nakazujejo prisotnost določenih komponent, ki verjetno prispevajo k vodoodpornosti. Kot smola, ki utruje s kemično reakcijo, je tukaj dodano FF lepilo. Ta dodatek predvidoma vpliva na vodoodpornost lepila. Prisotnost tega dodatka pomeni tudi, da pri utrjevanju poleg fizikalnega procesa teče tudi kemična reakcija, kar smo verjetno zaznali kot točko "želiranja" pri tem lepilu.



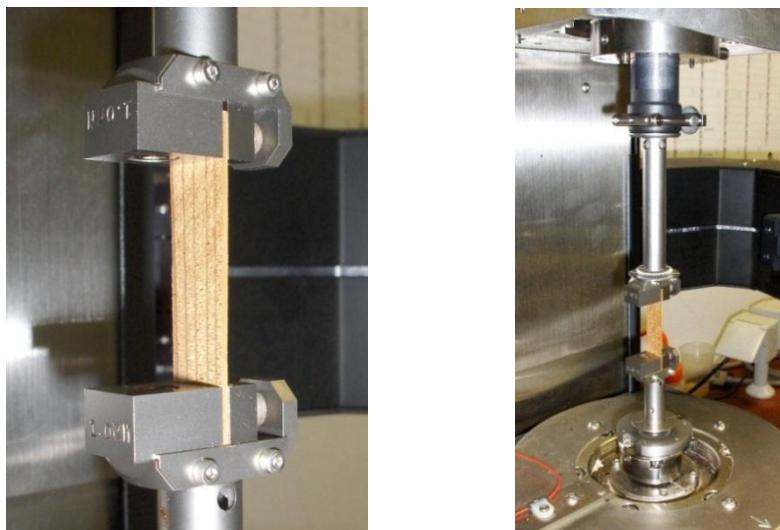
Slika 30: Značilne točke med meritvijo reoloških lastnosti MUF lepila med utrjevanjem

Figure 30: Typical points during the measurement of rheological properties of the curing of the MUF adhesive

3.5.1 Merjenje elastičnega strižnega modula lesa

Ker na strižni modul lepilnega spoja lahko vpliva strižni modul lepljenca, smo izmerili tudi elastični strižni modul lesa. Uporabili smo posebne vpenjalne čeljusti reometra (rectangular torsion fixture), v katere smo vpeli preskušanec modificiranega lesa dimenzij 50 mm x 11 mm x 1,2 mm in ga natezno obremenili s silo 1 N (slika 31). Spodnja čeljust na reometru je oscilirala s frekvenco 1 Hz, enako kot pri merjenju utrjevanja lepil ter preskušanec torzijsko deformirala; amplitudo osciliranja pa so bile enake kot pri spremljanju utrjevanja in sicer: 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,006 in 0,01 rad. Preko merilnika na zgornji čeljusti smo merili odmike in sile, ki so se prenašale preko preskušanca na zgornjo čeljust. S programom Trios smo nato izračunali strižne module preskušancev.

Ker nas je zanimal predvsem vpliv vlažnosti na modul, smo najprej vsak preskušanec klimatizirali v suhi klimi ($T = 20^\circ\text{C}$, RZV = 33 %), izmerili modul, klimatizirali v standardni klimi ($T = 20^\circ\text{C}$, RZV = 65 %), izmerili modul pri tej vlažnosti lesa ter klimatizirali v vlažni klimi ($T = 20^\circ\text{C}$, RVZ = 85 %) in izmerili modul. Vsak preskušanec smo tako testirali pri treh različnih vlažnostih.



Slika 31: Merjenje strižnega modula lesa z reometrom

Figure 31: Measuring of the storage modulus of wood with a rheometer

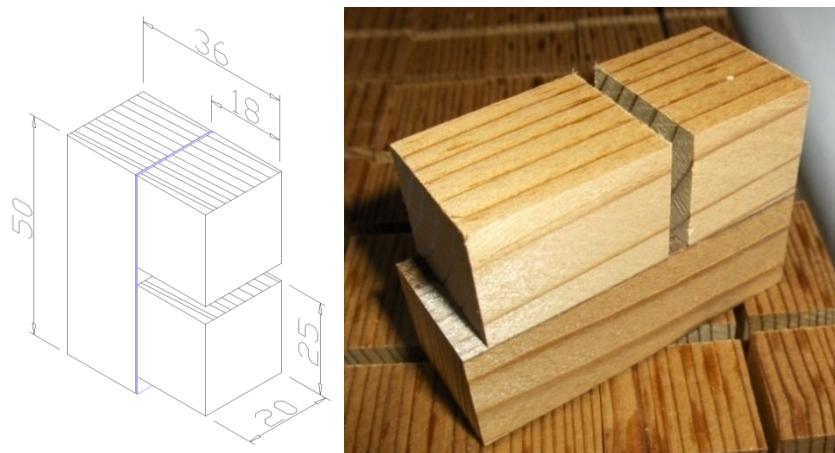
3.6 MEHANSKE LASTNOSTI LEPILNIH SPOJEV

3.6.1 Lepljenje lamel in izdelava preskušancev

3.6.1.1 Vroče lepljenje dvoslojnih lepljencev s FF lepilom

Lamele smo pred lepljenjem poskobljali, da bi dosegli svežo in gladko površino. Odvzem je bil minimalen (1 mm). Sledil je nanos 180 g/m^2 FF lepila z valjčkom. Čas stiskanja je bil 40 min v stiskalnici s temperaturo plošč 160°C ter tlakom stiskanja $0,8 \text{ N/mm}^2$. Zlepljene dvoslojne lepljence smo klimatizirali v standardni klimi teden dni in nato razžagali v preskušance (slika 32) za testiranje strižne trdnosti spoja po standardu EN 13354:2008. Iz vsake stopnje termične modifikacije smo izdelali štiri skupine po 12 preskušancev za različne priprave po standardu:

- Suhi preskušanci: 7 dni klimatiziranja v standardni klimi ($T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, RZV = $65 \pm 5\%$).
- Priprava 1: 24 ur namakanja v hladni vodi (20°C).
- Priprava 2: 6 ur kuhanja v vreli vodi, 1 ura ohlajanja v hladni vodi (20°C).
- Priprava 3: 4 ure kuhanja, 16–20 ur sušenja pri 60°C , 4 ure kuhanja v vreli vodi, 1 ura ohlajanja v hladni vodi (20°C).



Slika 32: Dimenzijs in oblika preskušancev za testiranje strižne trdnosti spojev po standardu EN 13354:2008

Figure 32: Dimensions and shape of the specimens for determining the shear strength of adhesive bonds according to the standard EN 13354:2008

3.6.1.2 Hladno lepljenje troslojnih lepljencev s PVAc, PU ter MUF lepilom

Lamele smo tik pred lepljenjem poskobljali na debelino 30 mm, da bi zagotovili svežo površino lepljenja. Nanos lepila je bil 180 g/m^2 . Tlak stiskanja je bil $1,0 \text{ N/mm}^2$ (slika 33).

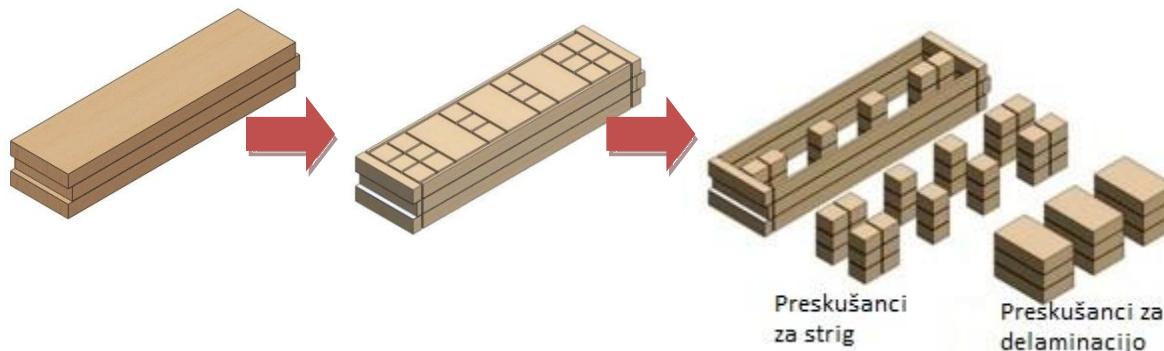
Čas stiskanja smo določili na podlagi priporočil proizvajalcev lepil tako, da smo dodali določen pribitek časa zaradi lepljenja termično modificiranega lesa z višjo/nižjo vlažnostjo od priporočene. Priporočen čas za PVAc lepilo je 20–30 min, za PU lepilo 20 min, ter za MUF lepilo 2 ure. Uporabili smo 60 min stiskanja za PVAc lepilo, 90 min za PU, kjer lamel nismo pršili z vodo kot priporoča proizvajalec lepila, ter 3 ure za MUF lepilo.



Slika 33: Lamele med stiskanjem v stiskalnici (levo) in zlepljene lamele po stiskanju (desno)

Figure 33: Lamellas during pressing (left), and bonded lamellas after pressing (right)

Vse lepljence smo po lepljenju pustili pri sobnih pogojih vsaj teden dni ter šele nato poskobljali v pravokoten presek ter razčagali v preskušance za testiranje (slika 34).



Slika 34: Načrt razžagovanja lepljencev v preskušance za strižno trdnost spojev in delaminacijo

Figure 34: Cutting plan for cutting the bonded lamellas into specimens for shear strength and delamination tests

Razžagane preskušance smo nato klimatizirali v standardni klimi do preskušanja strižne trdnosti lepilnih spojev in delaminacijskega testa.

3.6.2 Ugotavljanje strižne trdnosti lepilnih spojev

3.6.2.1 Ugotavljanje strižne trdnosti FF lepilnih spojev

Ugotavljanje strižne trdnosti lepilnih spojev lepljencev iz prvega dela raziskave, kateri so bili zlepjeni v vroči stiskalnici s FF lepilom, smo izvedli po standardu EN 13354:2008. Preskušancem smo najprej izmerili širino in dolžino strižne površine spoja, jih ustrezeno pripravili glede na skupino, v katero smo jih predhodno razdelili (suhi preskušanci, priprava 1, priprava 2, priprava 3) ter jih takoj po pripravi (klimatiziranje, namakanje, kuhanje) testirali. Testiranje je potekalo z univerzalnim testirnim strojem Zwick Z100. Preskušance smo vpeli v čeljust trgalnega stroja in tlačno obremenili do loma (slika 35). Strižno trdnost smo nato izračunali na osnovi izmerjene sile loma ter strižne površine (enačba 6):

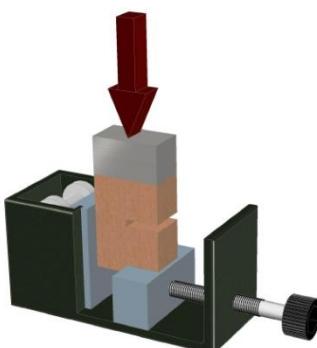
$$f_v = \frac{F}{A} \quad \dots (6)$$

f_v ... strižna trdnost spoja (N/mm^2)

F... maksimalna strižna sila (N)

A ... strižna površina spoja (mm^2)

Prav tako smo vizualno ocenili delež loma po lesu na 10 % natančno za vsak testiran lepilni spoj.



Slika 35: Testiranje tlačne strižne trdnosti spoja po standardu EN 13354:2008

Figure 35: Determination of shear strength by the test method given in the standard EN 13354:2008

3.6.2.2 Ugotavljanje strižne trdnosti PVAc, PU in MUF lepilnih spojev

Strižno trdnost lepilnih spojev lepljencev iz drugega dela raziskave, kateri so bili lepljeni pri sobni temperaturi s PVAc, PU ter MUF lepilom, smo ugotovili po standardu EN 392.

Iz vsakega lepljenca smo izžagali 12 preskušancev za ugotavljanje strižne trdnosti spojev. Preskušanci so bili dimenzij 40 mm x 40 mm x 90 mm. Vsak preskušanec je vseboval 2 lepilna spoja. Šest preskušancev (12 lepilnih spojev) smo namenili za testiranje strižne trdnosti suhih preskušancev, preostalih šest pa za preskušanje po 24-urnem namakanju v vodi. Preskušance smo klimatizirali v komori s standardno klimo ($T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ in $RZV = 65 \pm 5\%$) do konstantne mase. Strižno trdnost lepilnega spoja smo ugotavljali po standardu SIST EN 392. Po klimatizirjanju preskušancev je sledilo merjenje dolžine in širine strižne površine vsakega lepilnega spoja na 0,01 mm natančno. Strižno trdnost lepilnega spoja smo ugotavljali z univerzalnim testirnim strojem Zwick Z100 (slika 36). Preskušanec smo vpeli v trgalni stroj in tlačno obremenili spoj do loma. Hitrost obremenjevanja je bila določena tako, da je od začetka obremenjevanja preskušanca do loma preteklo vsaj 20 s. Strižno trdnost smo nato izračunali na osnovi izmerjene sile in strižne površine ter modifikacijskega faktorja (enačba 7):

$$f_v = k \frac{F}{A} \quad \dots (7)$$

f_v ... strižna trdnost spoja (N/mm^2)

t ... višina preskušanca (mm)

F ... maksimalna strižna sila (N)

A ... strižna površina spoja (mm^2)

k ... modifikacijski faktor: $k = 0,78 + 0,0044 \cdot t$

Modifikacijski faktor spremeni strižno trdnost spoja za preskušance, kjer je višina preskušanca v smeri vlaken manjša od 50 mm. Višina preskušanca v smeri vlaken je po standardu lahko med 40 in 50 mm.



Slika 36: Testiranje strižne trdnosti z univerzalnim testirnim strojem Zwick Z100

Figure 36: Determination of shear strength using a Zwick Z100 universal testing machine



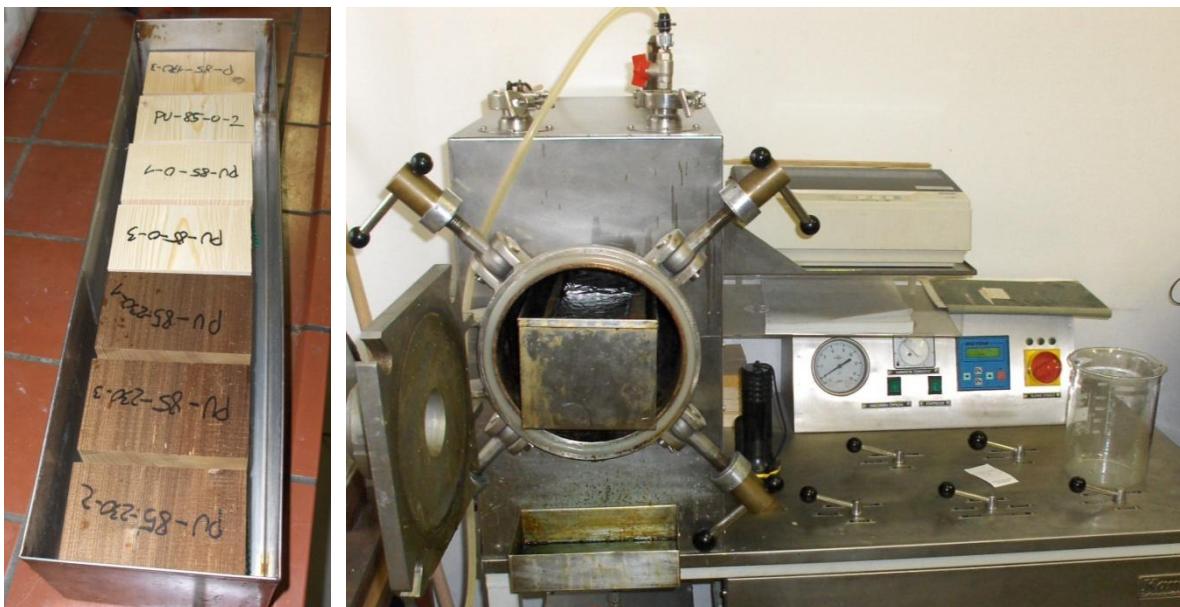
Slika 37: Vmesnik programa TestXpert II, s katerim smo izvajali in beležili meritve strižne trdnosti spojev

Figure 37: The TestXpert software interface used for measuring and recording measurements during the shear strength tests

Ocenili smo tudi delež loma po lesu na 5 % natančno.

3.6.3 Delaminacijski preskus lepilnih spojev

Delaminacijski preskus lepilnih spojev smo izvajali po standardu SIST EN 391 (metoda B). Iz vsakega lepljenca smo izzagali tri preskušance (slika 34), kjer je imel vsak po dva lepilna spoja. Dimenzijske preskušance so bile 120 mm x 90 mm x 75 mm. Preskušancem smo izmerili dolžino lepilnih spojev na prečnih prerezih, jih stehtali, vstavili v posodo, ločili s plastičnimi vmesniki in jih zalili z vodo sobne temperature. Zgoraj smo postavili svinčena obtežila, ki so preprečevala dviganje preskušancev zaradi sile vzgona. Posodo smo postavili v tlačno komoro (slika 38). Najprej smo v komori vzpostavili in 30 min vzdrževali absolutni tlak $p = 25 \text{ kPa}$ (vakuum). Potem smo dvignili absolutni tlak na 600 kPa in ga vzdrževali 2 uri.



Slika 38: Preskušanci za delaminacijo v posodi pred zalitjem z vodo (levo) ter tlačna komora (desno)

Figure 38: Specimens for delamination in a vessel before soaking in water (left), and the pressure vessel used (right)

Po dveh urah smo preskušance vzeli iz tlačne komore in jih postavili v sušilnik s temperaturo 70 °C s stalnim kroženjem in izmenjavo zraka. Sušenje je trajalo približno 15 ur oz. dokler preskušanci niso dosegli med 100 in 110 % začetne mase. Potem smo natančno po navodilih standarda s kljunastim merilom izmerili dolžino razslojitve vsakega lepilnega spoja na prečni ploskvi ter izračunali skupno delaminacijo (enačba 8) in maksimalno delaminacijo (enačba 9):

$$\text{Skupna delaminacija} = 100 \cdot \frac{l_{\text{tot,delam}}}{l_{\text{tot,glueline}}} \quad \dots (8)$$

$l_{\text{tot,delam}}$... skupna dolžina delaminacije vseh lepilnih spojev na preskušancu (mm)

$l_{\text{tot,glueline}}$... skupna dolžina lepilnih spojev na preskušancu (obe čelnii ploskvi) (mm)

$$\text{Maksimalna delaminacija} = 100 \cdot \frac{l_{\max,delam}}{2 \cdot l_{glueline}} \quad \dots (9)$$

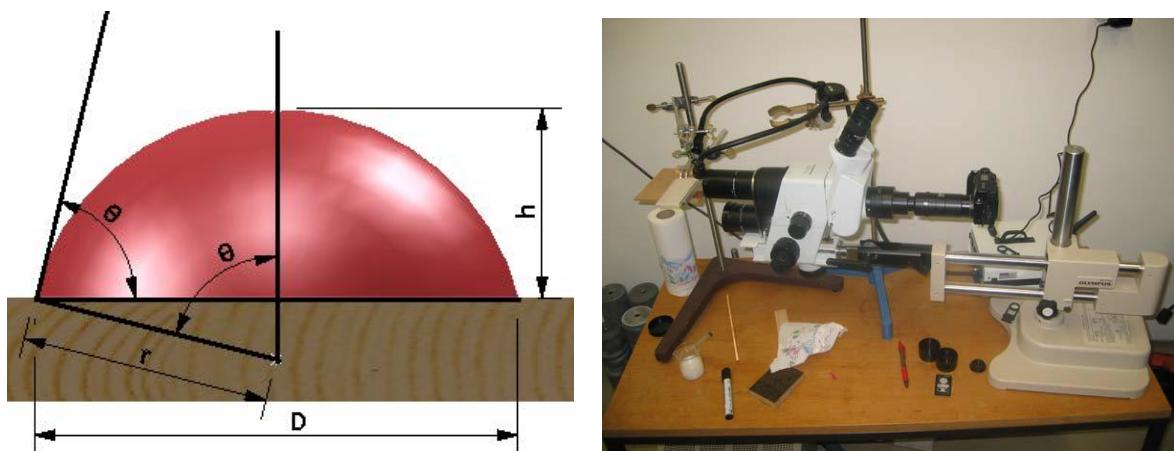
$l_{\max,delam}$... dolžina največje delaminacije lepilnega spoja (mm)

$l_{glueline}$... dolžina enega lepilnega spoja (širina preskušanca) (mm)

3.7 UGOTAVLJANJE KONTAKTNEGA KOTA FF LEPILA IN VODE NA POVRŠINI LESA

Kontaktni kot smo ugotavljali posredno na osnovi merjenja višine in širine kapljice lepila/vode na sveže poskobljeni površini lamel tik pred lepljenjem. Kapljico lepila smo nanesli z injekcijsko iglo približno 5 mm od čelnega roba lamele. Razlivanje kapljice smo spremljali z mikroskopom Olympus SZX12 ter posneti z digitalnim fotoaparatom Olympus C3040Z. Zajeli smo obdobje 65 s razlivanja kapljice. Na posnetku smo najprej določili trenutek začetka razlivanja kapljice ($t = 0$ s), ki smo ga določili sekundo po tem, ko se je kapljica odtrgala od konice injekcijske igle (Cerpič, 2003). Igla je bila vedno enako oddaljena od površine preskušane lamele. S posnetka smo nato izbrali slike kapljice ob času 0, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 45, 60 s od začetka razlivanja. Na vsaki sliki smo v nadaljevanju s programom ImagePro izmerili širino kapljice ob stiku z lesom (D) in višino kapljice (h) (slika 39). Ob predpostavki, da ima kapljica na površini lesa obliko krogelnega odseka, smo kontaktni kot (θ) izračunali na podlagi enačbe:

$$\theta = 2 \cdot \arctan \frac{2h}{D} \quad \dots (10)$$



Slika 39: Princip merjenja kontaktnega kota (levo) ter mikroskop z digitalnim fotoaparatom za ugotavljanje kota omočitve (desno)

Figure 39: The principle for measuring the contact angle (left), and the microscope with a digital camera for measuring the contact angle (right)

Kontaktni kot smo na vsaki lameli izmerili 5-krat (5 kapljic), vsaka skupina z različno stopnjo modifikacije (5 različnih skupin) je imela 4 lamele, tako da je bilo posnetih 100 posnetkov razlivanja kapljice. Iz vsakega posnetka smo analizirali 10 slik ob prej

omenjenih časih, tako da je bilo skupno izmerjenih 1000 slik kapljic. Kontaktni kot smo ugotavljali za FF lepilo in vodo.

3.8 UGOTAVLJANJE PENETRACIJE FF LEPILA

Penetracijo lepila smo ugotavljali s pomočjo mikroskopa in analize slike. Za ugotavljanje penetracije lepila smo najprej izdelali mikroskopske preparate lepilnih spojev. Iz dvoslojnih lepljencev smo izžagali manjše vzorce lepilnih spojev. Ker se je termično modificiran les pri rezanju preparatov na mikrotomu drobil in razpadal, smo uporabili tehniko vklapljanja vzorcev v polietilen glikol. Debeline rezanja preparatov je bila 20 µm. Za vsako stopnjo modifikacije (5 skupin) smo izdelali 5 preparatov prečnega prereza lepilnih spojev, iz vsakega preparata pa smo posneli 4 slike lepilnega spoja. Skupaj je bilo tako posnetih in analiziranih 100 slik lepilnih spojev. Slike so bile posnete z mikroskopom Nikon Eclipse E800 ter fotoaparatom Nikon DS-Fi1 s programom NIS Elements BR 3.0. Vsaka posneti slika je prikazovala 1161 µm širine lepilnega spoja. Za merjenje površin FF lepila je bil uporabljen program ImagePro. Po končanem merjenju površin lepila na posnetih fotografijah smo izračunali efektivno penetracijo. Efektivna penetracija je vsota površin z lepilom na prečnem prerezu v območju lepilnega spoja, deljena s širino proučevanega lepilnega spoja na sliki (Šernek in sod., 1999). Izračunamo jo po enačbi:

$$EP = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{x_0} \quad \dots (11)$$

A_i ... površina posameznega objekta lepila (µm²)

n ... število objektov

x₀ ... širina merjenega lepilnega spoja (µm)

3.9 MERJENJE VREDNOSTI pH LESA

Vrednosti pH lesa smo izmerili s pH metrom Mettler Toledo Seven Easy pH (slika 40) in sicer z merjenjem vrednosti pH mešanice vode in lesnega prahu. Razmerje mešanja vode in lesa smo povzeli po Ingruberju (1958, povzeto po Stamm, 1961), ki navaja, da les prelijemo z 20-kratno količino destilirane vode. Koščke lesa različnih stopenj termične modifikacije smo najprej z mlinčkom (slika 40) zmleli na manjše delce, nato smo 2 g lesnega prahu prelili s 40 g vode, premešali, ter takoj začeli z merjenjem vrednosti pH. Prvih 15 minut smo merili vsakih 5 minut, nato smo interval med meritvami povečali na 15 min. Meritve smo po dveh urah prekinili.



Slika 40: Mlinček za mletje lesa (levo) ter merjenje vrednosti pH s pH metrom (desno)

Figure 40: Grinder for grinding wood (left), and the measurement of pH values using a pH meter (right)

4 REZULTATI

4.1 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA

4.1.1 Izguba mase med termično modifikacijo lesa

Termično modifikacijo lesa smo za vsako izbrano temperaturo modifikacije izvajali dvakrat, ker je bila količina lamel prevelika, da bi modifikacijo pri izbrani temperaturi lahko izvedli naenkrat v komori. Med ponovitvami postopka termične modifikacije (pri isti temperaturi) smo zaznali manjše razlike v izgubi mase, kar smo pripisali variabilnosti lesa. Za vsako temperaturo modifikacije smo izračunali povprečno izgubo mase za obe ponovitvi postopka ter to povprečno vrednost prikazali pri vseh nadaljnjih rezultatih (preglednica 3).

Preglednica 3: Izguba mase lesa glede na temperaturo modifikacije v stari in novi komori

Table 3: Wood mass loss by modification temperature, using the old and new chamber

	Oznaka skupine modifikacije	Temperatura modifikacije (°C)	Oznaka postopka modifikacije	Povprečna izguba mase za vsako izvajanje modifikacije (%)	Povprečna izguba mase za vsako temperaturo modifikacije (%)
Modifikacija v stari komori		180	180-1-4	0,75	0,75
		180	180-5-8	2,22	2,22
		180	180-9-12	0,47	0,47
		220	220-1-4	7,20	7,20
		220	220-5-8	8,66	8,66
Modifikacija v novi komori	TM 150	150	150_1	0,53	0,505
		150	150_2	0,48	
	TM 170	170	170_1	0,82	0,73
		170	170_2	0,64	
	TM 190	190	190_1	1,66	1,90
		190	190_2	2,14	
	TM 210	210	210_1	3,31	3,43
		210	210_2	3,55	
	TM 230	230	230_1	9,02	9,165
		230	230_2	9,31	

Kontrolne lamele niso bile izpostavljene postopku termične modifikacije, vendar smo jih, kot vse ostale lamele, sušili v sušilniku 24 h ali več pri temperaturi 103 °C, da smo ugotovili njihovo vlažnost in gostoto v absolutno suhem stanju. Izgube mase razen vlažnosti pa pri tej temperaturi nismo dosegli, zato je izguba mase za te lamele 0 %. Kontrolne lamele so v nekaterih grafih prikazane kot "modificirane" pri 100 °C.

4.1.2 Ravnovesna vlažnost termično modificiranega lesa

4.1.2.1 Ravnovesna vlažnost termično modificiranega lesa za vroče lepljenje s FF lepilom

Na utrjevanje in kakovost lepilnih spojev vpliva tudi vlažnost lesa lepljencev, zato smo v prvem delu raziskave (vroče lepljenje s FF lepilom) poskušali izločiti vpliv vlažnosti na utrjevanje lepila. Temperaturo (T) in relativno zračno vlažnost (RZV) klim, v katerih smo klimatizirali lamele pred lepljenjem, smo izbrali tako, da je bila končna vlažnost lamel čim bolj podobna/enaka (preglednica 4). Kontrolne lamele smo zato klimatizirali v suhi klimi ($T = 20^\circ\text{C}$, $RZV = 44\%$), lamele modificirane pri 180°C v standardni klimi ($T = 20^\circ\text{C}$, $RZV = 65\%$) ter lamele modificirane pri 220°C v vlažni klimi ($T = 20^\circ\text{C}$, $RVZ = 85\%$). Povprečna vlažnost lamel klimatiziranih pri različnih RZV je tako znašala 9,3 %.

Preglednica 4: Vlažnost lamel pred lepljenjem po klimatiziranju v različnih klimah

Table 4: Moisture content of lamellas before bonding, after conditioning in various climates

Temperatura modifikacije ($^\circ\text{C}$)	Izguba mase (%)	Vlažnost lamel v standardni klimi (%)	Temp. pri klimatiziranju lamel pred lepljenjem ($^\circ\text{C}$)	RZV pri klimatiziranju lamel pred lepljenjem (%)	Povprečna vlažnost lamel pred lepljenjem (%)
Kontrola	0,00	10,9	20	44	9,4
180	0,47	10,1	20	65	10,0
180	0,75	9,6	20	65	9,6
180	2,20	8,6	20	65	8,6
220	7,20	6,7	20	85	9,5
220	8,66	6,0	20	85	8,5

4.1.2.2 Ravnovesna vlažnost termično modificiranega lesa za hladno lepljenje s PVAc, PU in MUF lepilom

V drugem delu raziskave (hladno lepljenje s PVAc, PU in MUF) pa smo želeli ugotoviti tudi vpliv vlažnosti termično modificiranega lesa na utrjevanje lepil. Lamele za drugi del raziskave smo zato po termični modifikaciji klimatizirali v treh različnih klimah:

- v suhi klimi pri $T = 20^\circ\text{C}$, $RZV = 33\%$ (20/33),
- v standardni klimi pri $T = 20^\circ\text{C}$, $RZV = 65\%$ (20/65) ter
- v vlažni klimi pri $T = 20^\circ\text{C}$, $RVZ = 85\%$ (20/85).

Tokrat smo v vsako klimo dali lamele z vsemi stopnjami modifikacije, da bi ugotovili, kako različna stopnja modifikacije vpliva na vlažnost lesa (preglednica 5) ter s tem tudi na lepljenje z nekaterimi lepili. Vlažnost lesa lahko vpliva na utrjevanje lepil, ki utrujejo z oddajanjem topil, npr. vode v les, ter lepil, ki za reakcijo utrjevanja potrebujejo vodo, npr. enokomponentna poliuretanska lepila.

Preglednica 5: Povprečna vlažnost lamel glede na temperaturo modifikacije in uporabljeni pogoji klimatiziranja

Table 5: Average moisture content of lamellas according to temperature of modification and climate conditioning

Temperatura modifikacije (°C)	Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Vlažnost lamel v suhi klimi (20/33) (%)	Vlažnost lamel v standardni klimi (20/65) (%)	Vlažnost lamel v vlažni klimi (20/85) (%)
Kontrola	Kontrola	0,00	8,3	10,9	16,5
150	TM 150	0,51	5,4	8,8	15,5
170	TM 170	0,73	5,3	7,7	14,6
190	TM 190	1,90	5,1	7,3	14,3
210	TM 210	3,43	3,8	6,0	11,3
230	TM 230	9,17	3,3	4,8	9,2

4.2 REOLOŠKE LASTNOSTI LEPIL MED UTRJEVANJEM

Reološke lastnosti lepil pri lepljenju termično modificirane smrekovine smo merili z reometrom. Namesto klasičnih aluminijastih diskov smo uporabili lesene diske iz termično modificiranega lesa. Na meritve reoloških lastnosti lepila lahko vpliva tudi vlažnost teh lesenih diskov, zato smo najprej izmerili elastični strižni modul lesa po različnih pogojih klimatiziranja lesa (20/33, 20/65, 20/85). Za vsako relativno zračno vlažnost klimatiziranja smo ugotovili povprečen elastični strižni modul lesa, ki je bil izračunan kot povprečje modulov preskušancev iz različnih stopenj modifikacije. Razlika v strižnem modulu med različnimi vlažnostmi klimatiziranja je bila majhna, izstopala je le nižja vrednost modula (8 %) pri najbolj vlažni klimi (20/85) (preglednica 6).

Preglednica 6: Povprečni elastični strižni modul lesa glede na vlažnost klimatiziranja

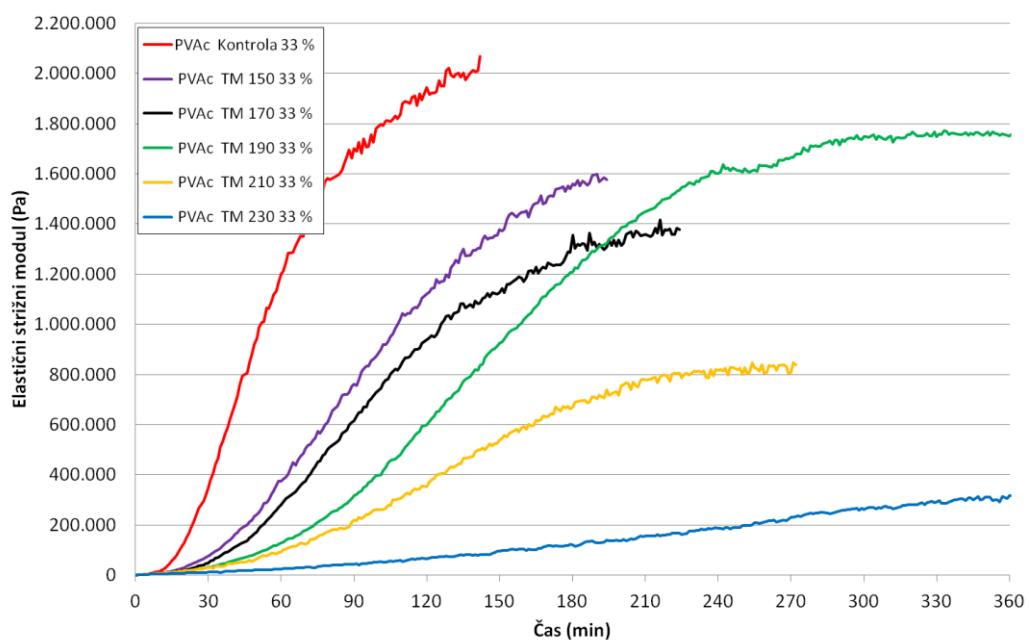
Table 6: The average storage modulus of wood according to the humidity of conditioning

Relativna zračna vlažnost klimatiziranja (%)	Elastični strižni modul - povprečje (GPa)	St. odklon
33	0,9716	0,22
65	0,9721	0,18
85	0,8845	0,19

Na slikah od 41 do 50 so prikazane izbrane krivulje sprememb elastičnega strižnega modula lepilnega spoja med utrjevanjem lepil. Vse prikazane krivulje predstavljajo meritve pri frekvenci obremenjevanja 1 Hz ter amplitudi 0,006 rad.

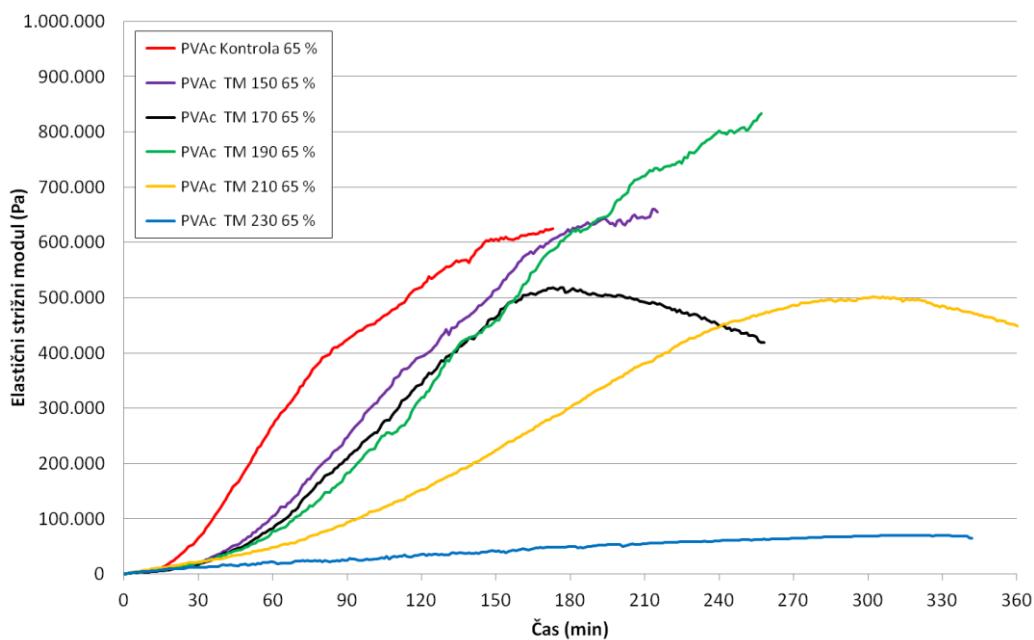
4.2.1 PVAc lepilo

Na sliki 41 je prikazan elastični strižni modul med utrjevanjem PVAc lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v suhi klimi. Izrazito hitrejša je bila rast strižnega modula pri uporabi diskov iz nemodificiranega lesa. Z večanjem stopnje termične modifikacije lesa se je utrjevanje lepila upočasnilo, končna velikost strižnega modula lepilnega spoja pa se je zmanjšala. Podoben vpliv termične modifikacije lesa na utrjevanje lepila smo ugotovili tudi, ko smo uporabili diske, ki so bili klimatizirani v standardni (20/65) (slika 42) in vlažni klimi (20/85) (slika 43), a le s to razliko, da je bil elastični strižni modul nižji pri višjih vlažnostih lesenih diskov.



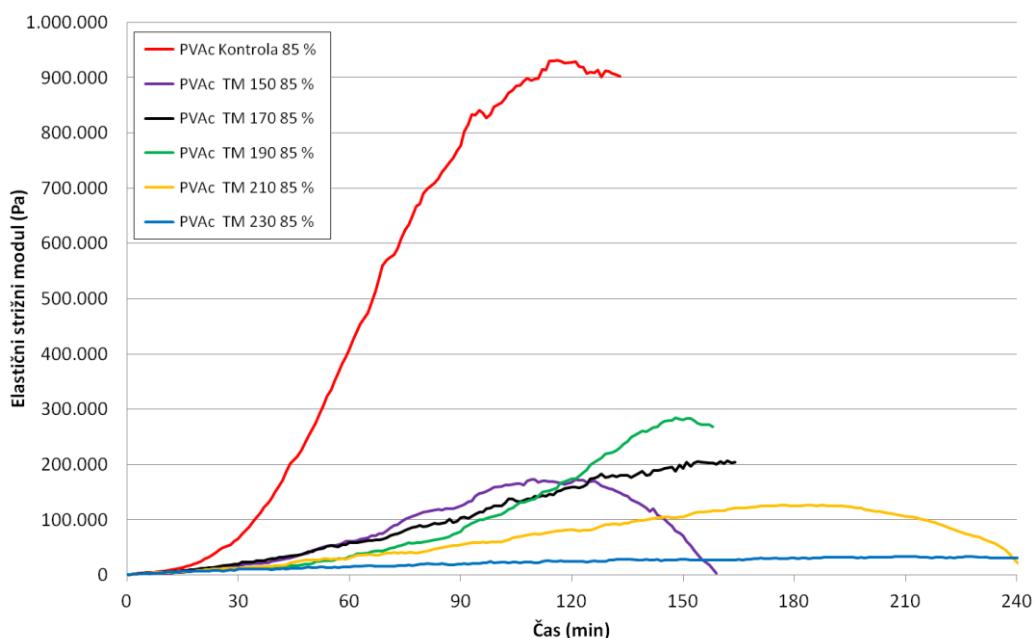
Slika 41: Elastični strižni modul med utrjevanjem PVAc lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v suhi klimi

Figure 41: The storage modulus of the PVAc adhesive bond during curing, for different degrees of thermal modification of wood conditioned in a dry climate



Slika 42: Elastični strižni modul med utrjevanjem PVAc lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v standardni klimi

Figure 42: The storage modulus of the PVAc adhesive bond during curing, for different degrees of thermal modification of wood conditioned in a standard climate



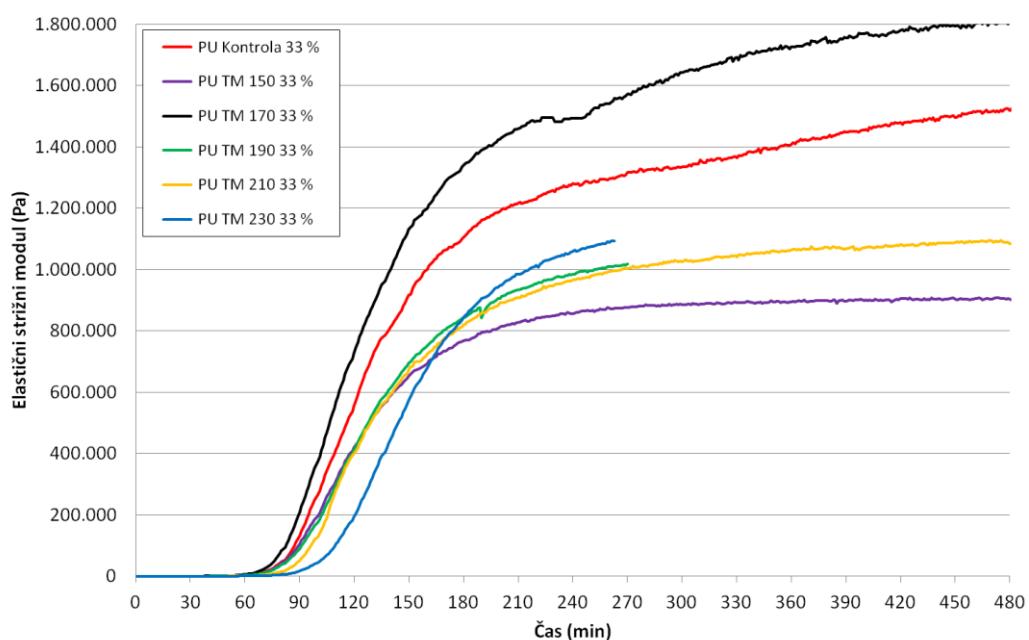
Slika 43: Elastični strižni modul med utrjevanjem PVAc lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v vlažni klimi

Figure 43: The storage modulus of the PVAc adhesive bond during curing, for different degrees of thermal modification of wood conditioned in a humid climate

Z naraščanjem vlažnosti lesenih diskov se je utrjevanje PVAc lepila upočasnilo. Pri največji vlažnosti lesa (klimatiziranje pri 20/85) je bila tudi največja razlika v velikosti končnega elastičnega strižnega modula med lepilnimi spoji z nemodificiranim in lepilnimi spoji s termično modificiranim lesom (slika 43). Višja kot je bila stopnja termične modifikacije lesa, nižji je bil končni elastični strižni modul PVAc lepilnega spoja.

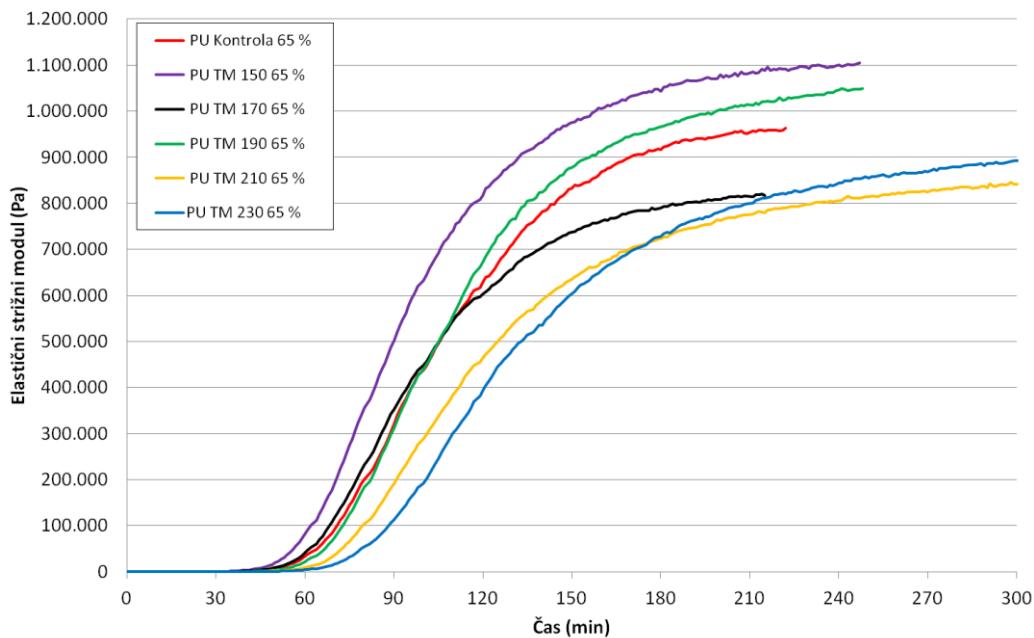
4.2.2 PU lepilo

Enokomponentno poliuretansko lepilo utrjuje s kemično reakcijo z vodo. Proizvajalec lepila navaja, da je za hitrejše utrjevanje potrebno spoje navlažiti, vendar tega nismo storili, saj smo že eleli, da na hitrost utrjevanja vpliva samo voda v lesu. Nemodificiran les je imel v vseh pogojih klimatiziranja najvišjo vlažnost, zato je bilo tudi utrjevanje PU lepila pri lepljenju nemodificiranega lesa vedno med hitrejšimi (slike 44–46). Utrjevanje PU lepila pri lepljenju termično najbolj modificiranega lesa TM 230, ki je imel najnižjo ravnovesno vlažnost, pa je potekalo najpočasneje. Razlika v hitrosti utrjevanja PU lepila pri lepljenju nemodificiranega in najbolj modificiranega lesa ni bila tako izrazita kot pri lepljenju s PVAc lepilom. Največja razlika v hitrosti utrjevanja PU lepila glede na različne stopnje modifikacije lesa je bila prisotna pri diskih klimatiziranih v vlažni klimi (20/85) (slika 46).



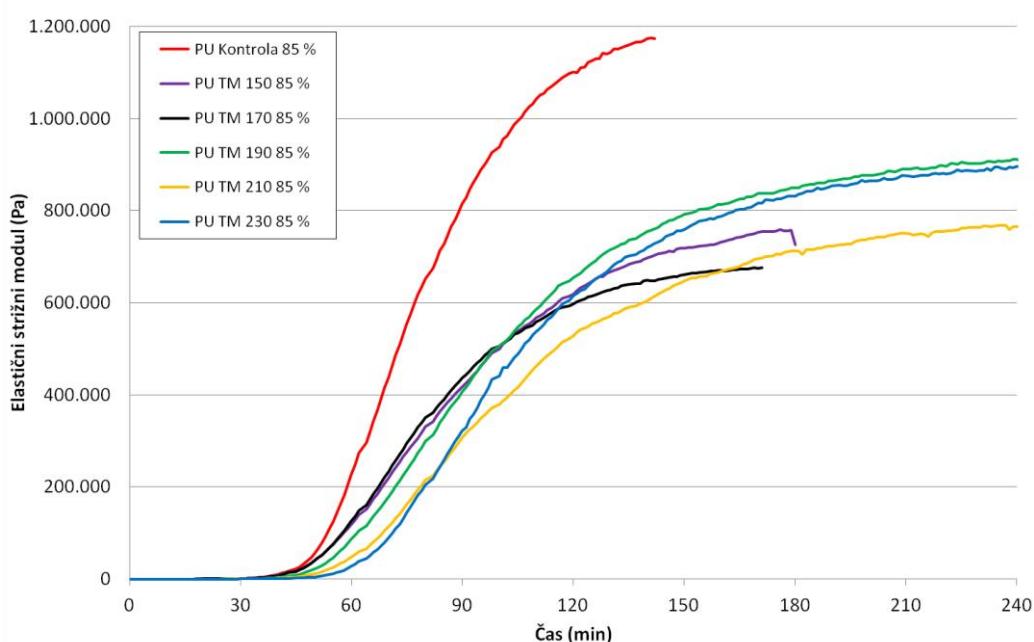
Slika 44: Elastični strižni modul med utrjevanjem PU lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v suhi klimi

Figure 44: The storage modulus of the PU adhesive bond during curing, for different degrees of thermal modification of wood conditioned in a dry climate



Slika 45: Elastični strižni modul med utrjevanjem PU lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v standardni klimi

Figure 45: The storage modulus of the PU adhesive bond during curing, for different degrees of thermal modification of wood conditioned in a standard climate



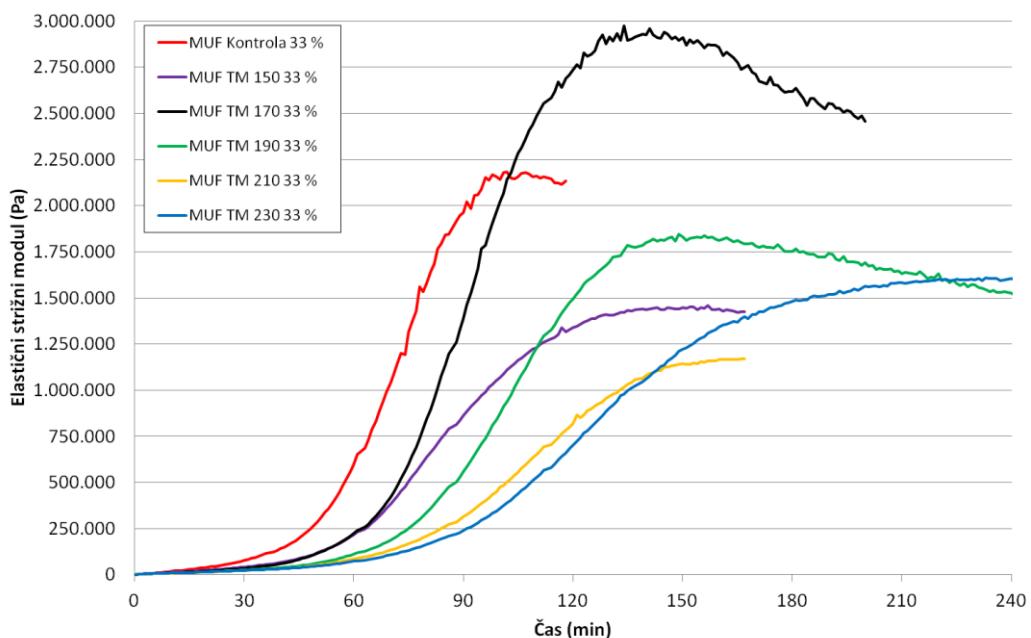
Slika 46: Elastični strižni modul med utrjevanjem PU lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v vlažni klimi

Figure 46: The storage modulus of the PU adhesive bond during curing, for different degrees of thermal modification of wood conditioned in a humid climate

Z naraščanjem vlažnosti lesa pred lepljenjem se je skrajševal čas utrjevanja PU lepila. Končni strižni modul PU spojev se je zmanjševal z naraščajočo stopnjo termične modifikacije, vendar ne tako izrazito kot pri PVAc lepilu.

4.2.3 MUF lepilo

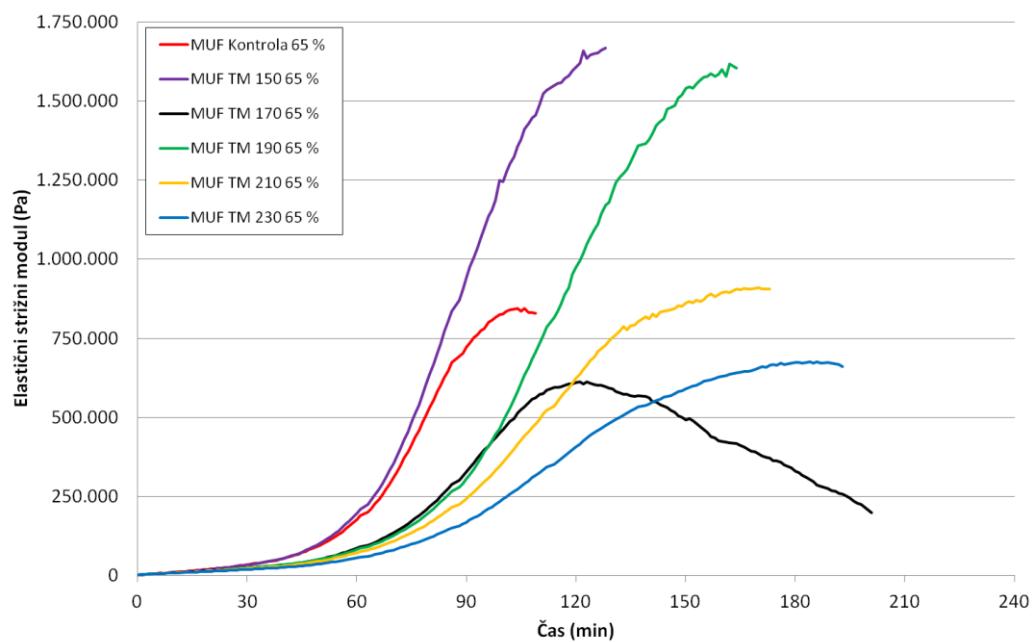
MUF lepilo je najhitreje utrdilo pri lepljenju nemodificiranega lesa, najpočasneje pa pri lepljenju termično najbolj modificiranega lesa (slika 47). Podoben vpliv termične modifikacije lesa na utrjevanje MUF lepila smo ugotovili tudi, ko smo uporabili diske, ki so bili klimatizirani v standardni (20/65) (slika 48) in vlažni klimi (20/85) (slika 49), a le s to razliko, da je bil elastični strižni modul nižji pri višjih vlažnostih lesenih diskov.



Slika 47: Elastični strižni modul med utrjevanjem MUF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v suhi klimi

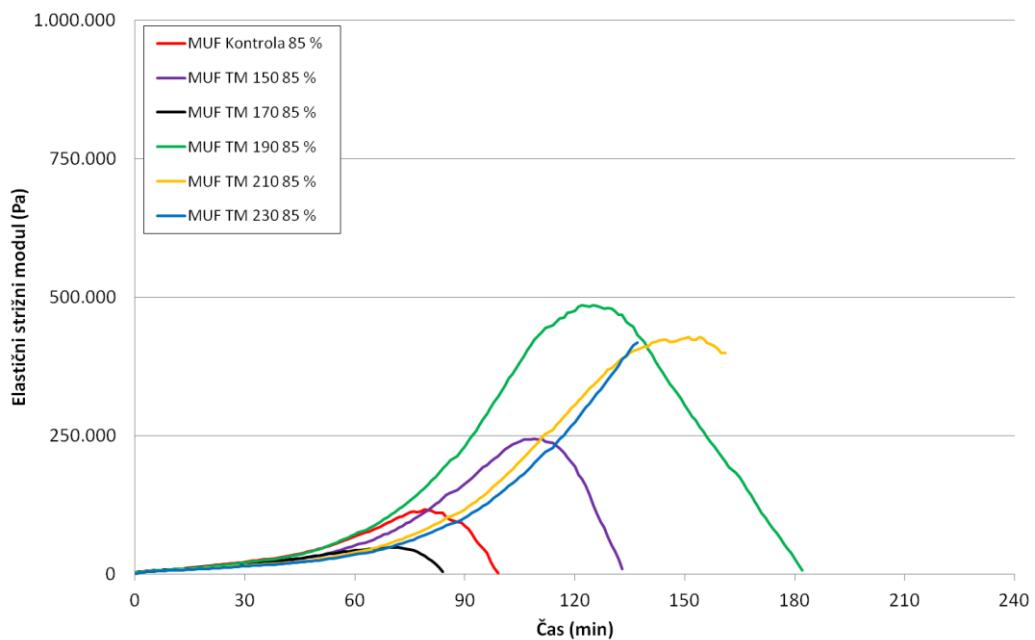
Figure 47: The storage modulus of the MUF adhesive bond during curing, for different degrees of thermal modification of wood conditioned in a dry climate

Z naraščajočo vlažnostjo lesa je močno padla končna velikost elastičnega strižnega modula MUF lepilnega spoja (slike 47–49). Vzrok za to bi lahko bila slabša absorpcija vode iz MUF lepila v termično modificiran les.



Slika 48: Elastični strižni modul med utrjevanjem MUF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v standardni klimi

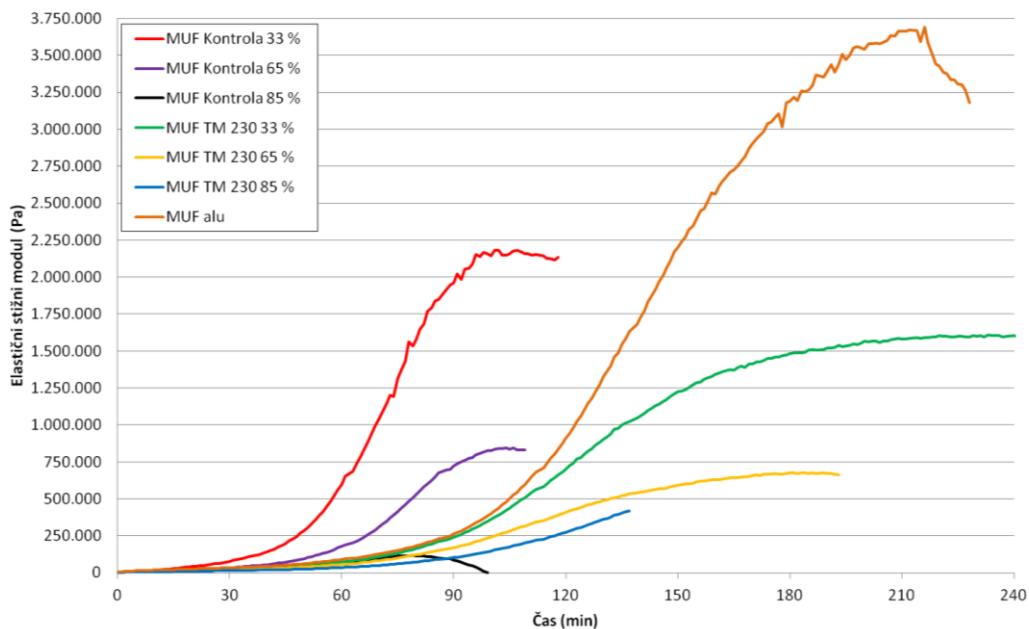
Figure 48: The storage modulus of the MUF adhesive bond during curing, for different degrees of thermal modification of wood conditioned in a standard climate



Slika 49: Elastični strižni modul med utrjevanjem MUF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije lesa klimatiziranega v vlažni klimi

Figure 49: The storage modulus of the MUF adhesive bond during curing, for different degrees of thermal modification of wood conditioned in a humid climate

Slika 50 predstavlja utrjevanje MUF lepila pri uporabi aluminijastih diskov v primerjavi z utrjevanjem MUF lepila pri uporabi diskov iz nemodificiranega in najbolj modificiranega lesa (TM 230).



Slika 50: Elastični strižni modul med utrjevanjem MUF lepilnega spoja pri uporabi diskov iz nemodificiranega, TM 230 lesa ter aluminija

Figure 50: The storage modulus of the MUF adhesive bond during curing, with the use of discs from non-modified wood, TM 230 and aluminium

Velikost končnega strižnega modula MUF lepilnega spoja se je zmanjševala z vlažnostjo lepljenega lesa (slike 47–50). Predvidevali smo, da je to posledica slabše adsorpcije vode iz lepilnega spoja v vlažen les in s tem preostale vode v lepilnem spoju, ki vpliva na končno trdnost lepila. Vendar smo pri utrjevanju lepila pri uporabi aluminijastih diskov (slika 50), ki ne vpijajo vode in kemično ne reagirajo z lepilom dobili visoke končne vrednosti strižnega modula lepilnega spoja. Če bi slabša absorpcija vode vplivala na vrednost končnega strižnega modula, bi moral biti končni strižni modul lepilnega spoja pri aluminijastih diskih najnižji. Torej slabša absorpcija vode iz lepilnega spoja ni razlog za nižji končni strižni modul MUF spoja.

4.3 MEHANSKE LASTNOSTI LEPILNIH SPOJEV

4.3.1 Mehanske lastnosti FF lepilnih spojev pri vroče lepljenih dvoslojnih lepljencih

4.3.1.1 Strižna trdnost spojev in delež loma po lesu

Mehanske lastnosti spojev smo v prvem delu raziskave preskušali po standardu EN 13354:2008. Ta standard je namenjen testiranju kakovosti zlepljenosti lesenih masivnih plošč. Preskušance z lepilnimi spoji izžagamo iz plošč in jih ustrezno pripravimo. Postopek priprave izbiramo glede na področje uporabe in sicer priprava 1 za suhe pogoje uporabe, priprava 2 za vlažne pogoje in priprava 3 za zunanjo uporabo. Testiranje suhih preskušancev v standardu ni predpisano, vendar smo to pripravo v naši raziskavi dodali, da bi ugotovili razlike med suhimi spoji in mokrimi spoji.

Uporabili smo naslednje priprave preskušancev:

- suhi preskušanci: 7 dni klimatiziranja v standardni klimi ($T = 20^\circ\text{C}$, $RZV = 65\%$),
- priprava 1: 24 ur namakanja v hladni vodi (20°C),
- priprava 2: 6 ur kuhanja v vreli vodi, 1 ura ohlajanja v hladni vodi (20°C) ter
- priprava 3: 4 ure kuhanja v vreli vodi, 16–20 ur sušenja pri 60°C , 4 ure kuhanja v vreli vodi, 1 ura ohlajanja v hladni vodi (20°C).

Po končani pripravi preskušancev smo lepilne spoje strižno testirali. Kot rezultat smo navedli strižno trdnost spoja, delež loma po lesu ter ustreznost za določene pogoje uporabe. V standardu EN 13353:2008 so navedene zahteve, katerim mora plošča ustrezzati za uporabo v določenih pogojih npr. plošča za suhe pogoje uporabe, za vlažne pogoje ali zunanjo uporabo. Osnovna zahteva za vse postopke priprave je, da mora biti 5 percentil strižne trdnosti spojev večji od $2,5 \text{ N/mm}^2$, ter da je delež loma po lesu večji od 40 %.

Preglednica 7: Povprečna strižna trdnost FF lepilnih spojev ter delež loma po lesu glede na različne stopnje termične modifikacije lesa za suhe preskušance in pripravo 1

Table 7: Average shear strength and wood failure of the PF adhesive bonds for different degrees of thermal modification, in the case of the dry specimens and pre-treatment method 1

Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Priprava preskušancev					
		Suhi preskušanci			Priprava 1		
		Povpr. delež loma po lesu (%)	5-perc. strižne trdnosti (N/mm^2)	Povpr. strižna trdnost (N/mm^2)	Povpr. delež loma po lesu (%)	5-perc. strižne trdnosti (N/mm^2)	Povpr. strižna trdnost (N/mm^2)
Kontrola	0,00	76	7,00	8,55	86	2,98	3,87
TM 180-1	0,47	73	3,89	6,76	44	3,87	4,36
TM 180-2	0,75	89	6,04	7,94	43	3,36	4,11
TM 180-3	2,20	45	6,68	8,35	15	3,30	4,44
TM 220-1	7,20	65	5,38	6,16	9	2,43	3,93
TM 220-2	8,66	70	4,00	4,92	30	2,24	3,16

Preglednica 8: Povprečna strižna trdnost FF lepilnih spojev ter delež loma po lesu glede na različne stopnje termične modifikacije lesa za pripravo 2 in pripravo 3

Table 8: Average shear strength and wood failure of the PF adhesive bonds for different degrees of thermal modification, for pre-treatment methods 2 and 3

Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Priprava preskušancev					
		Priprava 2			Priprava 3		
		Povpr. delež loma po lesu (%)	5-perc. strižne trdnosti (N/mm ²)	Povpr. strižna trdnost (N/mm ²)	Povpr. delež loma po lesu (%)	5-perc. strižne trdnosti (N/mm ²)	Povpr. strižna trdnost (N/mm ²)
Kontrola	0,00	99	3,40	3,69	97	3,51	3,73
TM 180-1	0,47	36	3,46	3,72	69	3,63	4,00
TM 180-2	0,75	63	3,32	3,67	55	2,00	3,19
TM 180-3	2,20	14	3,21	3,61	35	1,66	3,05
TM 220-1	7,20	26	2,97	3,75	18	1,03	2,31
TM 220-2	8,66	34	2,40	3,10	23	0,51	1,91

Strižna trdnost suhih spojev je padala s stopnjo termične modifikacije lesa (preglednici 7 in 8), vendar je bil delež loma po lesu visok pri vseh skupinah modifikacije. To nakazuje, da je bila pri suhih preskušancih nižja ugotovljena trdnost spojev predvsem posledica zmanjšane trdnosti lesa zaradi termične modifikacije.

Po 24-urnem namakanju preskušancev v vodi (priprava 1) se je trdnost spojev zmanjšala približno na polovico, delež loma po lesu pa je ostal visok le še pri preskušancih iz nemodificiranega lesa. Strižna trdnost spojev se je po pripravi 2 še znižala. To je bilo pričakovano, saj je priprava 2 ostrejša od priprave 1. Delež loma po lesu je ostal visok le pri nemodificiranemu lesu, pri ostalih preskušancih pa se je zelo zmanjšal. Pri pripravi 3, ki je bila najostrejša izmed vseh priprav, se je trdnost spojev pri višjih stopnjah modifikacije še zmanjšala glede na prejšnje priprave preskušancev.

4.3.2 Mehanske lastnosti PVAc, PU in MUF lepilnih spojev pri hladno lepljenih troslojnih lepljencih

4.3.2.1 Strižna trdnost spojev in delež loma po lesu

4.3.2.1.1 PVAc lepilo

Strižna trdnost PVAc lepilnih spojev je padala s stopnjo termične modifikacije lesa (preglednica 9), vendar je to postal izrazito šele pri temperaturah modifikacije nad 170 °C. Strižna trdnost spojev je bila nižja zaradi zmanjšane trdnosti termično modificiranega lesa ter zaradi zmanjšane trdnosti samega lepljnega spoja.

Trdnosti PVAc lepilnih spojev iz lamel klimatiziranih pri različnih klimah (20/33, 20/65, 20/85) se niso bistveno razlikovale. Le delež loma po lesu je bil pri lepljencih iz lamel iz vlažne klime (20/85) nižji, kar je verjetno posledica visoke vlažnosti teh lamel pri lepljenju.

Preglednica 9: Povprečna strižna trdnost PVAc lepilnih spojev in delež loma po lesu za suhe preskušance glede na stopnjo termične modifikacije in RZV klimatiziranja lamel pred lepljenjem

Table 9: Average shear strength and wood failure of the dry PVAc adhesive bonds for different degrees of thermal modification and humidity of conditioning before bonding

Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Pogoji klimatiziranja lamel pred lepljenjem					
		Suha klima (20/33)		Standardna klima (20/65)		Vlažna klima (20/85)	
		Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)	Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)	Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)
Kontrola	0,00	99	8,31	100	9,09	100	9,70
TM 150	0,51	78	8,37	100	8,62	96	9,15
TM 170	0,73	93	7,67	100	7,72	80	6,71
TM 190	1,90	96	7,55	99	8,40	88	8,07
TM 210	3,43	73	5,46	82	4,96	68	4,22
TM 230	9,17	44	3,33	50	4,30	27	2,96

Tipična površina loma PVAc lepilnega spoja je bila gladka, brez izrazito izstopajočih vlaken lesa. Pri nemodificiranem lesu in nižjih stopnjah termične modifikacije lesa je lom potekal po lesu izven lepilnega spoja, pri bolj modificiranih preskušancih pa je prihajalo do loma po lepilnem spoju, brez zahajanja loma v les (slika 51).



Slika 51: Tipičen lom suhih preskušancev nemođificiranega lesa (levo) ter TM 230 (desno)

Figure 51: Typical wood failure for dry specimens of non-modified wood (left) and TM 230 (right)

Strižna trdnost PVAc lepilnih spojev je po 24 urah namakanja v vodi padla pod polovico začetne trdnosti suhih spojev (preglednica 10).

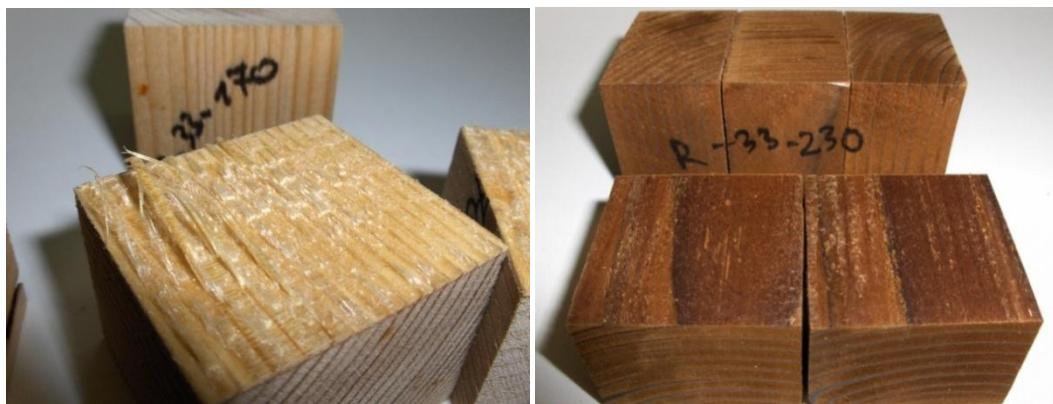
Preglednica 10: Povprečna strižna trdnost PVAc lepilnih spojev in delež loma po lesu po 24 urah namakanja v vodi glede na stopnjo termične modifikacije in RZV klimatiziranja lamel pred lepljenjem

Table 10: Average shear strength and wood failure of the PVAc adhesive bonds (after 24 h soaking in water) for different degrees of thermal modification and humidity of conditioning before bonding

Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Pogoji klimatiziranja lamel pred lepljenjem					
		Suha klima (20/33)		Standardna klima (20/65)		Vlažna klima (20/85)	
		Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)	Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)	Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)
Kontrola	0,00	22	2,25	43	2,58	71	2,91
TM 150	0,51	86	1,80	54	3,43	54	2,37
TM 170	0,73	100	2,56	85	3,03	55	2,72
TM 190	1,90	85	2,31	77	3,02	59	1,72
TM 210	3,43	24	1,15	44	2,04	18	1,31
TM 230	9,17	23	1,10	18	1,41	2	0,42

Prav tako kot strižna trdnost PVAc lepilnih spojev je po namakanju padel tudi delež loma po lesu. Izstopali so predvsem preskušanci iz nemodificiranega lesa, ki so imeli delež loma po lesu le 22 % (20/33) oz. 43 % (20/65). Preskušanci, lepljeni pri istih pogojih, toda preskušani suhi, pa so imeli 99–100 % delež loma po lesu. To bi lahko bila posledica velikega navzema vode in nabrekanja lesa, ki je povzročilo velike obremenitve spoja in pokanje spoja po lepilu kljub temu, da je lepilo imelo visoko trdnost pri suhih preskušancih. Odstopal je tudi delež loma po lesu pri dveh skupinah lepljencev iz najbolj modificiranih lamel, pri katerih sta bila navzem vode in s tem nabrekanje lesa manjša kot pri nemodificiranih lamelah. Problem je verjetno v nepopolnem utrjevanju lepila, saj smo že pri suhih preskušancih opazili nizek delež loma po lesu.

Videz površine loma preskušancev po namakanju se je razlikoval med nemodificiranimi in modificiranimi lepljenci. Lepljenci iz nemodificiranega lesa ali iz skupin z nižjo stopnjo modifikacije (slika 52, levo) so imeli izrazito vlaknat lom, ni pa bilo izrazitega loma izven lepilnega spoja. Lepljenci iz lesa z višjo stopnjo termične modifikacije so imeli visok delež loma po lepilu (slika 52, desno).



Slika 52: Razlika v površini loma preskušancev po namakanju med različnimi skupinami modifikacije; vlaknat lom TM 170 (levo) ter lom po lepilu TM 230 (desno)

Figure 52: The difference in appearance of the wood fracture area between groups with different degrees of modification: fibrous fracture of TM 170 (left), and adhesive fracture of TM 230 (right)

4.3.2.1.2 PU lepilo

Strižna trdnost PU lepilnih spojev suhih preskušancev je padla s stopnjo termične modifikacije lesa (preglednica 11), vendar precej manj kot pri PVAc lepilu. Med lepilnimi spoji lamel, klimatiziranih pri različnih vlažnostih ni bilo bistvenih razlik. Delež loma po lesu je bil pri vseh stopnjah modifikacije in vlažnostih klimatiziranja nad 90 %.

Preglednica 11: Povprečna strižna trdnost PU lepilnih spojev in delež loma po lesu za suhe preskušance glede na stopnjo termične modifikacije in RZV klimatiziranja lamel pred lepljenjem

Table 11: Average shear strength and wood failure of the dry PU adhesive bonds for different degrees of thermal modification and humidity of conditioning before bonding

Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Pogoji klimatiziranja lamel pred lepljenjem					
		Suha klima (20/33)		Standardna klima (20/65)		Vlažna klima (20/85)	
		Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)	Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)	Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)
Kontrola	0,00	95	8,68	97	9,05	98	8,94
TM 150	0,51	99	9,26	96	9,43	93	8,53
TM 170	0,73	100	10,31	96	8,55	99	9,62
TM 190	1,90	100	9,05	100	8,96	98	8,33
TM 210	3,43	100	8,27	100	9,26	100	8,05
TM 230	9,17	95	7,85	100	7,01	100	7,36

Po 24-urnem namakanju v vodi je strižna trdnost PU lepilnih spojev padla na približno polovico trdnosti suhih spojev, vendar smo opazili ravno nasproten trend kot pri suhih preskušancih. Trdnost lepilnih spojev je s stopnjo termične modifikacije naraščala (preglednica 12). Tako kot trdnost se je tudi delež loma po lesu s stopnjo termične

modifikacije povečal iz 66 % pri nemodificiranih lamelah na 100 % pri najbolj modificiranem lesu (TM 230, klimatiziran pri 20/33).

Preglednica 12: Povprečna strižna trdnost PU lepilnih spojev in delež loma po lesu po 24-ih urah namakanja v vodi glede na stopnjo termične modifikacije in RZV klimatiziranja lamel pred lepljenjem

Table 12: Average shear strength and wood failure of the PU adhesive bonds (after 24 h soaking in water) for different degrees of thermal modification and humidity of conditioning before bonding

Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Pogoji klimatiziranja lamel pred lepljenjem					
		Suha klima (20/33)		Standardna klima (20/65)		Vlažna klima (20/85)	
		Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)	Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)	Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)
Kontrola	0,00	66	4,06	62	4,34	94	4,17
TM 150	0,51	90	4,40	80	4,98	80	4,82
TM 170	0,73	88	5,30	90	4,94	87	5,03
TM 190	1,90	95	5,26	82	4,78	88	4,93
TM 210	3,43	100	5,57	88	6,10	98	5,98
TM 230	9,17	100	5,87	99	5,29	100	5,73

4.3.2.1.3 MUF lepilo

Strižna trdnost suhih MUF lepilnih spojev je padala s stopnjo termične modifikacije lesa (preglednica 13) bolj kot pri PU lepilu, vendar manj kot pri PVAc lepilu. Delež loma po lesu je bil vedno precej visok (nad 87 %), zato smo na podlagi meritev sklepali, da je padec strižne trdnosti spojev predvsem posledica znižanja trdnosti termično modificiranega lesa. Med MUF lepilnimi spoji iz lamel, klimatiziranih pri različnih zračnih vlažnostih ni bilo velikih razlik v strižni trdnosti.

Preglednica 13: Povprečna strižna trdnost MUF lepilnih spojev in delež loma po lesu za suhe preskušance glede na stopnjo termične modifikacije in RZV klimatiziranja lamel pred lepljenjem

Table 13: Average shear strength and wood failure of the dry MUF adhesive bonds for different degrees of thermal modification and humidity of conditioning before bonding

Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Pogoji klimatiziranja lamel pred lepljenjem					
		Suha klima (20/33)		Standardna klima (20/65)		Vlažna klima (20/85)	
		Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)	Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)	Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)
Kontrola	0,00	87	8,89	100	8,23	99	9,18
TM 150	0,51	100	7,32	98	8,38	100	8,32
TM 170	0,73	100	8,46	100	9,28	100	8,90
TM 190	1,90	94	8,98	98	7,52	100	8,67
TM 210	3,43	99	6,55	98	6,88	100	8,05
TM 230	9,17	97	7,76	99	6,33	94	6,05

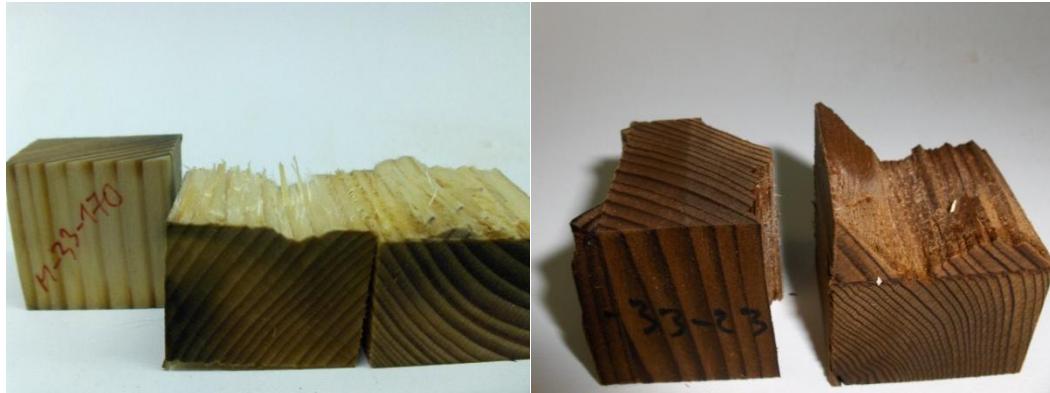
Trdnost MUF lepilnih spojev je po namakanju v vodi padla na polovico trdnosti suhih spojev (preglednica 14). Delež loma po lesu je bil vedno 100 %, torej je zmanjšanje trdnosti spojev posledica padca trdnosti lesa po namakanju. Med različnimi stopnjami termične modifikacije ni bilo izrazito velikih razlik v trdnosti spojev, vendar je viden podoben trend naraščanja trdnosti lepilnih spojev mokrih preskušancev s stopnjo termične modifikacije kot pri PU lepilu.

Preglednica 14: Povprečna strižna trdnost MUF lepilnih spojev in delež loma po lesu po 24-ih urah namakanja v vodi glede na stopnjo termične modifikacije in RZV klimatiziranja lamel pred lepljenjem

Table 14: Average shear strength and wood failure of the MUF adhesive bonds (after 24 h soaking in water) for different degrees of thermal modification and humidity of conditioning before bonding

Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Pogoji klimatiziranja lamel pred lepljenjem					
		Suha klima (20/33)		Standardna klima (20/65)		Vlažna klima (20/85)	
		Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)	Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)	Povprečni delež loma po lesu (%)	Povprečna strižna trdnost (N/mm ²)
Kontrola	0,00	100	4,45	100	4,74	100	4,86
TM 150	0,51	100	4,26	100	4,46	100	4,30
TM 170	0,73	100	4,90	100	4,85	100	5,32
TM 190	1,90	100	4,71	100	4,35	100	5,08
TM 210	3,43	100	4,58	100	5,09	100	5,72
TM 230	9,17	100	5,76	100	4,68	100	4,75

Pri MUF lepilnih spojih je prihajalo do lomov bolj izrazito izven ravnine lepilnega spoja (slika 53). Pri nemodificiranem lesu, TM 150 in TM 170 je bila površina loma vlaknata, pri bolj termično modificiranem lesu pa brez izrazitih vlaken.



Slika 53: Tipičen lom po lesu z izrazitim lomom izven ravnine lepilnega spoja, vlaknat lom TM 170 (levo) ter TM 230 (desno)

Figure 53: Typical wood failure with pronounced failure outside the bondline; fibrous fracture of TM 170 (left) and TM 230 (right)

4.3.2.2 Delaminacija lepilnih spojev

Standard SIST EN 386 predpisuje, da je lahko skupna delaminacija lepilnih spojev največ 4 %, maksimalna delaminacija pa največ 40 %. Standard velja za lepila za lepljene nosilce, v naši raziskavi pa je temu pogoju ustrezalo le MUF lepilo. Ostali dve lepili nista bili namenjeni za konstrukcijsko uporabo, vendar smo zahteve standarda vseeno uporabili z vidika primerjave rezultatov dobljenih z različnimi lepili.

4.3.2.2.1 Skupna delaminacija lepilnih spojev

4.3.2.2.1.1 PVAc lepilo

Skupna delaminacija PVAc lepilnih spojev je bila izrazito velika (preglednica 15). S temperaturo termične modifikacije se je skupna delaminacija PVAc lepilnih spojev povečevala. Pri nemodificiranih lamelah lepljenih po klimatiziranju v standardni klimi (20/65) je povprečno znašala 17 %, pri TM 230 pa kar 54 %. Posamezne vrednosti so bile tudi višje, celo do 98 %.

Preglednica 15: Skupna delaminacija PVAc lepilnih spojev

Table 15: Total delamination of the PVAc adhesive bonds

Pogoji klimatiziranja lamel pred lepljenjem	Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Skupna delaminacija Preskušanec 1 (%)	Skupna delaminacija Preskušanec 2 (%)	Skupna delaminacija Preskušanec 3 (%)	Povprečna skupna delaminacija (%)
Suha klima (20/33)	Kontrola	0,00	31	43	19	31
	TM 150	0,51	0	0	14	5
	TM 170	0,73	34	25	29	29
	TM 190	1,90	39	34	65	46
	TM 210	3,43	65	55	73	64
	TM 230	9,17	56	41	61	53
Standardna klima (20/65)	Kontrola	0,00	17	11	22	17
	TM 150	0,51	3	6	0	3
	TM 170	0,73	0	0	0	0
	TM 190	1,90	0	0	18	6
	TM 210	3,43	21	26	41	29
	TM 230	9,17	68	52	41	54
Vlažna klima (20/85)	Kontrola	0,00	0	0	0	0
	TM 150	0,51	19	18	23	20
	TM 170	0,73	29	34	49	37
	TM 190	1,90	33	62	45	47
	TM 210	3,43	52	62	65	60
	TM 230	9,17	68	79	98	82

Na sliki 54 je nekaj primerov delaminacije PVAc lepilnih spojev. Večinoma je prišlo do delaminacije spojev na robu čelnega prereza preskušanca in nato do odpiranja spoja proti sredini preskušanca. Do odpiranja spojev nikoli ni prišlo med namakanjem v vodi, ampak šele v fazi sušenja, ko je prišlo do krčenja lesa in nastanka napetosti v spojih ter izpostavitev lepilnega spoja povišani temperaturi.



Slika 54: Primeri delaminacije PVAc lepilnih spojev pri preskušancih TM 230 iz lamel, pred lepljenjem klimatiziranih pri različnih RZV

Figure 54: Examples of delamination of the PVAc adhesive bonds for specimens from the TM 230 lamellas conditioned in different humidities before bonding

4.3.2.2.1.2 PU lepilo

Skupna delaminacija PU lepilnih spojev (preglednica 16) je bila majhna v primerjavi s PVAc lepilom. Povprečna skupna delaminacija za nemodificirane lamele lepljene po klimatiziranju v standardni klimi je bila 2 %, pri najbolj modificiranih lamelah (TM 230) pa 0 %. Največja posamezna skupna delaminacija je bila 11 % pri TM 150, lepljenem po klimatiziranju v suhi klimi.

Preglednica 16: Skupna delaminacija PU lepilnih spojev

Table 16: Total delamination of the PU adhesive bonds

Pogoji klimatiziranja lamel pred lepljenjem	Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Skupna delaminacija Preskušanec 1 (%)	Skupna delaminacija Preskušanec 2 (%)	Skupna delaminacija Preskušanec 3 (%)	Povprečna skupna delaminacija (%)
Suha klima (20/33)	Kontrola	0,00	10	0	0	3
	TM 150	0,51	0	11	1	4
	TM 170	0,73	0	0	1	0
	TM 190	1,90	0	0	0	0
	TM 210	3,43	0	0	0	0
	TM 230	9,17	0	0	0	0
Standardna klima (20/65)	Kontrola	0,00	0	4	3	2
	TM 150	0,51	2	3	0	2
	TM 170	0,73	0	0	0	0
	TM 190	1,90	0	0	0	0
	TM 210	3,43	0	0	0	0
	TM 230	9,17	0	0	0	0
Vlažna klima (20/85)	Kontrola	0,00	0	0	0	0
	TM 150	0,51	0	4	1	2
	TM 170	0,73	1	1	0	1
	TM 190	1,90	0	0	0	0
	TM 210	3,43	0	0	0	0
	TM 230	9,17	0	0	0	0



Slika 55: Primeri delaminacije PU lepilnih spojev pri preskušancih z različno stopnjo modifikacije lesa (TM 150, TM 170 in TM 230)

Figure 55: Examples of delamination of the PU adhesive bonds for specimens with different degrees of thermal modification (TM 150, TM 170 and TM 230)

4.3.2.2.1.3 MUF lepilo

Skupna delaminacija MUF lepilnih spojev (slika 56) je bila majhna (preglednica 17), primerljiva s PU lepilom in je povprečno znašala 0 %. Izstopali so le preskušanci, kjer so bile uporabljene najbolj modificirane lamele, klimatizirane v standardni (20/65) in vlažni klimi (20/85), kjer je povprečna delaminacija znašala 4 %. Posamezne najvišje vrednosti delaminacije v tej skupini najbolj modificiranih lamel so bile do 6 %.

Preglednica 17: Skupna delaminacija MUF lepilnih spojev

Table 17: Total delamination of the MUF adhesive bonds

Pogoji klimatiziranja lamel pred lepljenjem	Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Skupna delaminacija Preskušanec 1 (%)	Skupna delaminacija Preskušanec 2 (%)	Skupna delaminacija Preskušanec 3 (%)	Povprečna skupna delaminacija (%)
Suha klima (20/33)	Kontrola	0,00	0	0	0	0
	TM 150	0,51	0	0	0	0
	TM 170	0,73	0	2	0	1
	TM 190	1,90	0	2	0	1
	TM 210	3,43	0	0	1	0
	TM 230	9,17	0	0	0	0
Standardna klima (20/65)	Kontrola	0,00	0	1	0	0
	TM 150	0,51	0	1	0	0
	TM 170	0,73	0	0	0	0
	TM 190	1,90	1	0	0	0
	TM 210	3,43	0	0	0	0
	TM 230	9,17	6	3	3	4
Vlažna klima (20/85)	Kontrola	0,00	0	0	0	0
	TM 150	0,51	0	0	0	0
	TM 170	0,73	0	0	0	0
	TM 190	1,90	0	0	0	0
	TM 210	3,43	0	0	0	0
	TM 230	9,17	5	4	4	4



Slika 56: Primeri delaminacije MUF lepilnih spojev pri preskušancih z različno stopnjo modifikacije lesa (nemodificirani, TM 230)

Figure 56: Examples of delamination of the MUF adhesive bonds for specimens with different degrees of thermal modification (non-modified, TM 230)

4.3.2.2.2 Maksimalna delaminacija lepilnih spojev

Dovoljena maksimalna delaminacija lepilnih spojev po standardu EN 386 za lepljene nosilce lahko znaša do 40 %. Lepilo namenjeno za izdelavo lepljenih nosilcev je bilo v naši raziskavi le MUF in je izpolnjevalo pogoje standarda, saj je bila najvišja maksimalna delaminacija le 5 % (preglednica 18). Pogojem standarda bi zadostilo tudi PU lepilo z največ 8 % maksimalno delaminacijo. Maksimalna delaminacija pri PVAc lepilu pa je v večini primerov presegla zahteve standarda in je znašala tudi do 50 %.

Preglednica 18: Maksimalna delaminacija lepilnih spojev (%)

Table 18: Maximum delamination of the adhesive bonds (%)

Pogoji klimatiziranja lamel pred lepljenjem	Oznaka preskušancev	Izguba mase (%)	Vrsta lepila		
			PVAc	PU	MUF
Suha klima (20/33)	Kontrola	0,00	41	6	0
	TM 150	0,51	17	5	0
	TM 170	0,73	37	2	3
	TM 190	1,90	39	0	3
	TM 210	3,43	50	0	2
	TM 230	9,17	36	0	0
Standardna klima (20/65)	Kontrola	0,00	33	8	1
	TM 150	0,51	12	4	2
	TM 170	0,73	0	0	0
	TM 190	1,90	22	0	2
	TM 210	3,43	50	0	0
	TM 230	9,17	50	0	5
Vlažna klima (20/85)	Kontrola	0,00	0	0	0
	TM 150	0,51	30	3	0
	TM 170	0,73	35	2	0
	TM 190	1,90	22	0	0
	TM 210	3,43	27	0	0
	TM 230	9,17	50	0	7

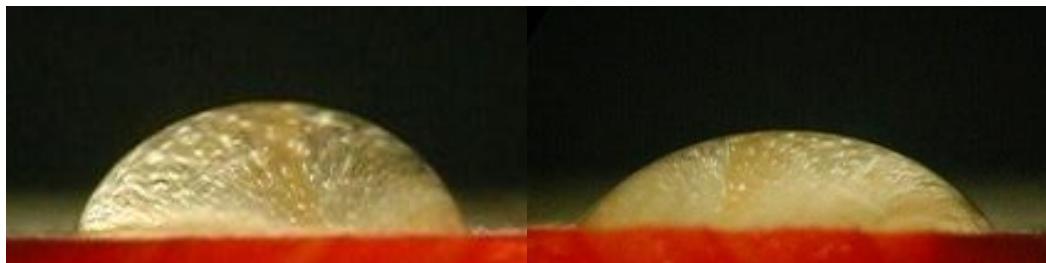
4.4 KONTAKTNI KOT

Kontaktni kot vodne kapljice (preglednica 19) na površini nemodificiranega lesa (slika 57) je bil manjši kot na termično modificiranem lesu (slika 58). S stopnjo termične modifikacije lesa se je kontaktni kot vode povečeval.

Preglednica 19: Sprememba kontaktnega kota vodne kapljice s časom na površini različno termično modificiranega lesa

Table 19: Changes over time in the contact angle of water droplets on the surface of differently heat treated wood

Oznaka preskušancev	Izguba mase (%)	Čas (s)									
		0	1	2	3	5	10	20	30	45	60
Kontrola	0,00	57	56	53	51	47	45	42	40	39	38
TM 180	0,75	62	61	59	58	57	55	54	53	52	51
TM 180	2,20	77	75	74	73	71	70	69	68	68	67
TM 220	7,20	54	53	52	52	51	49	48	47	46	44
TM 220	8,66	73	71	71	70	69	68	67	66	65	64



Slika 57: Kapljica vode na površini nemodificiranega lesa na začetku (levo) ter po 60-ih sekundah (desno)

Figure 57: A droplet of water on the surface of non-modified wood at the start (left) and after 60 s (right) of measurement



Slika 58: Kapljica vode na površini termično modificiranega lesa (TM 220) na začetku (levo) ter po 60-ih sekundah (desno)

Figure 58: A droplet of water on the surface of the heat-treated wood (TM 220) at the start (left) and after 60 s (right) of measurement

Kontaktni kot kapljice FF lepila na lesu (sliki 59 in 60) je bil večji kot pri kapljici vode. Z višjo stopnjo termične modifikacije lesa se je kontaktni kot FF lepila zmanjšal (preglednica 20).

Preglednica 20: Sprememba kontaktnega kota kapljice FF lepila s časom na površini različno termično modificiranega lesa

Table 20: Changes over time in the contact angle of the PF adhesive droplets on the surface of differently heat-treated wood

Oznaka preskušancev	Izguba mase (%)	Čas (s)									
		0	1	2	3	5	10	20	30	45	60
Kontrola	0,00	114	112	108	104	99	93	88	88	85	83
TM 180	0,47	115	114	109	106	100	94	90	88	86	85
TM 180	0,75	107	105	101	97	92	88	85	83	82	82
TM 180	2,20	108	107	104	100	95	89	85	83	81	80
TM 220	7,20	104	103	100	96	92	87	83	81	79	78
TM 220	8,66	109	108	104	100	96	90	87	85	83	82



Slika 59: Kapljica FF lepila na površini nemodificiranega lesa na začetku (levo) ter po 60-ih sekundah (desno)

Figure 59: A droplet of the PF adhesive on the surface of non-modified wood at the start (left) and after 60 s (right) of measurement



Slika 60: Kapljica FF lepila na površini termično modificiranega lesa (TM 220) na začetku (levo) ter po 60-ih sekundah (desno)

Figure 60: A droplet of the PF adhesive on the surface of the heat-treated wood (TM 220) at the start (left) and after 60 s (right) of measurement

4.5 PENETRACIJA LEPILA

Povprečna efektivna penetracija FF lepila je bila v nemodificiranih preskušancih 20,9 µm, pri najbolj termično modificiranih (220 °C) pa 26,6 µm (preglednica 21).

Preglednica 21: Povprečna efektivna penetracija FF lepila v nemodificiran in termično modificiran les

Table 21: Average effective penetration of the PF adhesive into non-modified and heat-treated wood

Oznaka preskušancev	Izguba mase (%)	Povprečna efektivna penetracija (µm)	Standardni odklon
Kontrola	0,00	20,9	10,3
TM 180	0,47	20,1	9,6
TM 180	0,75	26,5	10,5
TM 180	2,20	19,9	8,5
TM 220	7,20	24,8	12,0
TM 220	8,66	26,6	9,7

Na mikroskopskih preparatih prečnih prerezov lepilnih spojev je vidna tudi razlika v trdoti nemodificiranega in modificiranega lesa (slika 61). Pri stiskanju termično modificiranega lesa je ob uporabi enakega tlaka stiskanja prišlo do večje deformacije ranega lesa ob stiku s kasnim lesom nasprotne lamele.



Slika 61: Mikroskopska slika prečnega prereza lepilnega spoja nemodificiranega lesa (levo) ter najbolj termično modificiranega lesa (desno), 4x povečava

Figure 61: Microscopic image of the cross-section of the bondline, in the case of non-modified (left) and heat-treated wood (right), 4x magnification

4.6 VREDNOST pH LESA

Za merjenje vrednosti pH lesa smo za vsako temperaturo modifikacije pripravili dva vzorca mešanice vode in lesnega prahu, ki smo ga pripravili z mletjem lesa iz več različnih lamel. Lesni prah smo zmešali z 20-kratno količino destilirane vode in s pH metrom 60 min merili vrednost pH. Najbolj se je vrednost pH spremenila v prvih minutah namakanja lesnega prahu v vodi, kasneje se ni več bistveno spremenila. Vrednost pH lesa se je s stopnjo termične modifikacije lesa znižala (preglednica 22).

Preglednica 22: Vrednost pH nemedificiranega in termično medificiranega lesa

Table 22: pH values of non-modified and heat-treated wood

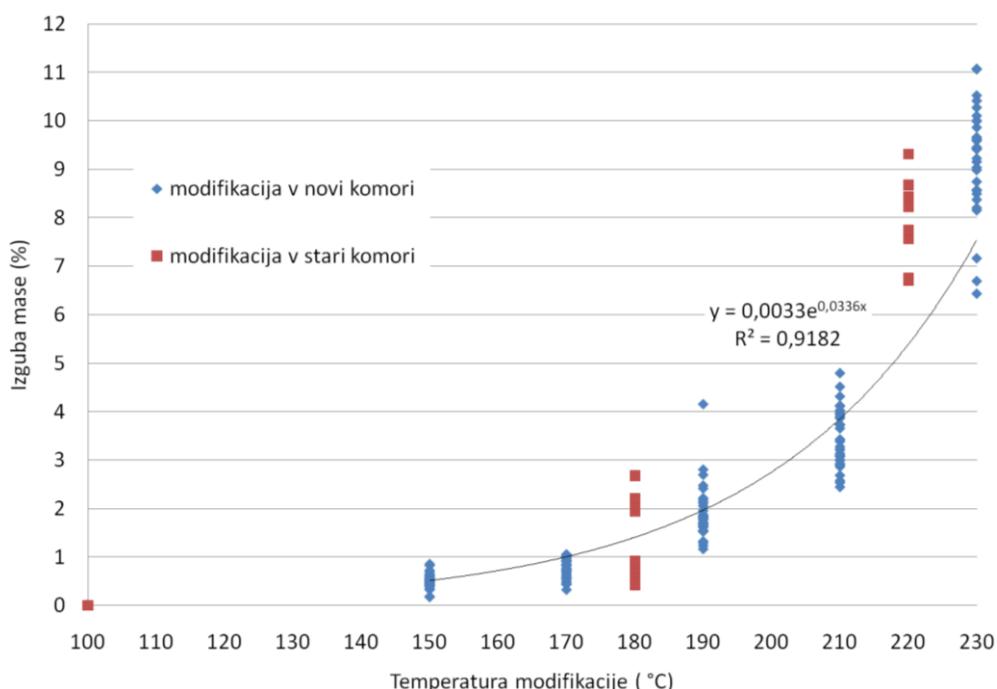
Oznaka preskušancev	Čas (min)					
	0	5	10	15	30	60
Kontrola 1	5,13	5,1	5,03	5,03	5,02	5,08
Kontrola 2	5,40	5,05	5,03	5,02	5,01	5,02
TM 150-1	4,57	4,55	4,52	4,52	4,52	4,51
TM 150-2	4,56	4,55	4,53	4,53	4,53	4,52
TM 170-1	4,45	4,41	4,40	4,40	4,41	4,41
TM 170-2	4,41	4,40	4,40	4,40	4,40	4,40
TM 190-1	4,31	4,34	4,34	4,34	4,34	4,34
TM 190-2	4,37	4,36	4,35	4,35	4,35	4,35
TM 210-1	4,42	4,43	4,42	4,44	4,44	4,44
TM 210-2	4,43	4,42	4,45	4,47	4,46	4,46
TM 230-1	4,43	4,31	4,3	4,34	4,29	4,30
TM 230-2	4,40	4,32	4,31	4,31	4,31	4,31

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA

5.1.1 Izguba mase

Termična modifikacija lesa je bila za prvi del raziskave izvedena v starejši komori, ki ni omogočala dobre regulacije temperature. Les za drugi del raziskave pa je bil modificiran v novejši komori z boljšo regulacijo temperature. Pri novejši komori smo dosegli bolj enakomerno izgubo mase med lamelami, ne glede na položaj lamele v komori med postopkom modifikacije. Prav tako ni bilo bistvenih razlik v izgubi mase lamel med ponovitvami postopka modifikacije pri isti temperaturi. Kljub različnima komorama so bile izgube mase glede na temperaturo modifikacije podobnega trenda v obeh komorah (slika 62).



Slika 62: Izguba mase lesa v odvisnosti od temperature modifikacije

Figure 62: Wood mass loss as a function of the thermal modification temperature

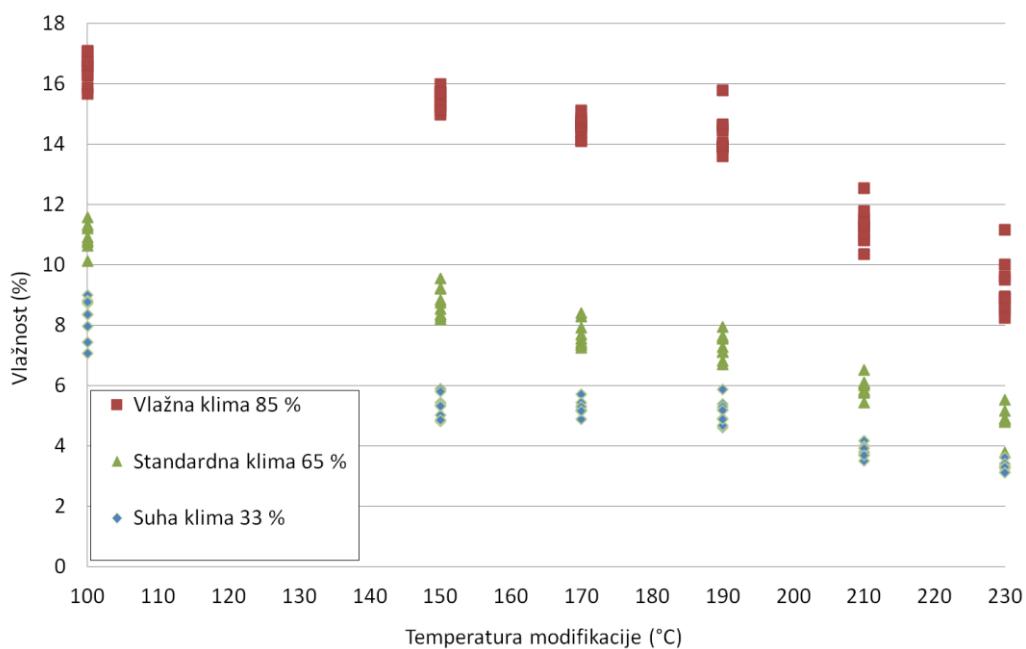
Izguba mase lesa je eksponentno naraščala s temperaturo modifikacije. Povprečna izguba mase je bila pri nižjih temperaturah modifikacije ($150, 170\text{ }^{\circ}\text{C}$) nizka (pod 0,8 %), medtem ko je pri temperaturah nad $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ narasla (do 9,3 %). Do podobnih ugotovitev so prišli tudi pri drugih raziskavah (Hakkou in sod., 2005; Esteves in Pereira, 2009). Izgubo mase lesa v odvisnosti od temperature modifikacije lahko v našem primeru dobro opišemo z eksponentno enačbo, vendar velja to le na uporabljenem temperaturnem območju, izbrani debelini lamel in gostoti ter vrsti lesa.

Samo dogajanje v lesu kot npr. spremembe vlažnosti in temperature po preseku lesa med postopkom modifikacije je mogoče razložiti z različnimi modeli, ki upoštevajo predvsem fizikalne lastnosti lesa kot so prehod toplotne, sušenje, navlaževanje (Younsi in sod., 2010), vendar v realnosti prihaja do odstopanj, saj ti modeli ne upoštevajo kemijskih sprememb

lesa med modifikacijo (Younsi in sod., 2006a, b; Younsi in sod., 2010). Zato se razvijajo tudi naprednejši modeli, ki z upoštevanjem kemijskih reakcij bolje opisujejo termično modifikacijo lesa pri višjih temperaturah (Turner in sod., 2010).

5.1.2 Vlažnost

Vlažnost termično modificiranega lesa po klimatiziraju v izbranih klimah je padala s stopnjo termične modifikacije lesa (slika 63). Najvišjo vlažnost je vedno imel nemedificiran les, najnižjo pa najbolj modificiran les TM 230. Trend je bil pričakovani in že večkrat omenjen v literaturi (Militz, 2002; Metsa-Kortelainen, 2006; Borrega in Kärenlampi, 2010). Podoben trend padanja ravnovesne vlažnosti lesa se je pojavil v vseh treh pogojih klimatiziranja (20/33, 20/65, 20/85) (slika 63). Vzrok za nižjo ravnovesno vlažnost lesa je v razpadu hemiceluloz med postopkom modifikacije in s tem v zmanjšanju prostih OH skupin, ki privlačijo molekule vode (Crawshaw in Cameron, 2000; Militz, 2002; Hakkou in sod., 2005b). Na znižanje ravnovesne vlažnosti termično modificiranega lesa vpliva tudi povečana hidrofobnost lesa. Povečana hidrofobnost zmanjša vpijanje vode iz okolja, ravno tako pa tudi vpijanje vode iz lepila v lepilnem spoju. Nižja vlažnost lesa lahko vpliva tudi na utrjevanje nekaterih lepil za les.



Slika 63: Ravnovesna vlažnost smrekovih lamel glede na temperaturo termične modifikacije po klimatiziraju v treh različnih klimah

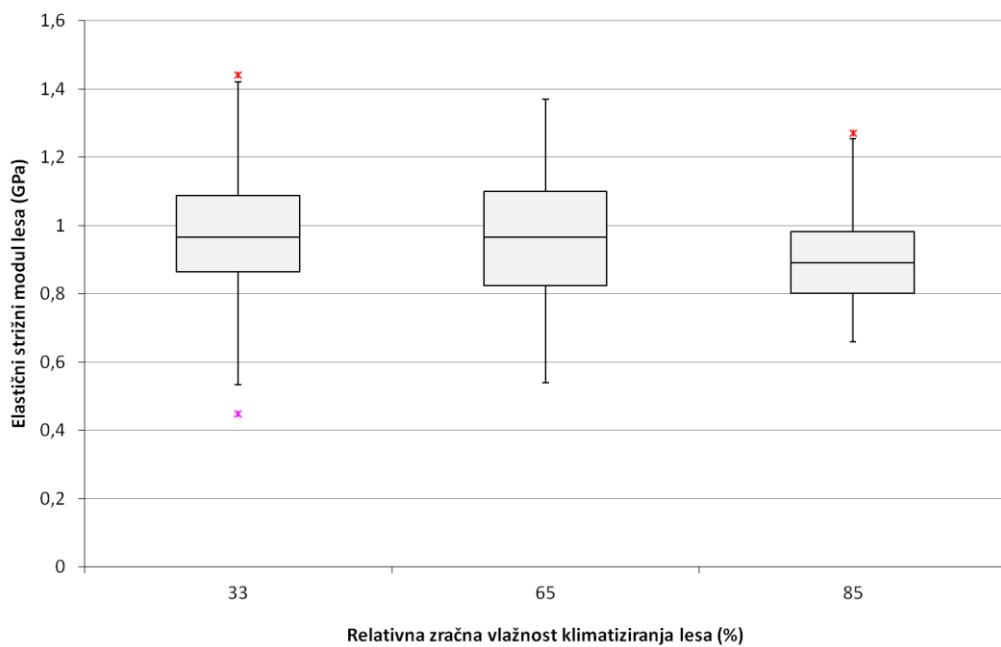
Figure 63: Equilibrium moisture content of the spruce lamellas after conditioning in three different climates, according to the modification temperature

5.2 REOLOŠKE LASTNOSTI LEPILNEGA SPOJA MED UTRJEVANJEM

Pri klasičnem proučevanju reoloških lastnosti lepil se uporabljajo aluminijasti disk. Ti disk ne absorbirajo vode iz lepilnega spoja in ne spreminja svojih lastnosti kot sta vlažnost in absorpcija pri spremnjajoči relativni zračni vlažnosti. Pri realnem lepljenju lesa pa ima absorpcija vode oz. topil iz lepila velik vpliv na utrjevanje lepilnega spoja. Zato smo v raziskavi pri spremjanju utrjevanja lepil namesto aluminijastih diskov uporabili lesene diske iz lesa z različno stopnjo termične modifikacije in z različno vlažnostjo.

Najprej smo proučili reološke lastnosti lesa, klimatiziranega pri različnih RZV, da bi ugotovili vpliv lesa na meritev reoloških lastnosti lepil med utrjevanjem. Preskušancem iz lesa z različno stopnjo modifikacije smo izmerili elastični strižni modul po klimatiziranju v klimah z različnimi relativnimi zračnimi vlažnostmi (20/33, 20/65, 20/85).

Statistična analiza meritev elastičnega strižnega modula lesa je pokazala, da izstopajo le preskušanci, klimatizirani v najbolj vlažni klimi (20/85) (slika 64). Med preskušanci, klimatiziranimi v suhi (20/33) in standardni klimi (20/65) ni bilo statistično značilnih razlik. Največji povprečni elastični strižni modul so imeli preskušanci po klimatiziranju v suhi klimi (0,97 GPa), najmanjši modul pa po klimatiziranju v najbolj vlažni klimi (0,89 GPa). S spremembom RZV klimatiziranja od 33 do 85 % se je povprečni elastični strižni modul lesa zmanjšal za 8 %.



Slika 64: Elastični strižni modul smrekovine klimatizirane pri različnih relativnih zračnih vlažnostih (33, 65 in 85 %)

Figure 64: The storage modulus of wood conditioned in different relative humidities (33, 65, 85 %)

Strižni modul lesa je bil izrazito večji (0,97–0,89 GPa) kot je izmerjeni strižni modul lepilnega spoja (0,2–2 MPa) (preglednica 23). Iz tega lahko sklepamo, da modul lesa ni bistveno vplival na izmerjeni modul lepilnega spoja. Potrebno je poudariti, da je bil strižni modul lepilnega spoja merjen med utrjevanjem lepila, torej je na njegovo velikost precej

vplivala preostala voda v spoju ter tudi lokalno (sloj ob stiku z lepilom) povečana vlažnost lesa zaradi absorpcije vode iz lepila. Vzrok za razmeroma nizek modul lepilnega spoja je v pogojih utrjevanja. Razmik med diskami je bil 0,2 mm, nanos lepila pa 240 g/m^2 (pri dejanskem lepljenju za preskušance za strižno trdnost smo uporabili 180 g/m^2). Med diskami tudi ni bil vzpostavljen tlak kot je to pri običajnem lepljenju v praksi. Za doseganje maksimalnega strižnega modula lepilnega spoja bi morali površine lepljencev med utrjevanjem lepila stisniti skupaj z določenim tlakom, kar pa z reometrom ni bilo mogoče izvesti. Na reometru ni mogoče vzpostaviti dovolj velike aksialne sile, ki bi zagotovljala ta tlak stiskanja. Poleg tega bi na meritve utrjevanja lepila v primeru stika dveh lesnih površin vplivalo tudi trenje med njima.

Preglednica 23: Maksimalni elastični strižni modul lepilnega spoja glede na uporabljeno lepilo in RZV klimatiziranja

Table 23: The maximum storage modulus of the adhesive bond-line, depending on the adhesive used and the relative humidity of conditioning

Maksimalna vrednost el. strižnega modula lepilnega spoja (MPa) - povprečje za vse temperature modifikacije glede na uporabljeno lepilo	Pogoji klimatiziranja lesa		
	Suha klima (20/33)	Standardna klima (20/65)	Vlažna klima (20/85)
PVAc	1,358	0,535	0,293
PU	1,289	0,964	0,889
MUF	1,874	1,055	0,290

Z večjo vlažnostjo lesa oz. večjo RZV klimatiziranja lesenih diskov je prišlo do zmanjšanja končnega strižnega modula lepilnega spoja (preglednica 23). Pri lepljenju s PU lepilom je bilo med lepilnimi spoji z diskami klimatiziranimi v suhi in vlažni klimi 30 % zmanjšanje maksimalnega elastičnega strižnega modula. Pri lepljenju s PVAc in MUF pa je bilo zmanjšanje maksimalnega elastičnega modula med uporabo suhih in najbolj vlažnih diskov kar 78 % oziroma 85 %. Nižji strižni modul spoja je lahko posledica zmanjšane trdnosti lepila pri lepljenju vlažnega, termično modificiranega lesa, slabših vezi med bolj vlažnim modificiranim lesom in lepilom ali pa zaradi lokalno povečane vlažnosti lesa zaradi absorpcije vode iz lepila. Lokalno (plast lesa ob stiku z lepilom) je vlažnost lesa precej narasla iz česar lahko sklepamo, da je trdnost tega navlaženega lesa precej nižja, kar je lahko vzrok za precej nizke izmerjene vrednosti modula. To je najbolj izrazito pri lepljenju s PVAc in MUF lepilom, ki vsebuje velik delež vode v lepilu, ki med utrjevanjem preide v les. Najbolj izrazit je nižji modul lepilnega spoja pri lesu z največjo vlažnostjo, klimatiziranem pri (20/85), ki pa se lokalno v bližini spoja še poveča z absorpcijo vode iz lepila. Istočasno pa vlažen les počasneje sprejema vodo iz lepila, torej je več ostane v lepilu. Lepilo pa končno trdnost doseže šele po odstranitvi vode iz lepilnega spoja.

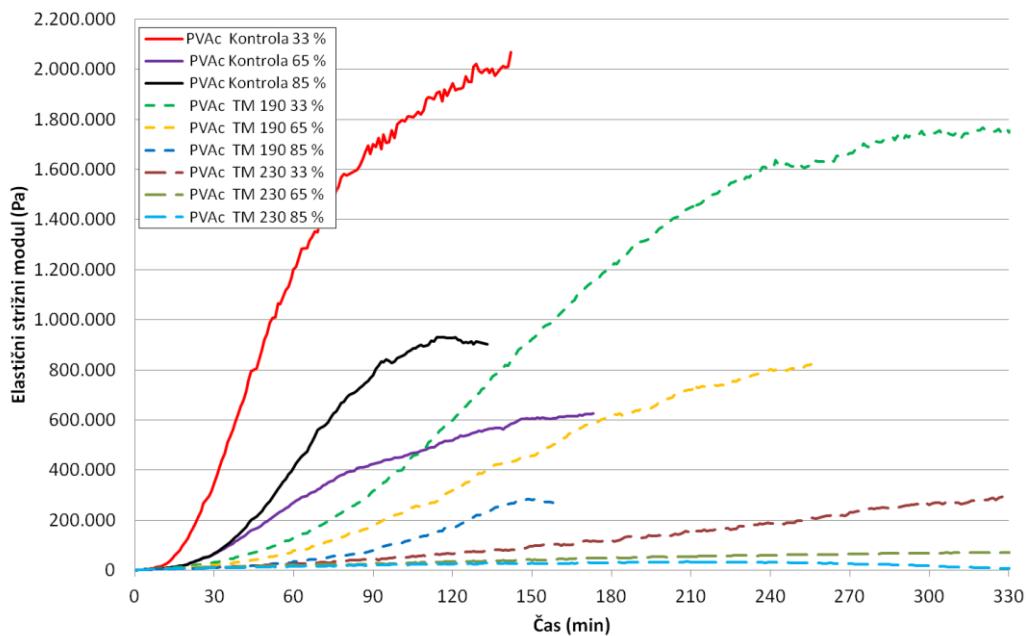
5.2.1 PVAc lepilo

V raziskavi uporabljeno PVAc lepilo utrjuje na fizikalnen način z oddajanjem vode. Termično modificiran les zaradi hidrofobnosti in manj reaktivnih OH skupin slabše

absorbira vodo. Boljše vpijanje vode pa ima nemodificiran les, les z nižjo stopnjo modifikacije ter les z nižjo vlažnostjo. Zaradi tega je bilo pričakovano, da bo utrjevanje PVAc lepila hitrejše pri tistih lepljencih, ki imajo nižjo vlažnost in manjšo stopnjo modifikacije (Jämsa in Viitaniemi, 2001; Mayes in Oksanen, 2003). Reološke meritve so potrdile naše predpostavke. Višja kot je bila vlažnost lesa (RZV klimatiziranja), počasnejše je bilo utrjevanje PVAc lepila (slika 65). Zaradi preglednosti so na sliki 65 sicer prikazani samo primeri za nemodificiran les, ter dve stopnji modificiranega lesa, vendar je trend enak tudi pri ostalih stopnjah termične modifikacije.

Z višjo stopnjo termične modifikacije ima les tudi nižjo ravnovesno vlažnost pri istih pogojih klimatiziranja. Če bi na utrjevanje lepila vplivala samo vlažnost lesa, bi z večjo stopnjo modifikacije lepilo moralo na modificiranem lesu utrjevati hitreje. Meritve kažejo ravno nasprotno: višja kot je stopnja (temperatura) termične modifikacije lesa lepljencev, počasnejše PVAc lepilo utrjuje (slika 65). S stopnjo termične modifikacije se namreč povečuje tudi hidrofobnost lesa (Verhois, 2000; Kocaebe in sod., 2008) in s tem zmanjšuje absorpcija vode. Pri diskih, klimatiziranih v standardni klimi (20/65) je pri nemodificiranem lesu PVAc lepilo doseglo maksimalno vrednost strižnega modula že pri 140 min; pri TM 190 pri 320 min; pri TM 230 pa pri 360 min. Enako velja tudi v primeru utrjevanja PVAc lepila, ko smo uporabili diske klimatizirane pri 20/33 in 20/85. Hidrofobnost lesa je torej predstavljala oviro za utrjevanje lepila (Verhois, 2000). Na hitrost utrjevanja PVAc lepila sta vplivala tako vlažnost lesa kot stopnja termične modifikacije.

Maksimalna velikost elastičnega strižnega modula PVAc lepilnega spoja je s termično modifikacijo in vlažnostjo lesa diskov padla. Vzrokov je predvidoma več: manjša trdnost modificiranega lesa, manjša trdnost lesa z višjo lokalno vlažnostjo, slabše utrjeno lepilo, manjša adhezija in kohezija ter preostala voda v lepilnem spoju.



Slika 65: Elastični strižni modul med utrjevanjem PVAc lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije in RZV klimatiziranja lesa

Figure 65: The storage modulus of the PVAc adhesive bond during curing, with respect to the degree of thermal modification and the conditioning humidity

Pri PVAc lepilu naj ne bi bilo izrazitega želiranja, saj gre za fizikalnen proces utrjevanja in ne za kemijsko reakcijo polimerizacije. Vendar, če primerjamo značilno točko sečišča tangensa izgubnega kota, merjenega pri različnih frekvencah obremenjevanja (slika 30), ki pri ostalih lepilih predstavlja točko želiranja, lahko opazimo jasen trend (preglednica 24). Višja kot je bila temperatura modifikacije lesa, daljši je bil čas "želiranja" PVAc lepila. Pri diskih, klimatiziranih v suhi klimi (20/33), je bil povprečen čas "želiranja" pri nemodificiranem lesu samo 21 min, pri najbolj modificiranem lesu TM 230 pa kar 90 min. Ravno tako se je z RZV klimatiziranja lesenih diskov čas "želiranja" povečeval". Najhitreje je točko "želiranja" doseglo PVAc lepilo na diskih z najnižjo vlažnostjo (RZV klimatiziranih diskov 33 %), najpočasneje pa na najbolj vlažnih diskih (RZV klimatiziranih diskov 85 %).

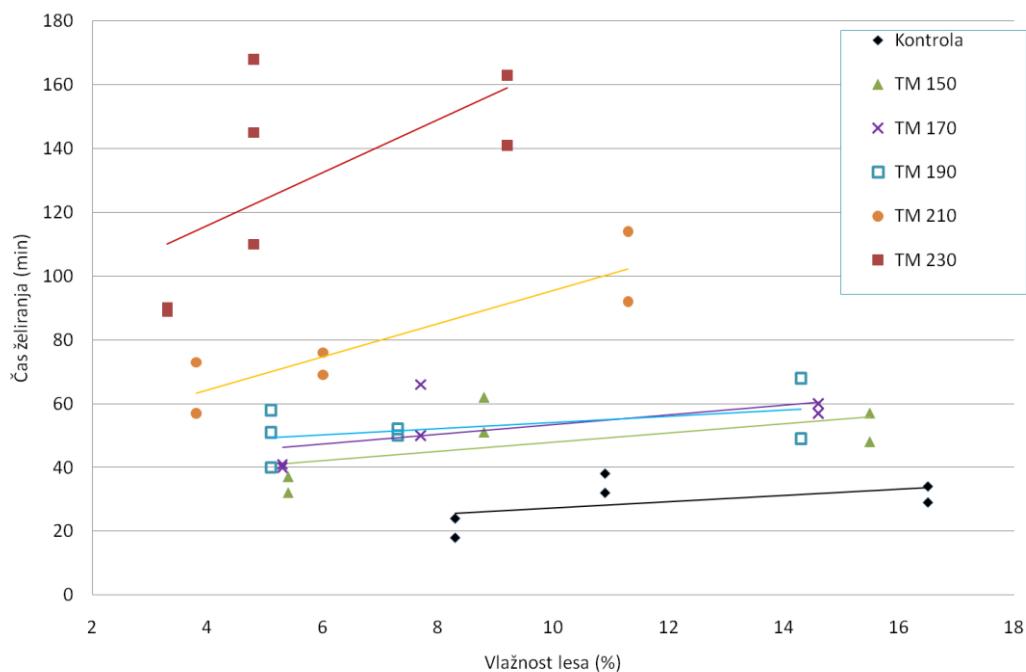
Preglednica 24: Povprečni čas "želiranja" PVAc lepila glede na temperaturo modifikacije lesa in pogoje klimatiziranja diskov

Table 24: The average "gel" time of the PVAc adhesive as a function of the temperature of thermal modification and the type of conditioning

Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Diski klimatizirani v suhi klimi (20/33)		Diski klimatizirani v standardni klimi (20/65)		Diski klimatizirani v vlažni klimi (20/85)	
		Vlažnost lesa (%)	Čas želiranja (min)	Vlažnost lesa (%)	Čas želiranja (min)	Vlažnost lesa (%)	Čas želiranja (min)
Kontrola	0,00	8,3	21	10,9	35	16,5	31
TM 150	0,51	5,4	34	8,8	57	15,5	52
TM 170	0,73	5,3	41	7,7	58	14,6	59
TM 190	1,90	5,1	50	7,3	51	14,3	58
TM 210	3,43	3,8	65	6	72	11,3	103
TM 230	9,17	3,3	89	4,8	141	9,2	159

Če podrobneje primerjamo čase "želiranja" PVAc lepila (slika 66), opazimo tako vpliv vlažnosti lesa kot temperature modifikacije lesenih diskov. Nižja kot je bila vlažnost lesa pri določeni stopnji modifikacije, krajši je bil čas "želiranja". Naklon premic, ki povezujejo vrednosti za čase "želiranja" pri uporabi diskov z enako stopnjo modifikacije ter različno vlažnostjo, je pozitiven (slika 66). Pri lesu z isto stopnjo termične modifikacije PVAc lepilo počasneje utrjuje na lesu z višjo vlažnostjo.

Pri diskih z enako vlažnostjo, vendar z različnimi stopnjami termične modifikacije, so imeli daljši čas "želiranja" PVAc lepila disk z višjo stopnjo termične modifikacije. Pri nemodificiranem lesu z vlažnostjo 8,3 %, klimatiziran v suhi klimi (20/33), je bil povprečen čas "želiranja" 21 min, pri najbolj modificiranem lesu TM 230 (z 9,2 % vlažnostjo lesa, ampak klimatiziran v vlažni klimi (20/85)), pa kar 160 min. Če bi bila razlika v vlažnosti edini vzrok za počasnejše utrjevanje PVAc lepila, potem bi moral biti čas "želiranja" v tem primeru enak, pa je kar 7-krat daljši. Vzrok je verjetno v večji hidrofobnosti termično modificiranega lesa oz. drugemu kemičnemu vplivu termično modificiranega lesa na utrjevanje PVAc lepila.



Slika 66: Časi "želiranja" PVAc lepila glede na vlažnost lesa in stopnjo termične modifikacije

Figure 66: The "gel" time of PVAc adhesive as a function of moisture content and the degree of thermal modification of the wooden discs

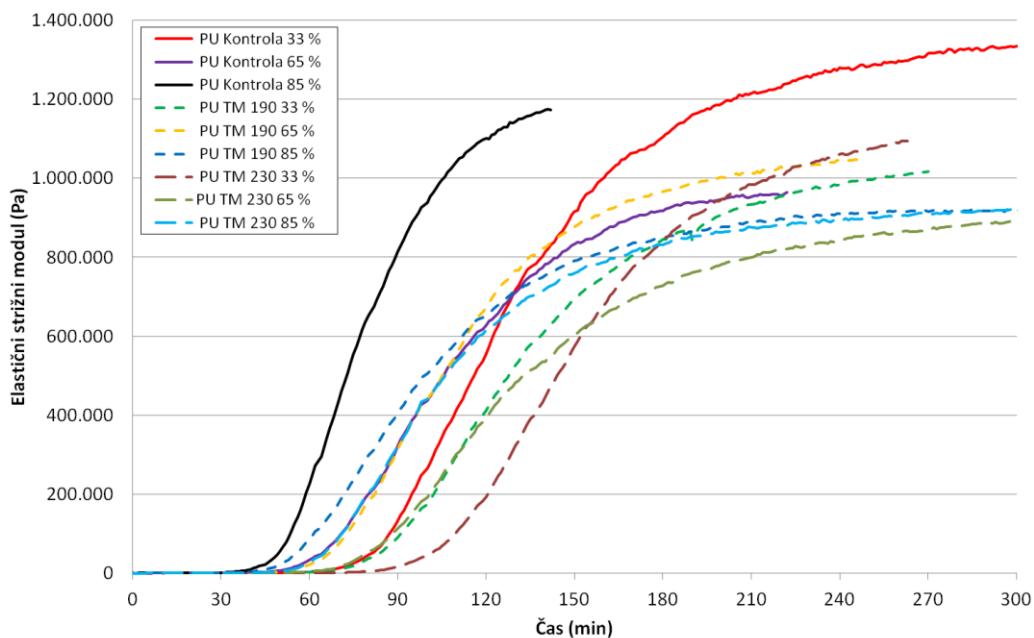
5.2.2 PU lepilo

V raziskavi uporabljeno poliuretansko lepilo utrujuje s kemijsko reakcijo poliadicije, za katero potrebuje vodo (OH skupine). Lepilo lahko vodo dobi iz zraka, v zaprtem lepilnem spoju pa iz lesa. Glede na to dejstvo je bilo pričakovano, da bo PU lepilo hitreje utrjevalo v lamelah z večjo vlažnostjo (Mayes in Oksanen, 2003; He in Yan, 2005, 2007). Proizvajalec lepila sicer priporoča vlaženje nanesenega lepila s pršenjem vode, ampak tega v raziskavi nismo naredili, ker smo žeeli ugotoviti vpliv vlažnosti lesa na utrjevanje lepila. Najhitreje je tako PU lepilo utrjevalo pri uporabi diskov iz nemodificiranega lesa iz vlažne klime (20/85), najpočasneje pa pri najbolj modificiranem lesu (TM 230) iz suhe klime (20/33) (slika 67). Ti dve skupini diskov sta imeli maksimalno (16,5 %) oz. minimalno (3,3 %) vlažnost uporabljenega lesa.

Pri PU lepilu ni bilo tako velike razlike v velikosti končnega elastičnega modula lepilnega spoja med različnimi stopnjami modifikacije in vlažnosti lesa. Povprečen strižni modul PU lepilnega spoja se je z višanjem RZV klimatiziranja lesa iz 33 na 85 % zmanjšal za 30 %, vendar je bila razlika še vedno manjša kot pri PVAc lepilu, kjer je strižni modul padel kar za 78 %.

Delno je razlika v velikosti strižnega modula lahko tudi posledica variabilnosti lesa. Pri lepljenju s PU lepilom v les nismo vnesli dodatne vode kot pri lepilih PVAc in MUF, zato ni bilo lokalnega navlaževanja lesa in s tem lokalnega zmanjšanja strižnega modula lesa zaradi vlažnosti.

Sklepamo lahko, da je PU lepilo dovolj utrdilo in termična modifikacija lesa ni bistveno vplivala na strižni modul spoja. Termična modifikacija lesa je torej z nižjo ravnovesno vlažnostjo posredno vplivala na hitrost utrjevanja PU lepila.



Slika 67: Elastični strižni modul med utrjevanjem PU lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije in RZV klimatiziranja lesa

Figure 67: The storage modulus of the PU adhesive bond during curing, as a function of the degree of thermal modification and the conditioning humidity

Čas želiranja PU lepila se je povečeval s stopnjo termične modifikacije lesa (preglednica 25). Prav tako pa je vidna razlika v časih želiranja glede na vlažnost uporabljenih diskov. Najdaljše čase želiranja so imeli PU lepilni spoji v primeru, ko smo uporabili les, klimatiziran v suhi klimi, saj je imel le ta najnižjo vlažnost. Najhitreje pa je PU lepilo želiralo pri lepljenju diskov iz vlažne klime.

Preglednica 25: Povprečni čas želiranja PU lepila glede na temperaturo modifikacije lesa in pogoje klimatiziranja diskov

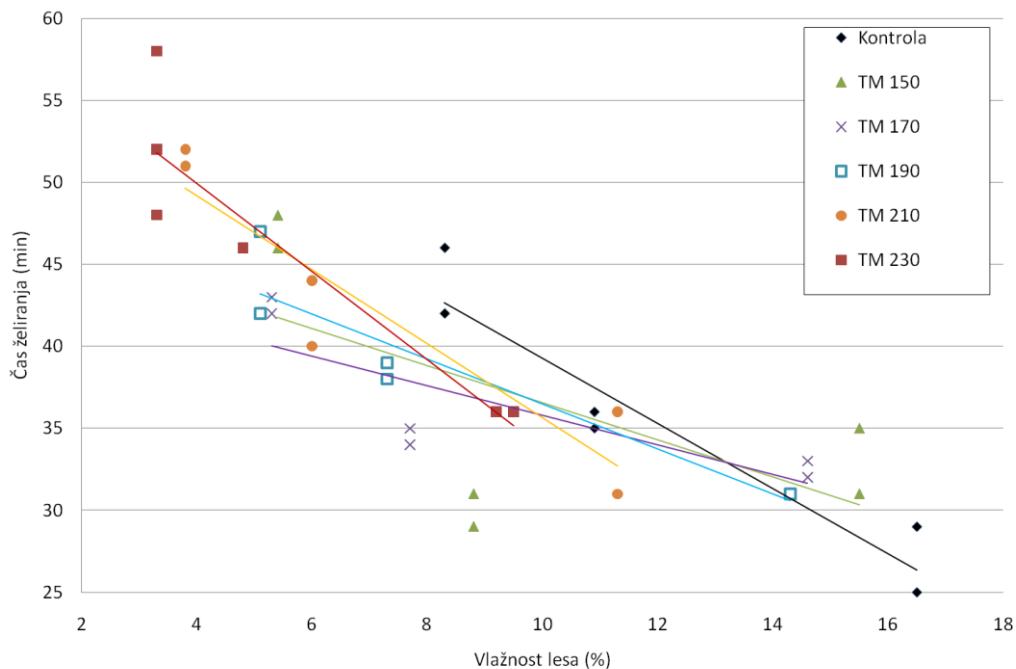
Table 25: The average gel time for the PU adhesive as a function of the temperature of thermal modification and the type of conditioning

Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Diski klimatizirani v suhi klimi (20/33)		Diski klimatizirani v standardni klimi (20/65)		Diski klimatizirani v vlažni klimi (20/85)	
		Vlažnost lesa (%)	Čas želiranja (min)	Vlažnost lesa (%)	Čas želiranja (min)	Vlažnost lesa (%)	Čas želiranja (min)
Kontrola	0,00	8,3	44	10,9	35	16,5	27
TM 150	0,51	5,4	47	8,8	30	15,5	33
TM 170	0,73	5,3	43	7,7	34	14,6	32
TM 190	1,90	5,1	44	7,3	39	14,3	31
TM 210	3,43	3,8	51	6	42	11,3	33
TM 230	9,17	3,3	53	4,8	46	9,2	36

Z nižanjem vlažnosti lesa je čas želiranja PU lepila naraščal (slika 68). Naklon premic, ki povezujejo vrednosti časov želiranja PU lepila na diskih z isto stopnjo modifikacije, a različno vlažnostjo, je negativen. Pri lesu z isto stopnjo termične modifikacije torej PU lepilo hitreje utrujuje v primeru lesa z višjo vlažnostjo.

Predvsem je na čas želiranja PU lepila vplivala vlažnost diskov. Termična modifikacija lesa je torej vplivala na utrjevanje PU lepila posredno z nižjo ravnovesno vlažnostjo modificiranega lesa.

Tudi razlike v časih želiranja niso bile tako velike kot pri PVAc. Najhitreje (po 25 min) je PU lepilo želiralo pri uporabi diskov iz nemodificiranega lesa iz vlažne klime (20/85; vlažnost lesa 16,5 %). Največ časa (58 min) pa je poteklo do želiranja pri uporabi diskov iz TM 230 lesa iz suhe klime (20/33; vlažnost lesa 3,3 %).



Slika 68: Čas želiranja PU lepila glede na vlažnost lesa in stopnjo termične modifikacije

Figure 68: The gel time of the PU adhesive as a function of the moisture content and the degree of thermal modification of the wooden discs

5.2.3 MUF lepilo

Pri MUF lepilu je glavni mehanizem utrjevanja kemijska reakcija polikondenzacije med smolo in utrjevalcem. Da bi dosegli končno trdnost spoja, je potrebno iz lepilnega spoja odstraniti topilo-vodo, ter stranski produkt polikondenzacije, ki je ravno tako voda. V lepilu je bil delež suhe snovi 63 %, ostalo so bila topila, večinoma voda, ki se v procesu utrjevanja absorbirajo v les. Hitrost in kapaciteta odstranjevanja vode iz lepilnega spoja sta pomembni za hitrost utrjevanja in za končno trdnost spoja. Prehitra odstranitev vode zmanjša mobilnost molekulam lepila, jim s tem onemogoči pravilno orientacijo v procesu polikondenzacije ter s tem zmanjšano kohezijo. Če les ni sposoben absorbirati vsega topila, utrjevanje ne poteče do konca.

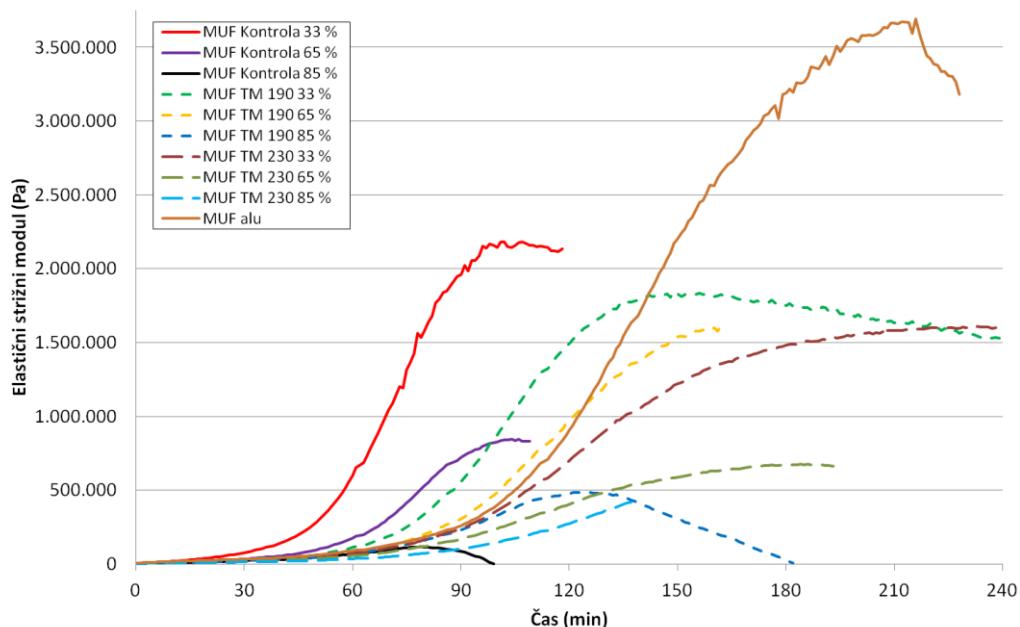
Na samo hitrost utrjevanja oz. naraščanja trdnosti MUF spoja, bi torej lahko vplivala absorpcija topila iz MUF lepila v substrat ter vrednost pH površine lepljencev (Pizzi, 1983; Stefke in Dunky, 2006). Ker je utrjevalec v primeru MUF lepila kisel (vrednost pH 1,7), bi kisla površina termično modificiranega lesa (vrednost pH 4,3 pri TM 230) lahko reakcijo utrjevanja še pospešila.

Z višjo temperaturo termične modifikacije in višjo vlažnostjo lesa je bilo utrjevanje MUF lepila počasnejše (slika 69). To je bilo opazno predvsem pri lepljenju diskov, klimatiziranih v suhi (20/33) in standardni klimi (20/65).

Utrjevanje MUF lepila pri uporabi aluminijastih diskov je bilo počasnejše kot pri diskih iz nemodificiranega lesa in primerljivo hitro kot pri uporabi diskov iz TM 230. Aluminijasti

diski ne vprijajo topil in so nereaktivni, torej ne vplivajo na utrjevanje lepila. Medtem ko les s svojim vprijanjem topila (vode), hidrofobnostjo, ekstraktivi, vrednostjo pH ter reaktivnimi skupinami lahko vpliva na utrjevanje lepila. Iz opravljenih meritov lahko sklepamo, da je les vplival na utrjevanje MUF lepila.

MUF lepilna mešanica je pripravljena iz MUF smole, ki ji dodamo utrjevalec z izrazito nizko vrednostjo pH (1,7). Termično modificiran les je imel nižjo vrednost (pH 4,3–4,5) kot nemodificiran les (pH 5,02–5,08), kar bi lahko pospešilo reakcijo utrjevanja. Vendar tega iz prikazanih krivulj ne moremo potrditi. MUF lepilo je v naših meritvah pri bolj termično modificiranih diskih, z nižjo vrednostjo pH utrjevalo počasneje kot pri nemodificiranem lesu z vrednost pH 5,02–5,08. Prav tako je bila vrednost pH utrjevalca bistveno nižja od vrednosti pH lesa, kar zasenči vpliv vrednosti pH lesa na utrjevanje MUF lepila v našem primeru. Počasnejše utrjevanje lepila oz. naraščanje elastičnega strižnega modula je bilo tako najverjetneje predvsem posledica počasnejše absorpcije vode iz lepilnega spoja v les.



Slika 69: Elastični strižni modul med utrjevanjem MUF lepilnega spoja v odvisnosti od stopnje termične modifikacije in RZV klimatiziranja lesa

Figure 69: The storage modulus of the MUF adhesive bond during curing as a function of the degree of thermal modification and conditioning humidity

Z vlažnostjo lesa se je tudi zelo zmanjšala končna vrednost elastičnega strižnega modula lepilnega spoja, kar sicer nakazuje na ne odstranjeno vodo v lepilnem spoju, ki prepreči popolno utrditev lepila MUF (slika 69). Vendar smo pri uporabi aluminijastih diskov, ki ne reagirajo z MUF lepilom in ne absorbirajo vode iz lepila, ugotovili visoke vrednosti končnega elastičnega strižnega modula lepila (slika 69). Če bi absorpcija vode v diske vplivala na končno vrednost strižnega modula, potem bi moral biti modul pri aluminijastih diskih tudi nizek. Torej mora biti vzrok za manjše vrednosti končnega strižnega modula lepilnega spoja v utrjevanju lepila v prisotnosti vlažnega modificiranega lesa, v povezavah

med lepilom in modificiranim lesom, nižjem strižnem modulu vlažnega lesa ali zmanjšani trdnosti lesa zaradi lokalno povečane vlažnosti lesa (absorpcije vode iz lepila). Strižni modul lesa sicer pada z vlažnostjo lesa (Keunecke in sod., 2007), vendar so meritve elastičnega strižnega modula lesa pokazale, da se strižni modul z višanjem RZV klimatiziranja (med lesom klimatiziranim v suhi (20/33) in vlažni klimi (20/85)) zmanjša samo za 8 %. Pri spremeljanju utrjevanja MUF lepila pa je bila končna vrednost elastičnega strižnega modula MUF lepilnega spoja pri diskih, klimatiziranih v vlažni klimi kar 85 % nižja od diskov, klimatiziranih v suhi klimi. Padec strižnega modula lesa zaradi vlažnosti klimatiziranja lesa tako ni glavni razlog za zmanjšanje končne vrednosti elastičnega strižnega modula lepilnega spoja. Vzrok za nižje vrednosti mora biti v povezavah med lepilom in vlažnim modificiranim lesom ali lokalno zmanjšanem modulu zaradi lokalno povečane vlažnosti lesa (absorpcija vode iz lepila).

Čas želiranja MUF lepila se je podaljševal s temperaturo modifikacije lesa diskov (preglednica 26). Višja kot je bila RZV klimatiziranja diskov oz. vlažnost lesa, daljši je bil čas želiranja MUF lepila.

Preglednica 26: Povprečni čas želiranja MUF lepila glede na temperaturo modifikacije lesa in pogoje klimatiziranja diskov

Table 26: The average gel time of the MUF adhesive as a function of the temperature of thermal modification and the type of conditioning

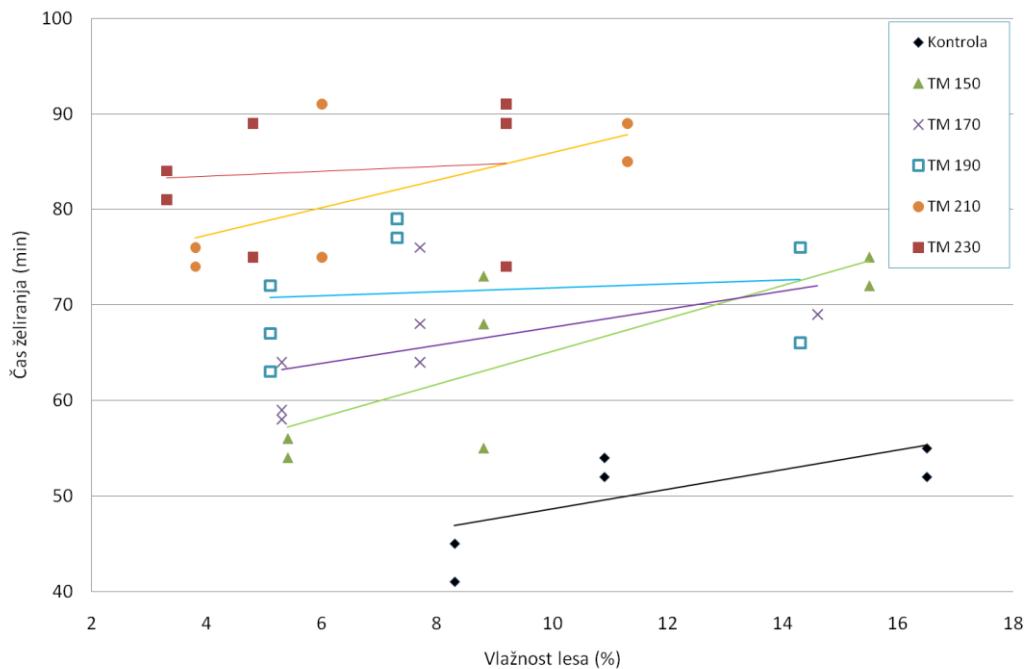
Oznaka skupine preskušancev	Izguba mase (%)	Diski klimatizirani v suhi klimi (20/33)		Diski klimatizirani v standardni klimi (20/65)		Diski klimatizirani v vlažni klimi (20/85)	
		Vlažnost lesa (%)	Čas želiranja (min)	Vlažnost lesa (%)	Čas želiranja (min)	Vlažnost lesa (%)	Čas želiranja (min)
Kontrola	0,00	8,3	43	10,9	54	16,5	54
TM 150	0,51	5,4	55	8,8	65	15,5	73
TM 170	0,73	5,3	60	7,7	69	14,6	61
TM 190	1,90	5,1	67	7,3	77	14,3	71
TM 210	3,43	3,8	75	6	83	11,3	87
TM 230	9,17	3,3	83	4,8	84	9,2	84

Čas želiranja MUF lepila se podobno kot pri PVAc lepilu povečuje z vlažnostjo lesa diskov (slika 70). Naklon premic, ki povezujejo vrednosti časov želiranja za diske z enako stopnjo modifikacije ter različno vlažnostjo klimatiziranja, je pozitiven. Pri lesu z isto stopnjo termične modifikacije torej MUF lepilo počasneje utrujuje na bolj vlažnih diskih. Na čas želiranja MUF lepila vpliva tudi stopnja termične modifikacije lesa. Diski z enako vlažnostjo, a večjo stopnjo modifikacije, so imeli daljši čas želiranja.

Na hitrost utrjevanja MUF lepila je torej termična modifikacija vplivala tako z nižjo vlažnostjo lesa kot tudi z hidrofobnostjo in s spremenjeno kemično sestavo lesa. Glede na podobne rezultate kot pri PVAc lepilu lahko sklepamo, da je hitrost odstranjevanja vode iz lepilnega spoja vplivala na rast strižnega modula MUF lepilnega spoja.

Razlika med najdaljšim (90 min pri TM 230, klimatiziranem pri 20/85) in najkrajšim (40 min pri nemodificiranem lesu, klimatiziranem pri 20/33) časom želiranja je bila 2,25-

kratna, podobno kot pri PU lepilu. Vlažnost lesa pri teh dveh časih želiranja je bila podobna: pri TM 230 (20/85) je bila 9,2 %, pri suhih (20/33) kontrolnih lamelah pa 8,3 %.



Slika 70: Čas želiranja MUF lepila glede na vlažnost lesa in stopnjo termične modifikacije lesa

Figure 70: The gel time of the MUF adhesive as a function of the moisture content and degree of thermal modification of the wooden discs

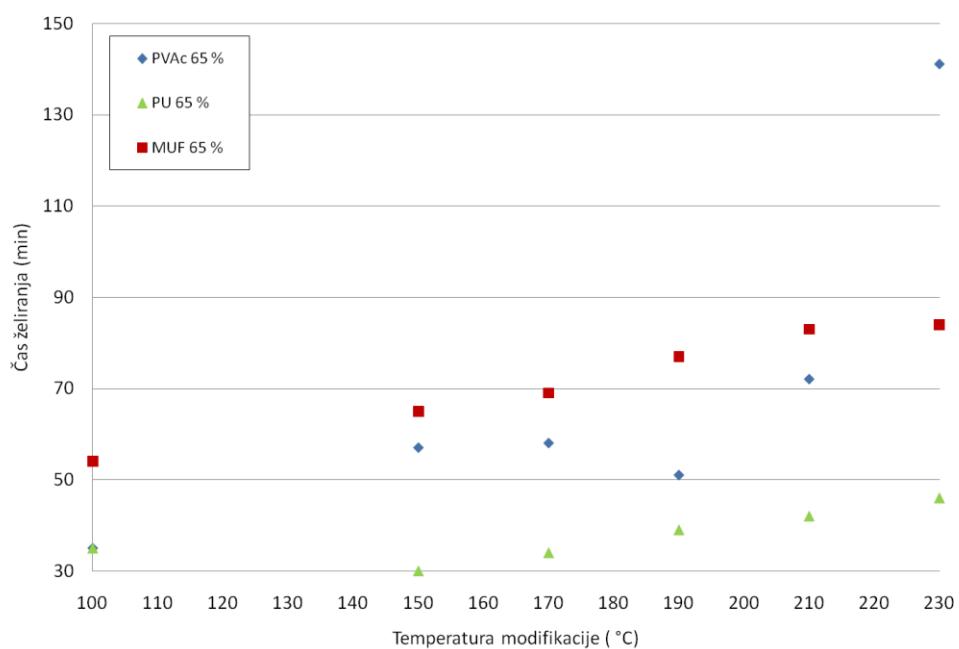
5.2.4 Primerjava utrjevanja različnih lepil

Pri vseh treh uporabljenih lepilih (PVAc, PU, MUF) so se kazali določeni trendi povezave hitrosti utrjevanja lepil ter stopnje termične modifikacije lesa, kljub temu, da gre za tri lepila z različnimi mehanizmi utrjevanja.

Pri vseh treh lepilih se je povprečni čas želiranja povečeval s temperaturo modifikacije lesa (slika 71). Pri MUF in PU lepilih je bil trend naraščanja podoben, pri PVAc lepilu pa je čas želiranja hitreje narastel s stopnjo modifikacije. Razlog za različen trend je verjetno v načinu utrjevanja, saj je bilo PVAc edino lepilo, ki je utrjevalo predvsem na fizikalnen način (z oddajanjem vode), pri ostalih dveh lepilih pa je bila pri utrjevanju v ospredju kemijska reakcija. Na hitrost utrjevanja PVAc lepila torej najbolj vpliva absorpcija vode iz lepila v les. Termično modificiran les ima zaradi manj reaktivnih OH skupin zmanjšano adsorpcijo vode (Tjeerdsma in sod., 1998; Homan in sod., 2000; Hill, 2006), torej je utrjevanje PVAc lepila počasnejše.

PU lepilo za kemijsko reakcijo utrjevanja potrebuje vodo, zato hitreje utrujuje v stiku z vlažnimi lesom (Properzi in sod., 2003; Frihart in Hunt, 2010). Ker spojev nismo dodatno vlažili kot v praksi za hitrejše utrjevanje priporoča proizvajalec lepila, je bila hitrost utrjevanja odvisna od vlažnosti lesa, ki je padala s stopnjo termične modifikacije lesa.

Pri MUF lepilu poteka utrjevanje s kemijsko reakcijo polikondenzacije in fizikalnim procesom oddajanja topila (vode) iz lepila. Na kemijsko reakcijo utrjevanja lahko termično modificiran les vpliva s spremenjeno kemično zgradbo (Pizzi, 1983; Šernek in sod., 2008), na fizikalni del (oddajanje vode), pa vpliva z zmanjšano higroskopnostjo in adsorpcijo vode.



Slika 71: Primerjava časov želiranja glede na vrsto lepila in temperaturo modifikacije pri lepljenju lesa klimatiziranega v standardni klimi

Figure 71: Comparison of gel times depending on the type of adhesive and the temperature of thermal modification, in the case of the bonding of wood that had been conditioned in a standard climate

5.3 MEHANSKE LASTNOSTI LEPILNIH SPOJEV

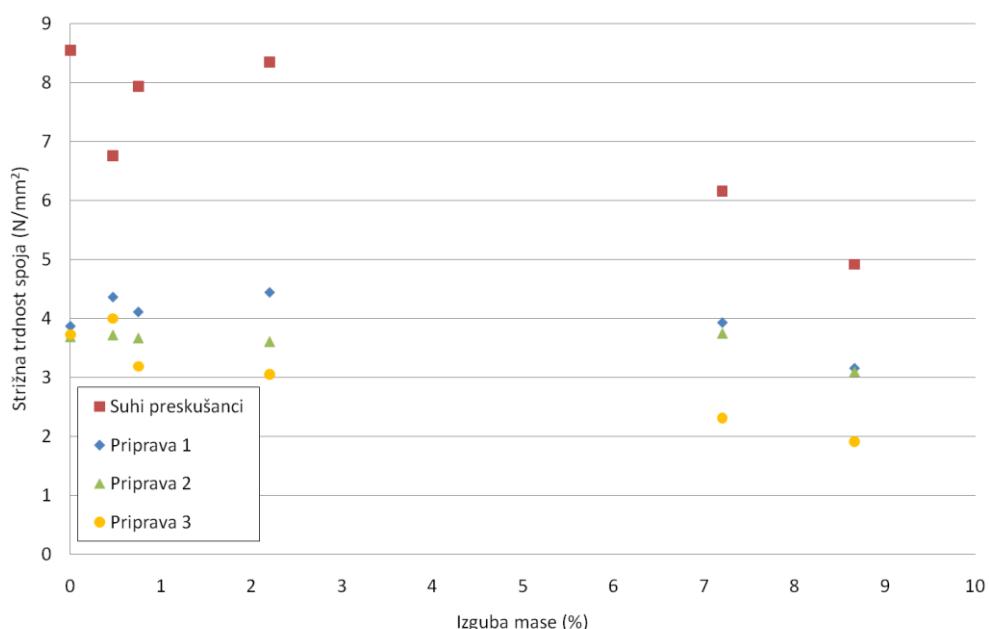
5.3.1 Vroče lepljenje dvoslojnih lepljencev s FF lepilom

Mehanske lastnosti spojev smo v prvem delu raziskave preskušali po standardu EN 13354:2008, ki je namenjen testiranju kakovosti zlepljenosti lesenih masivnih plošč. Preskušance z lepilnimi spoji smo izžagali iz plošč, ustrezzo pripravili z namakanjem, kuhanjem, sušenjem, ter spoje strižno obremenili. Zahtevane lastnosti, katerim mora plošča ustrezati za uporabo v določenih pogojih, so navedene v standardu EN 13353:2008. Osnovna zahteva je, da mora biti 5-percentil strižne trdnosti spojev večji od $2,5 \text{ N/mm}^2$ ter da je delež loma po lesu višji od 40 %. To velja za vse postopke priprave preskušancev.

Postopek priprave preskušancev pred testiranjem izbiramo glede na področje uporabe plošče in sicer: priprava 1 za suhe pogoje, priprava 2 za vlažne pogoje in priprava 3 za zunanjo uporabo.

5.3.1.1 Suhii preskušanci

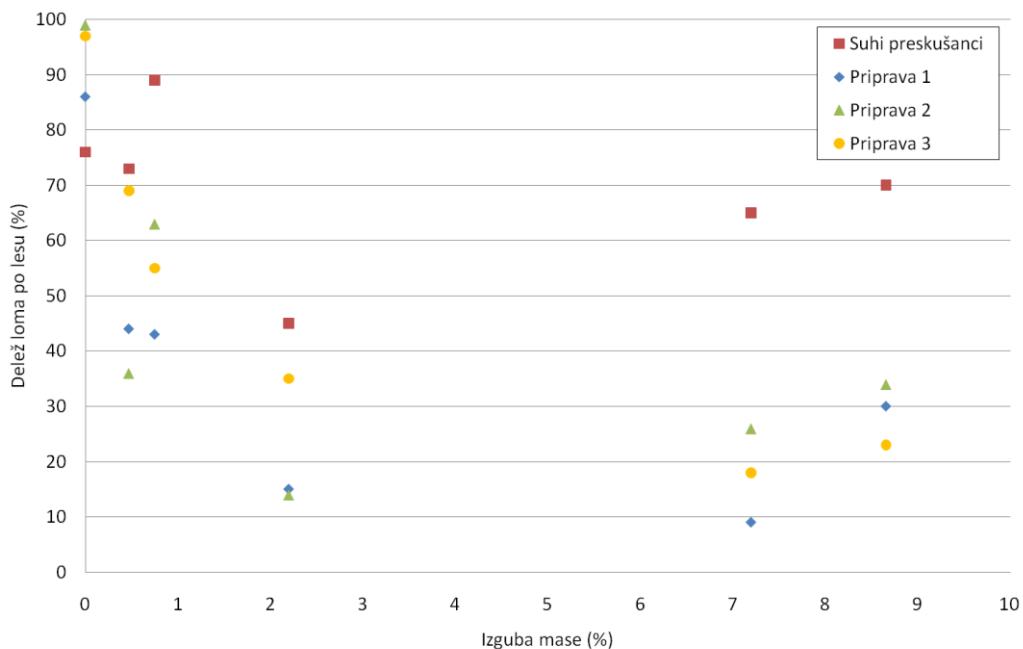
Testiranje suhih preskušancev v standardu ni zahtevano, vendar smo dodali ta način priprave, saj smo želeli ugotoviti vpliv stopnje termične modifikacije na lepilne spoje tudi pri suhih preskušancih. Največja strižna trdnost FF lepilnih spojev je bila dosežena pri lepljenju nemodificiranega lesa, kjer je bila povprečna trdnost kar $8,55 \text{ N/mm}^2$, najmanjša trdnost pa je bila pri najbolj modificiranem lesu in sicer $4,92 \text{ N/mm}^2$. Trdnost spojev je padla s stopnjo termične modifikacije lesa oz. z izgubo mase lesa (slika 72). Do podobnih ugotovitev so prišli tudi avtorji v drugih sorodnih raziskavah (Šernek in sod., 2007; Poncsák in sod., 2007; Šernek in sod., 2008). S statističnimi testi smo ugotovili, da obstajajo statistično značilne razlike v strižni trdnosti spojev med preskušanci iz nemodificiranega lesa ter preskušanci iz najbolj modificiranega lesa, kjer je bila izguba mase 7,20 in 8,66 %.



Slika 72: Povprečna strižna trdnost spojev glede na izgubo mase ter pripravo preskušancev

Figure 72: The average shear strength of the adhesive bonds with regard to mass loss and pre-treatment of the specimens

Delež loma po lesu je bil za vse stopnje termične modifikacije lesa dokaj visok od 65 do 89 %, razen za skupino z izgubo mase 2,20 %, kjer je bil delež loma po lesu samo 45 % (slika 73). Visok delež loma po lesu nakazuje, da je nižja trdnost FF lepilnih spojev predvsem posledica nižje trdnosti lesa, kar je bilo glede na rezultate drugih raziskav (Poncsák in sod., 2007) pričakovano.



Slika 73: Delež loma po lesu glede na izgubo mase in pripravo preskušancev

Figure 73: Average wood failure with regard to mass loss and pre-treatment of the specimens

5.3.1.2 Priprava 1

Strižna trdnost FF lepilnih spojev se je po pripravi 1 (24 h namakanja v hladni vodi s temperaturo 20 °C) pričakovano zmanjšala (slika 72). V tem primeru se je trdnost glede na trdnost suhih preskušancev zmanjšala približno za polovico, vendar je prišlo do razlik med različnimi skupinami termične modifikacije. Nemodificirani preskušanci so izgubili več "suhe" trdnosti kot termično modificirani. Tako je nemodificirana skupina preskušancev izgubila 55 % začetne "suhe" trdnosti, medtem ko je najbolj modificirana skupina preskušancev izgubila le 35 % začetne "suhe" trdnosti. Razlog za to je verjetno v manjši absorpciji vode in boljši dimenzijski stabilnosti termično modificiranega lesa. To je povzročilo manjše nabrekanje lesa in s tem manjše generiranje napetosti v spoju ter posledično manj poškodb lepilnega spoja (Swietliczny in sod., 2003).

Statistično značilna razlika v strižni trdnosti spojev je bila samo med najbolj modificiranimi preskušanci ter ostalimi preskušanci. Nemodificirani preskušanci so imeli najvišji delež loma po lesu in sicer 86 % (slika 73), vsi termično modificirani preskušanci pa izrazito nižjega, ki se je zmanjševal s stopnjo termične modifikacije. To nakazuje, da nižja trdnost lesa ni edini vzrok za nižjo trdnost spojev, ampak je razlog tudi v samih lepilnih spojih (adhezija, kohezija lepila).

5.3.1.3 Priprava 2

Strižna trdnost FF lepilnih spojev se je po pripravi 2 (6 ur kuhanja v vreli vodi, 1 ura ohlajanja v hladni vodi s temperaturo 20 °C) še znižala v primerjavi s prejšnjimi pripravami (slika 72), kar je pričakovano, saj je šlo za bolj zahtevno pripravo. Povprečna strižna trdnost spojev je bila zelo podobna med različnimi stopnjami termične modifikacije

in sicer $3,7 \text{ N/mm}^2$. Statistično značilno je izstopala le nizka trdnost najbolj modificiranih preskušancev in sicer $3,10 \text{ N/mm}^2$.

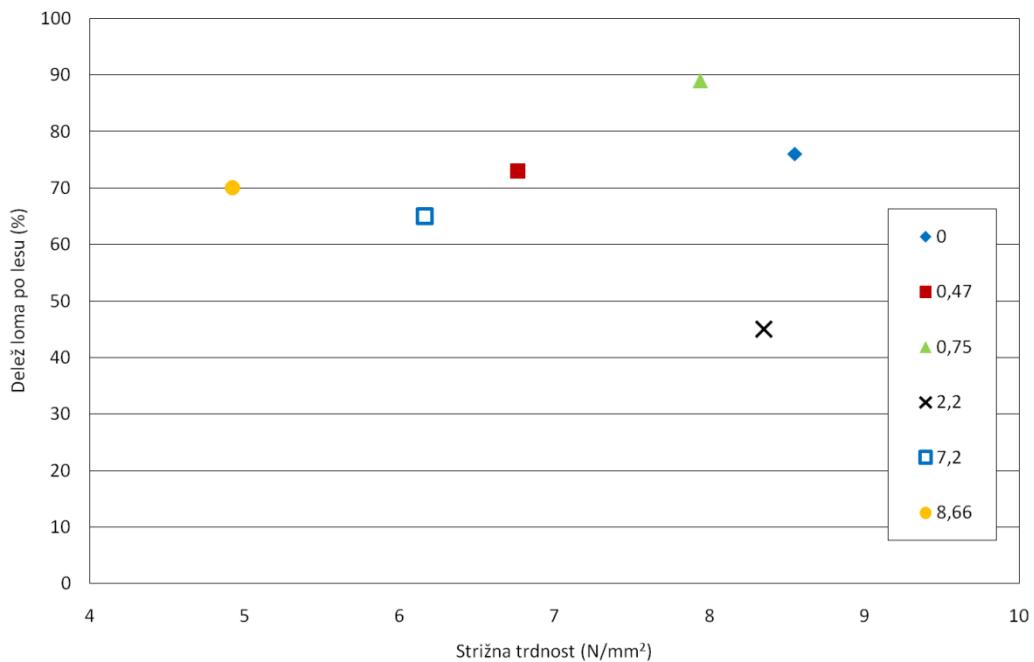
Preskušanci iz nemodificiranega lesa so imeli največji delež loma po lesu in sicer 99 %, pri ostalih skupinah pa je delež loma po lesu padel (slika 73). To ponovno nakazuje, da nižja strižna trdnost FF lepilnih spojev ni bila samo posledica nižje trdnosti lesa, ampak da je termično modificiran les vplival tudi na FF lepilo.

5.3.1.4 Priprava 3

Strižna trdnost FF lepilnih spojev je bila po pripravi 3 (4 ure kuhanja v vreli vodi, 16 ur sušenja pri 60°C , 4 ure kuhanja v vodi, 1 ura ohlajanja v hladni vodi s temperaturo 20°C) nižja ali podobna kot po pripravi 2 (slika 75). Statistično značilna razlika v strižni trdnosti je bila med manj modificiranimi preskušanci (kontrolna skupina ter skupina z izgubo mase 0,47 %) ter med najbolj modificiranimi preskušanci (izguba mase 7,20 ter 8,66 %). Strižna trdnost FF lepilnih spojev je prav tako kot delež loma po lesu (slika 73) pri teh preskušancih padla s stopnjo termične modifikacije lesa oz. izgubo mase.

5.3.1.5 Primerjava deleža loma po lesu s strižno trdnostjo FF lepilnih spojev

Kot razlog za zmanjšano trdnost FF lepilnih spojev iz termično modificiranega lesa smo predvideli zmanjšano trdnost samega lesa ter zmanjšano trdnost lepilnega spoja oz. utrjenega lepila. Zato smo primerjali delež loma po lesu s trdnostjo spojev za različne stopnje termične modifikacije. Delež loma po lesu je bil za suhe preskušance za vse stopnje modifikacije dokaj visok, medtem ko se je trdnost spojev zmanjševala s stopnjo termične modifikacije (slika 74). To nakazuje, da je bila nižja trdnost spojev posledica nižje trdnosti termično modificiranega lesa. V preteklih raziskavah je bilo ugotovljeno, da že majhne izgube mase lesa močno zmanjšajo mehanske lastnosti termično modificiranega lesa (Tjerdsma in sod., 1998; Jämsa in Viitamiemi, 2001; Boonstra in sod., 2007).

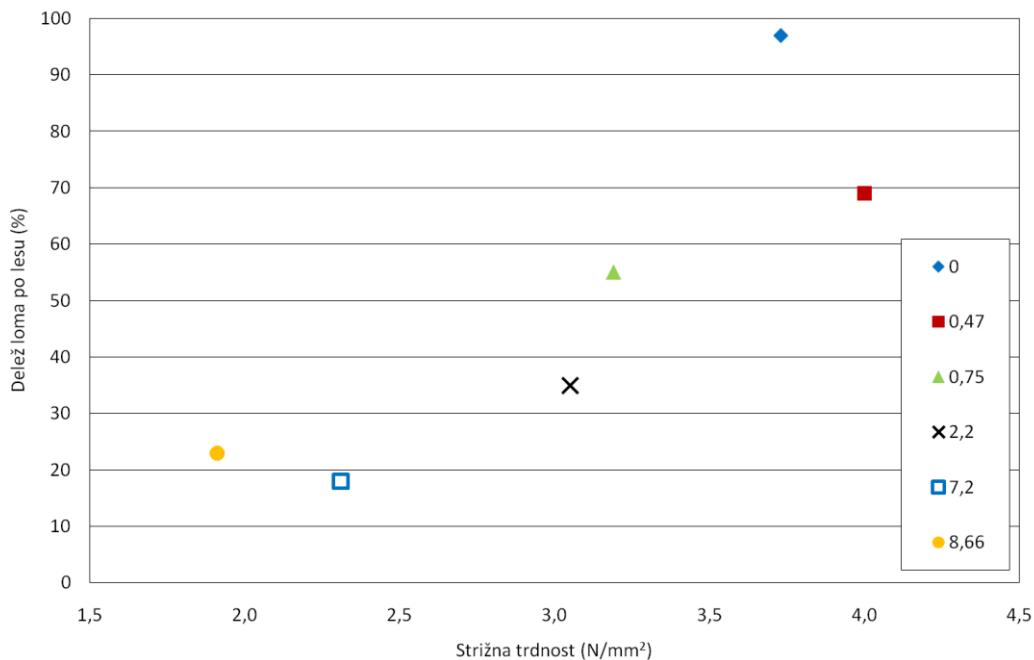


Slika 74: Delež loma po lesu v odvisnosti od strižne trdnosti FF lepilnih spojev za suhe preskušance

Figure 74: Wood failure vs. shear strength of the PF adhesive bond for the dry specimens

Podobna primerjava za preskušance, testirane po pripravi 3 (slika 75) je pokazala, da se je povprečna strižna trdnost FF lepilnih spojev zmanjševala s stopnjo termične modifikacije lesa (večjo izgubo mase lesa), hkrati pa se je zmanjševal tudi delež loma po lesu. To v tem primeru nakazuje, da nižja trdnost spojev ni bila samo posledica izgube trdnosti lesa zaradi termične modifikacije, ampak da sta se zmanjšali tudi adhezija in kohezija lepilnih spojev. Torej je termično modificiran les vplival tudi na FF lepilo in njegovo utrjevanje.

Ta razlika se je pokazala šele z bolj zahtevno pripravo 3, saj smo takrat s kuhanjem preskušancev v vodi ter s sušenjem oslabili tako lesno tkivo kot sam FF lepilni spoj zaradi česar so se pokazale določene razlike, ki prej pri suhih preskušancih niso bile opazne.



Slika 75: Delež loma po lesu v odvisnosti od strižne trdnosti FF lepilnih spojev za pripravo 3

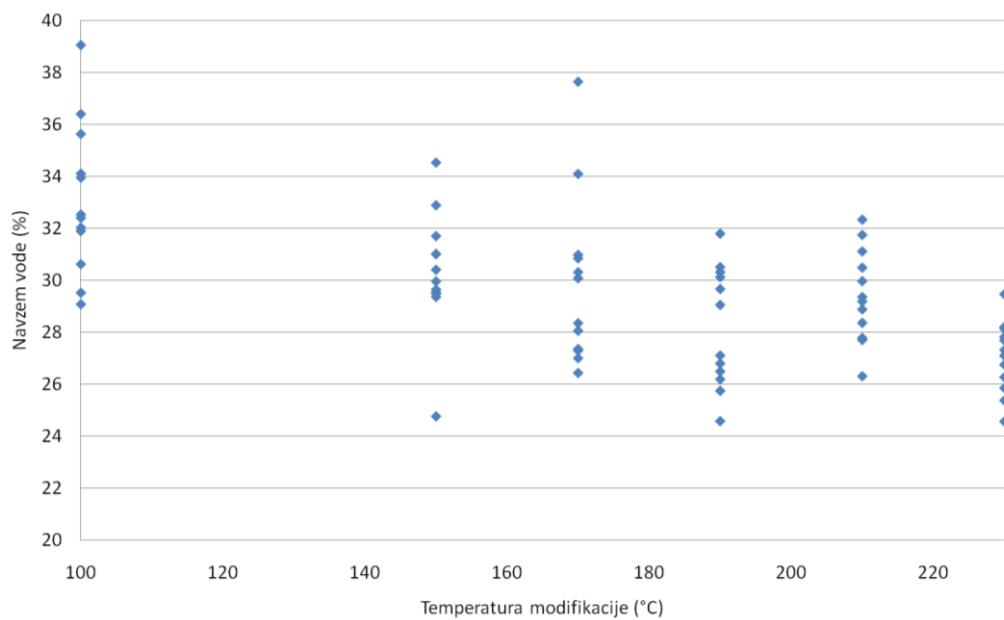
Figure 75: Wood failure vs. shear strength of the PF adhesive bond for pre-treatment 3

Utrjevanje FF lepil poteka v alkalnem mediju (vrednost pH FF lepila je bila 10,7). Kisla površina termično modificiranega lesa z vrednostjo pH TM 230 4,30 bi lahko upočasnila utrjevanje lepil, ki utrujujejo v alkalnem pH področju (Šernek in sod., 2007). Ocetna in mravljična kislina, ki nastajata pri termični modifikaciji lesa, bi lahko nevtralizirali alkalne utrjevalce (Šernek in sod., 2008) ter s tem preprečili popolno utrditev lepila.

5.3.2 Hladno lepljenje troslojnih lepljencev s PVAc, PU, MUF lepili

Strižno trdnost lepilnih spojev smo v drugem delu raziskave ugotavljali po standardu EN 392. Ta sicer zahteva le testiranje strižne trdnosti suhih preskušancev, vendar smo testirali tudi mokre preskušance po 24-urnem namakanju v vodi, da bi ugotovili tudi vpliv vode na lepilni spoj.

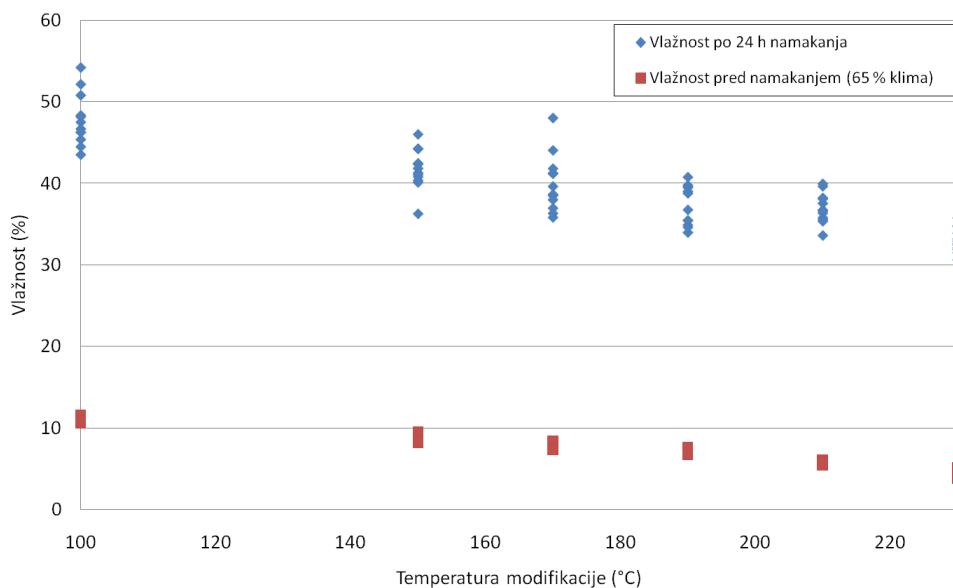
Preskušancem, ki so bili izžagani iz troslojnih lepljencev, smo najprej izmerili širino in dolžino strižne površine spojev. Polovico preskušancev smo namenili za testiranje suhih spojev, polovico pa za preskušanje po namakanju v vodi. Te smo nato potopili v vodo s sobno temperaturo za 24 ur. Po tem času smo jih vzeli iz vode ter takoj testirali strižno trdnost spoja na trgalnem stroju. Del preskušancev za namakanje smo stehtali pred in po namakanju ter določili navzem vode pri namakanju. Ugotovili smo, da je navzem vode odvisen od stopnje termične modifikacije lesa lepljencev (slika 76). Večja kot je bila temperatura termične modifikacije lesa, manjši je bil navzem vode. Manjši navzem vode je lahko tudi delni razlog za drugačne lastnosti lepilnih spojev iz termično modificiranega lesa pri namakanju v vodi npr. za strižno trdnost in lom po lesu.



Slika 76: Navzem vode (%) pri 24-urnem namakanju strižnih preskušancev

Figure 76: Water uptake (%), after soaking in water for 24 h, of the shear strength specimens

Vlažnost preskušancev po 24-urnem namakanju v vodi je padala s temperaturo termične modifikacije lesa (slika 77). Delno je bila razlika med vlažnostjo nemodificiranih in termično modificiranih preskušancev prisotna že pred namakanjem, vendar se je z namakanjem ta razlika še povečala.

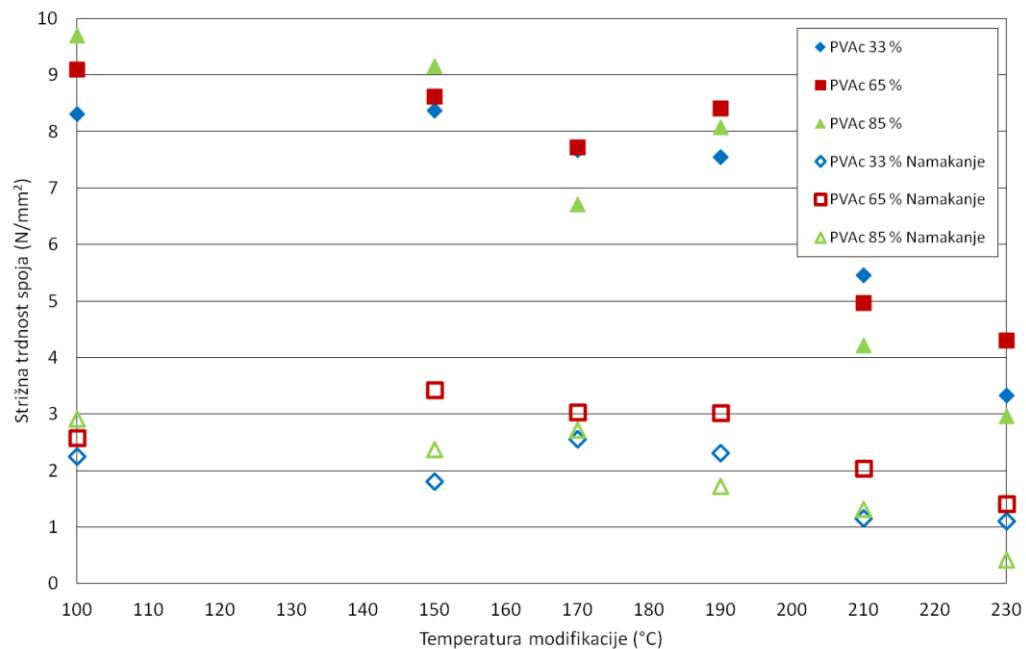


Slika 77: Primerjava vlažnosti strižnih preskušancev pred in po 24 urnem namakanju v vodi

Figure 77: Wood moisture content of the shear specimens before and after soaking in water for 24 h

5.3.2.1 PVAc lepilo

Povprečna strižna trdnost PVAc lepilnih spojev je padala s temperaturo termične modifikacije lesa (slika 78). Podobno so ugotovili tudi Pincelli in sodelavci (2002, povzeto po Esteves in Pereira, 2009). To se je pokazalo tako pri suhih kot pri mokrih preskušancih (slika 78). Med nemodificiranim lesom ter lesom, modificiranim pri nižjih temperaturah, pri 150 in 170 °C skoraj ni bilo razlike v trdnosti PVAc lepilnega spoja. Z višanjem temperature termične modifikacije pa je strižna trdnost PVAc lepilnih spojev hitro padala. Različne raziskave sicer navajajo, da je s PVAc lepili možno doseči kvalitetne lepilne spoje pri lepljenju termično modificiranega lesa, vendar z uporabo PVAc lepil z manjšim deležem vode (Militz, 2002; Mayes in Oksanen, 2003) ali s podaljšanjem časa stiskanja (Jämsa in Viitaniemi, 2001). V našem primeru smo sicer čas stiskanja podaljšali za polovico predpisanega časa proizvajalca, vendar so bile trdnosti spojev pri termično modificiranemu lesu kljub temu nižje. Statistična analiza suhih preskušancev je pokazala, da obstaja razlika v trdnosti spojev med bolj modificiranimi lamelami (TM 210 in TM 230) in manj modificiranimi (TM 150, TM 170 in TM 190). Med kontrolnimi in manj modificiranimi lamelami (TM 150 in TM 190) pa ni bilo statistično značilnih razlik v strižni trdnosti PVAc lepilnega spoja.



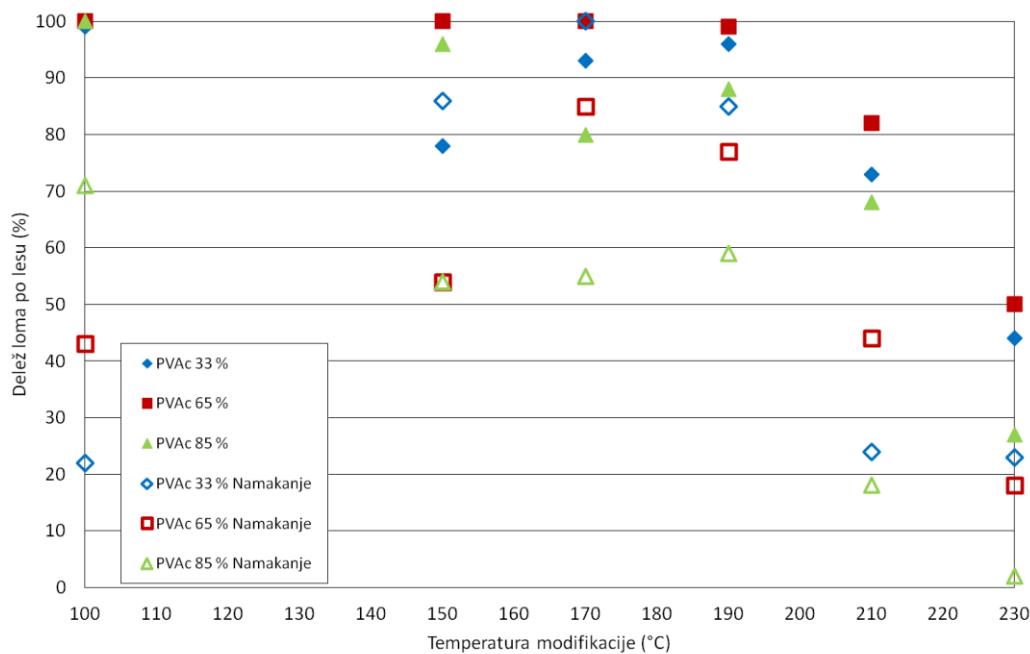
Slika 78: Povprečna strižna trdnost PVAc lepilnih spojev (suhih preskušancev in po 24 urah namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije

Figure 78: Average shear strength of the PVAc adhesive bonds (for the dry specimens and after 24 h of soaking in water), plotted against the degree of heat treatment of the wood

Pri lepljencih iz nemodificiranega lesa in lesa modificiranega pri nižjih temperaturah (TM 150 in TM 170) so PVAc lepilni spoji suhih preskušancev popustili predvsem po lesu (slika 79). Do zmanjšanja loma po lesu je prišlo šele pri lesu modificiranem nad 190 °C. Najnižji lom po lesu je bil pri lamelah, ki so bile lepljene najbolj vlažne (klimatizirane pri 20/85). Pri teh je na utrjevanje PVAc lepila slabo vplivala visoka vlažnost lesa in

posledično slabše vpijanje vode v les. Padanje deleža loma po lesu s stopnjo termične modifikacije pri suhih preskušancih nakazuje, da lepilo pri lepljenju termično modificiranega lesa ni utrdilo popolnoma enako kot pri nemodificiranemu lesu, saj so pri slednjem spoji še vedno popuščali po lesu. Če bi lepilo enako utrdilo, potem bi bil lom po lesu vedno visok, trdnost lepilnih spojev pa bi vseeno padala, saj s termično modifikacijo pada tudi trdnost lesa.

Pri preskušancih, ki so bili za 24 ur namočeni v vodi, je delež loma po lesu s termično modifikacijo med 150 in 190 °C celo naraščal ter nad 190 °C padal s temperaturo modifikacije. Delež loma po lesu najbolj modificiranih preskušancev (TM 230) pa je bil nižji od nemodificiranega lesa. Vzrok za delno rast deleža loma po lesu pri nižjih temperaturah modifikacije bi lahko bil v manjšem navzem vode v modificiran les. Z manjšim navzem vode prihaja do manjših obremenitev spoja ter manj vrvanja vode v lepilni spoj, kar povzroči, da ima lepilni spoj še vedno višjo trdnost kot les. Pri višjih temperaturah modifikacije lesa pa sicer še obstaja pozitiven vpliv manjšega navzema vode, vendar prevlada slabša utrjenost PVAc lepila. Ta slabša utrjenost lepila se kaže že v zmanjšanem deležu loma po lesu pri suhih preskušancih.

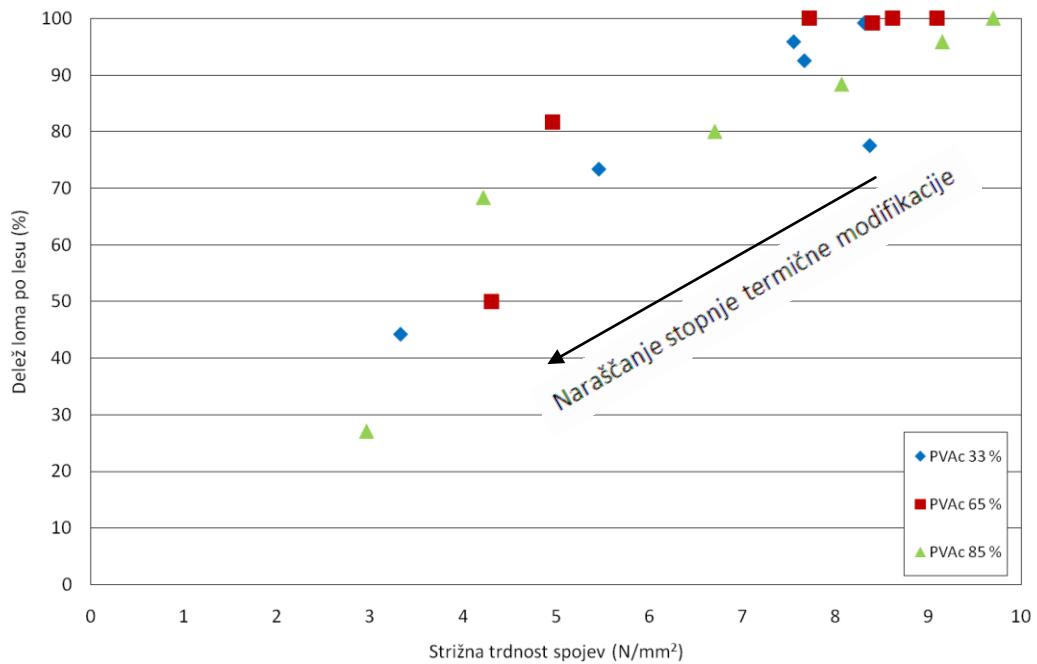


Slika 79: Povprečni delež loma po lesu PVAc lepilnih spojev (suhih preskušancev in po 24 urah namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije

Figure 79: Average wood failure of the PVAc adhesive bonds (for the dry specimens and after 24 h of soaking in water), plotted against the degree of heat treatment of the wood

Pri suhih preskušancih se je delež loma po lesu povečeval s strižno trdnostjo PVAc lepilnih spojev (slika 80), ta pa se je zmanjševala s stopnjo termične modifikacije lesa (slika 78). To nakazuje, da se je s stopnjo modifikacije zmanjšala tako trdnost lesa (Tjerdsma in sod., 1998a,b; Jämsa in Viitamiemi, 2001; Boonstra in sod., 2007) kot tudi trdnost samih PVAc

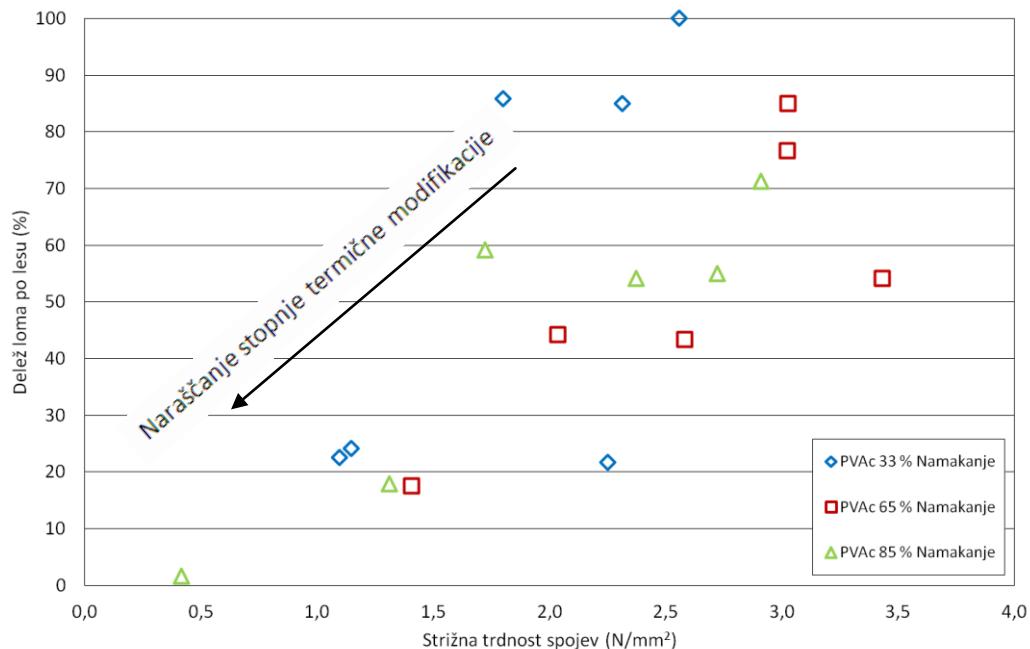
leplih spojev (adhezija in kohezija). Če bi padala samo trdnost lesa, potem bi porušitev lepilnega spoja potekala pretežno po lesu in bi imeli vedno visok delež loma po lesu.



Slika 80: Delež loma po lesu v odvisnosti od trdnosti PVAc leplih spojev za suhe preskušance

Figure 80: Wood failure vs. shear strength of the PVAc adhesive bonds for the dry specimens

Podoben trend je opazen tudi pri preskušancih po 24 urnem namakanju v vodi (slika 81). S stopnjo termične modifikacije smrekovine se je zmanjšala trdnost lesa ter tudi trdnost samega PVAc lepilnega spoja (adhezija in kohezija).

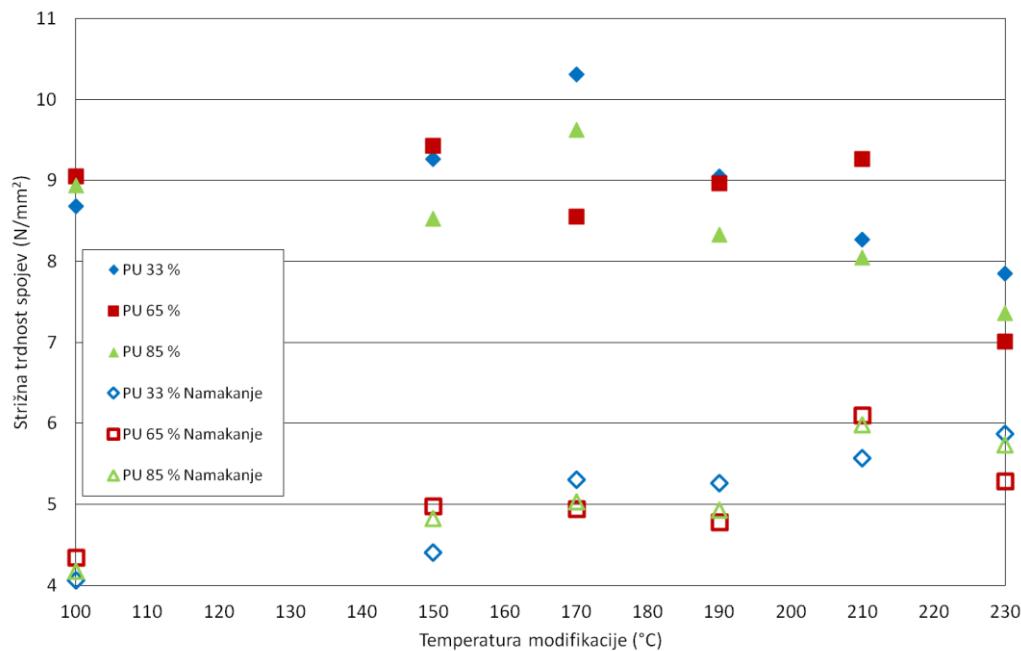


Slika 81: Delež loma po lesu v odvisnosti od trdnosti PVAc lepilnih spojev po 24-ih urah namakanja v vodi
 Figure 81: Wood failure vs. shear strength of PVAc adhesive bonds, after 24 h soaking in water

5.3.2.2 PU lepilo

Pri suhih preskušancih se je strižna trdnost PU lepilnih spojev zmanjševala s stopnjo termične modifikacije lesa (slika 82) podobno kot pri Poncsák in sod., (2007), vendar padec trdnosti ni bil tako izrazit kot pri PVAc lepilnih spojih. Statistično značilne razlike v trdnosti smo ugotovili le med preskušanci iz najbolj modificiranih lamel (TM 230) in vsemi ostalimi. Po namakanju preskušancev pa je statistična obdelava pokazala izstopanje strižne trdnosti PU lepilnih spojev nemodificiranih preskušancev od vseh ostalih termično modificiranih preskušancev.

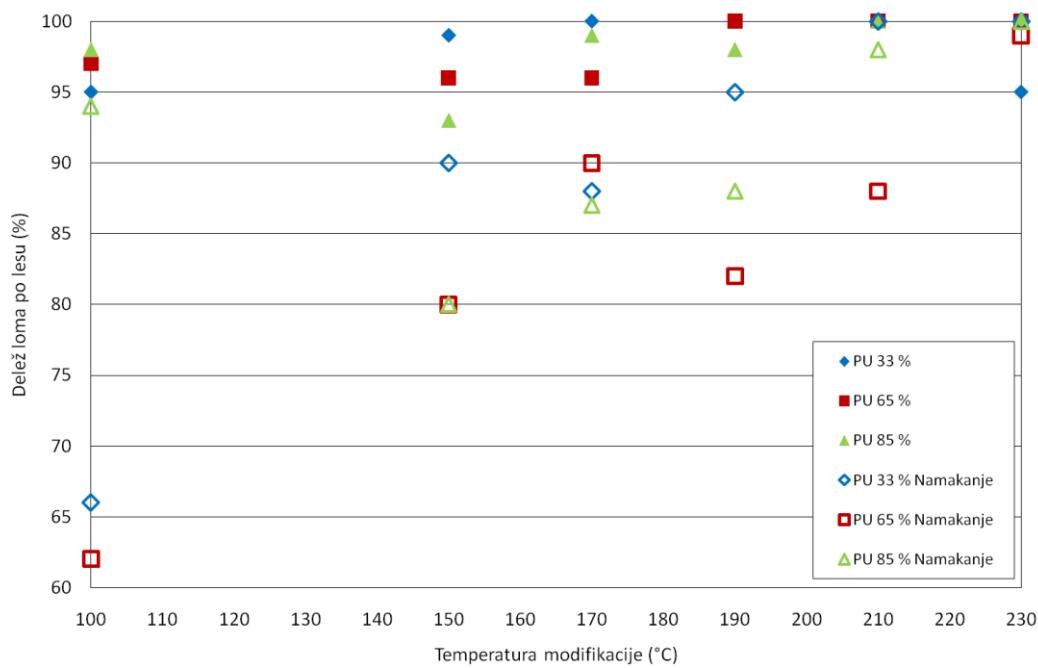
Pri testiranju PU lepilnih spojev po namakanju preskušancev v vodi je bil opazen ravno nasproten trend kot pri suhih preskušancih. Povprečna strižna trdnost PU lepilnih spojev se je s stopnjo termične modifikacije povečala. Razlog je verjetno v navzemu vode in nabrekanju lesa, ki se s termično modifikacijo lesa zmanjšujeta, kar pomeni tudi manjše napetosti na lepilni spoj. Manjše notranje napetosti na lepilni spoj pa pomenijo tudi, da je med samim namakanjem oz. nabrekanjem spoj manj poškodovan in lahko prenese večje obremenitve (Swietliczny in sod., 2003). Poleg tega se je PU lepilo med utrjevanjem penilo, utrjeno lepilo pa je bilo bolj elastično kot PVAc in MUF, zato je med namakanjem verjetno bolje prenašalo dimenzijske spremembe lesa.



Slika 82: Povprečna strižna trdnost PU lepilnih spojev (suhih preskušancev in po 24-ih urah namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije

Figure 82: Average shear strength of the PU adhesive bonds (for the dry specimens and after 24 h of soaking in water), plotted against the degree of heat treatment of the wood

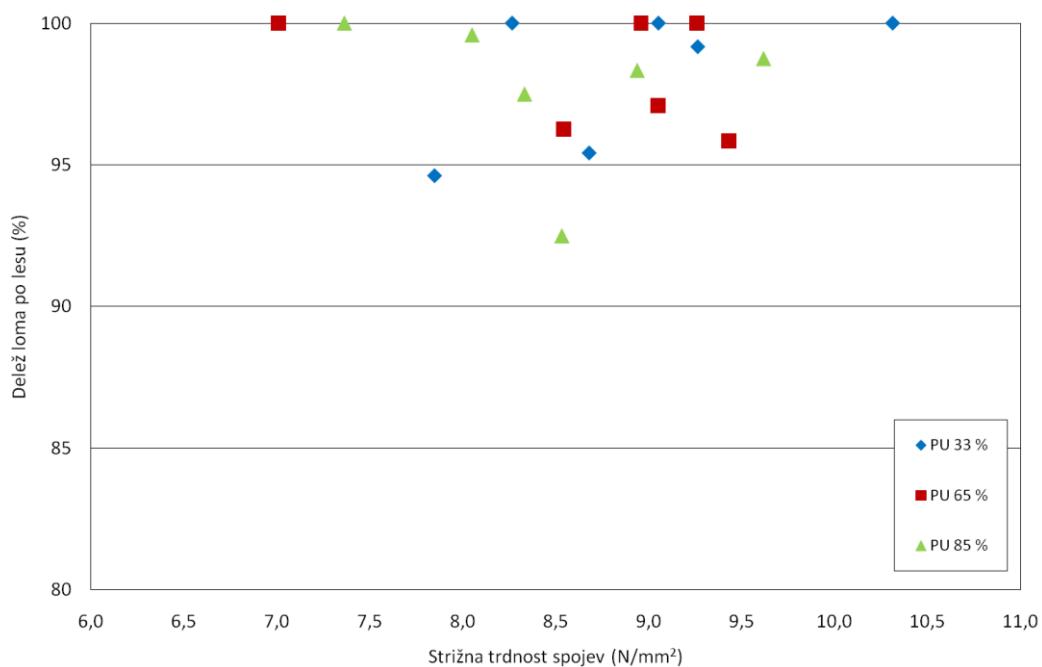
Delež loma po lesu (slika 83) je bil pri suhih preskušancih vedno nad 90 %, kar nakazuje na dobro utrjeno PU lepilo, ki ni bilo odvisno od stopnje termične modifikacije lesa. Po namakanju v vodi je delež loma po lesu sicer padel (60 % delež loma po lesu pri nemodificiranih preskušancih), a je s stopnjo modifikacije lesa naraščal podobno kot trdnost spojev (na 100 % delež loma po lesu pri TM 230). Razlog je verjetno v manjšem navzemu vode in manjšemu dimenzijskemu delovanju termično modificiranega lesa. Termična modifikacija je pozitivno vplivala na kakovost PU lepilnih spojev pri preskušancih, ki so bili 24 ur namočeni v vodi.



Slika 83: Povprečni delež loma po lesu PU lepilnih spojev (suhih preskušancev in po 24 urah namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije

Figure 83: Average wood failure of the PU adhesive bonds (for the dry specimens and after 24 h of soaking in water), plotted against the degree of heat treatment of the wood

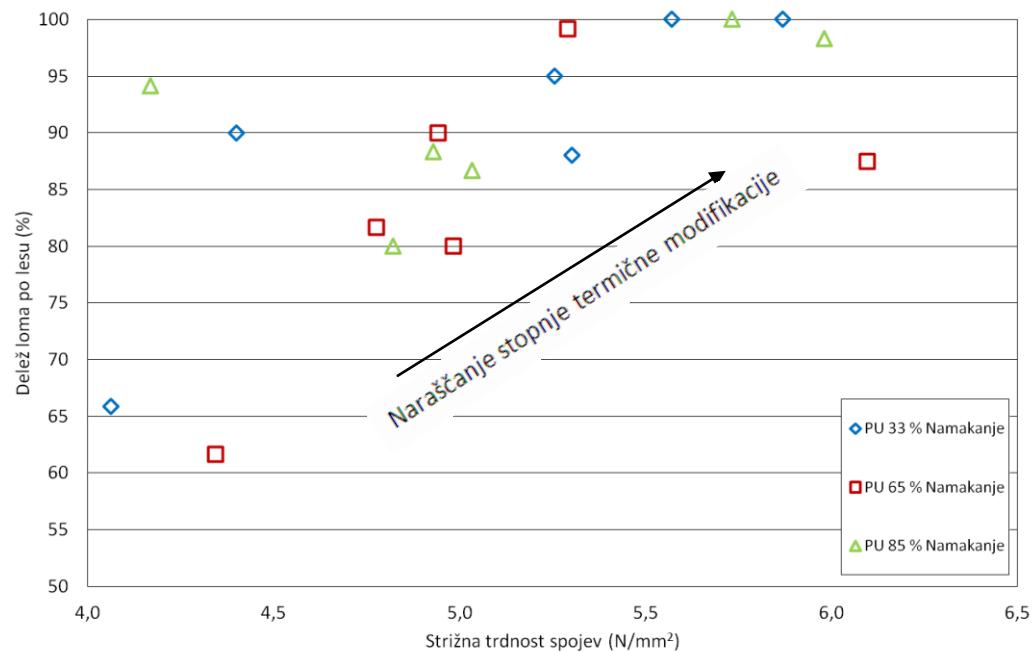
S stopnjo termične modifikacije lesa se je trdnost PU lepilnih spojev sicer zmanjšala, vendar je bilo to zaradi padca trdnosti lesa (slika 84) (Militz, 2002). Delež loma po lesu je ostal visok, torej je imel lepilni spoj pri vseh lepljencih še vedno večjo trdnost kot les. To nakazuje, da termična modifikacija lesa ni bistveno vplivala na adhezijo in kohezijo pri lepljenju s PU lepilom.



Slika 84: Delež loma po lesu v odvisnosti od trdnosti PU lepilnih spojev za suhe preskušance

Figure 84: Wood failure vs. shear strength of the PU adhesive bonds for the dry specimens

Pri mokrih preskušancih (slika 85) pa je bil trend obraten kot pri PVAc lepilu in sicer sta s stopnjo termične modifikacije lesa strižna trdnost PU lepilnih spojev in delež loma po lesu naraščala.



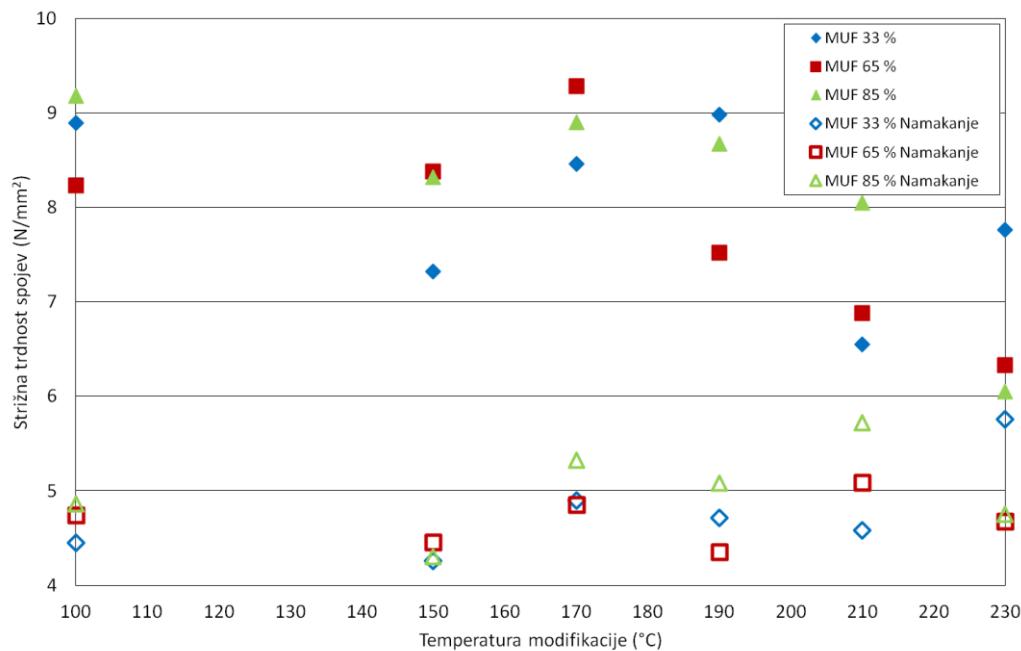
Slika 85: Delež loma po lesu v odvisnosti od trdnosti PU lepilnih spojev po 24 urah namakanja v vodi

Figure 85: Wood failure vs. shear strength of PU adhesive bonds after 24 h soaking in water

5.3.2.3 MUF lepilo

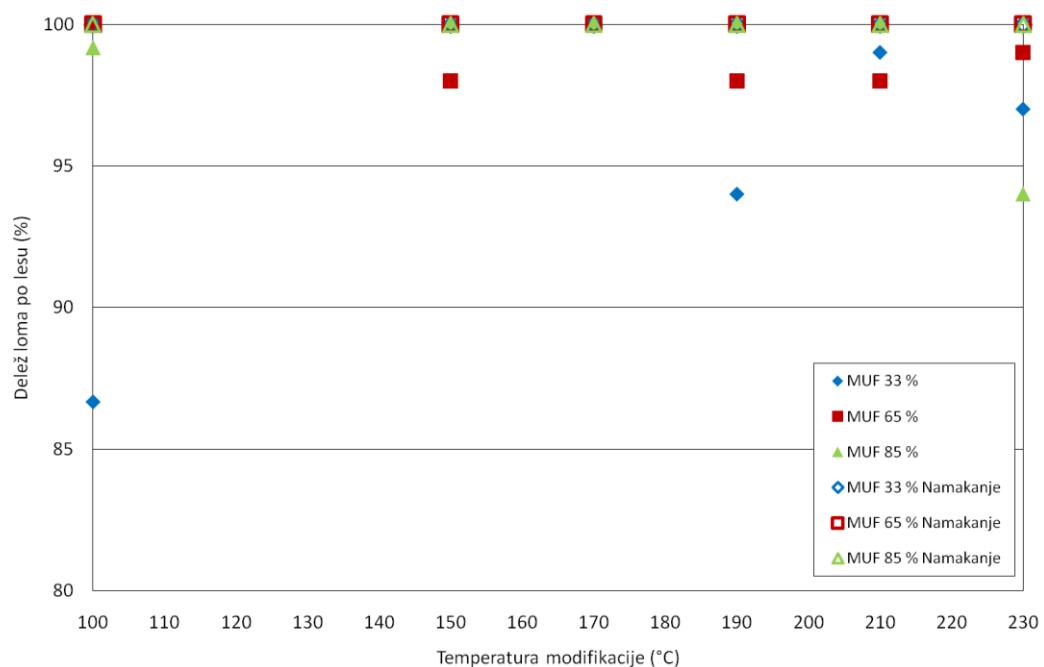
Povprečna strižna trdnost MUF lepilnih spojev suhih preskušancev je padala s temperaturo modifikacije lesa nad 170 °C (slika 86), podobno kot pri PVAc in PU lepilu. Statistično so izstopali nemodificirani preskušanci proti vsem stopnjam modifikacije nad 170 °C, vendar po namakanju ta razlika ni obstajala več. Delež loma po lesu je bil pri vseh stopnjah termične modifikacije nad 85 % (slika 87), kar nakazuje na popolno utrjeno lepilo. Sama trdnost MUF lepilnih spojev pa je padla zaradi padca trdnosti termično modificiranega lesa (Mayes in Oksanen, 2003; Šernek in sod., 2007).

Po namakanju je trdnost MUF spojev padla za približno polovico trdnosti suhih spojev. Glede na to, da je bil delež loma po lesu vedno 100 %, je bil ta padec posledica padca trdnosti lesa po namakanju preskušancev. Sama trdnost mokrih spojev pa se glede na stopnjo modifikacije skoraj ni spremenila oz. je celo malenkost narasla. Gre verjetno za dva vpliva, ki se medsebojno izravnata: manjši navzem vode v les zaradi termične modifikacije in s tem manjše dimenzijske spremembe, posledično pa tudi manjšo obremenitev spojev (pozitiven vpliv) ter manjša trdnost lesa zaradi namakanja (negativen vpliv). Termična modifikacija lesa torej ni vplivala na trdnost MUF lepilnega spoja pri preskušancih, ki so bili 24 ur namočeni v vodi.



Slika 86: Povprečna strižna trdnost MUF lepilnih spojev (suhih preskušancev in po 24 urah namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije

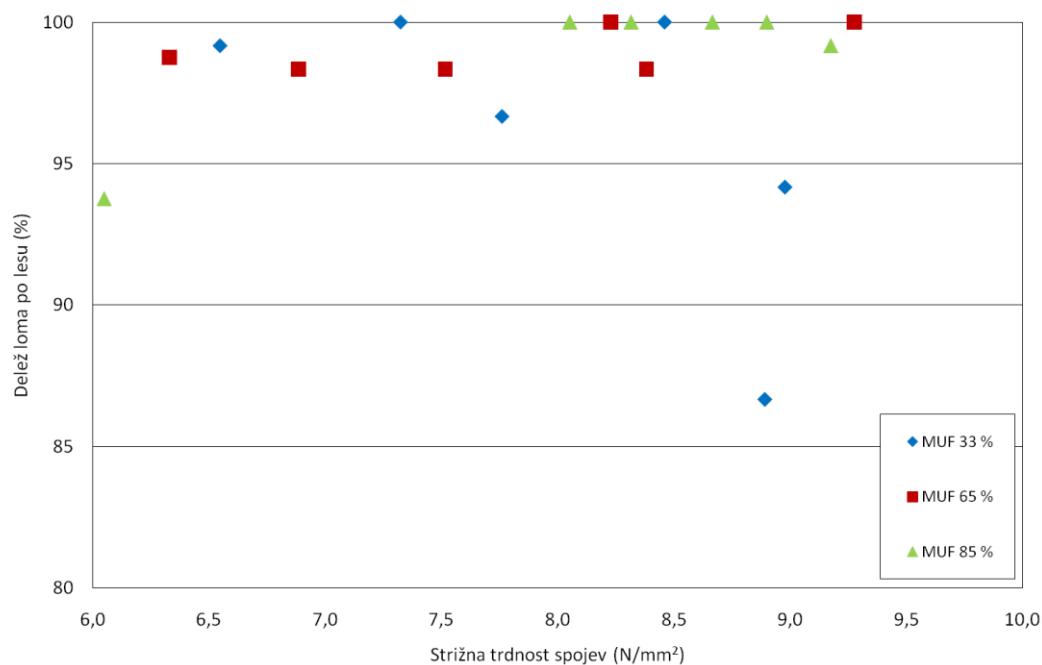
Figure 86: Average shear strength of the MUF adhesive bonds (for the dry specimens and after 24 h of soaking in water), plotted against the degree of heat treatment of the wood



Slika 87: Povprečni delež loma po lesu MUF lepilnih spojev (suhih preskušancev in po 24 urah namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije

Figure 87: Average wood failure of the MUF adhesive bonds (for the dry specimens and after 24 h of soaking in water), plotted against the degree of heat treatment of the wood

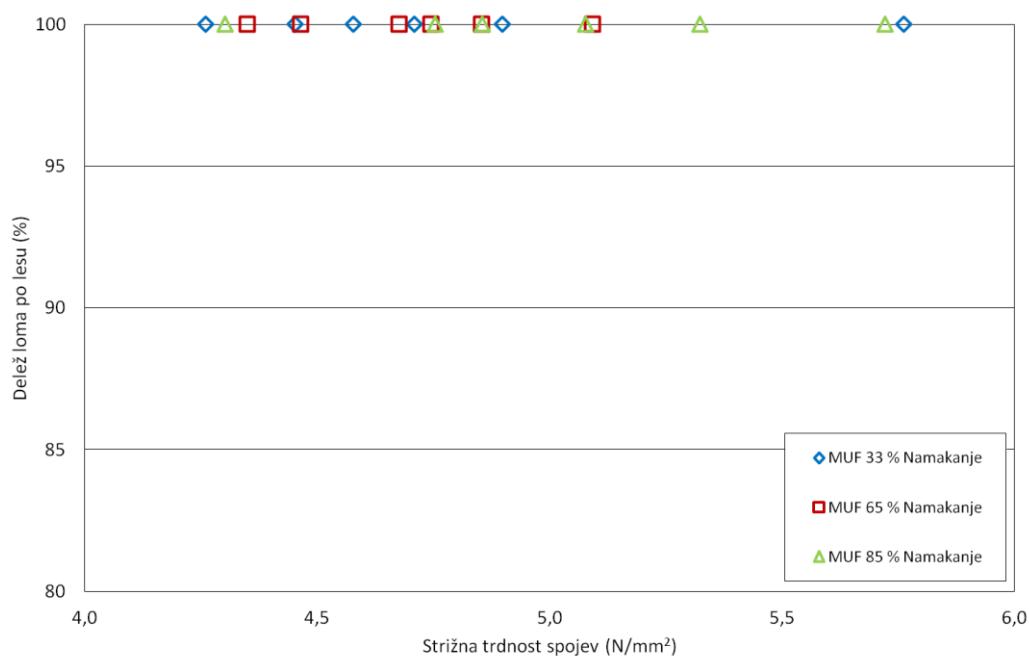
Strižna trdnost suhih MUF lepilnih spojev je sicer upadala s temperaturo modifikacije lesa, vendar je povprečni delež loma po lesu ostal visok (slika 88). Lepilni spoji so torej popuščali po lesnem tkivu, ker je bilo to šibkejše kot lepilni spoj (Militz, 2002). Torej je termična modifikacija vplivala predvsem na trdnost lesa, ne pa toliko na utrjevanje MUF lepila.



Slika 88: Delež loma po lesu v odvisnosti od trdnosti MUF lepilnih spojev za suhe preskušance

Figure 88: Wood failure vs. shear strength of the MUF adhesive bonds for the dry specimens

Po namakanju preskušancev v vodi se strižna trdnost MUF lepilnih spojev ni bistveno razlikovala glede na različne stopnje termične modifikacije. Izrazit pa je bil predvsem 100 %-ni delež loma po lesu pri vseh stopnjah termične modifikacije (slika 89). To nakazuje na visoko utrjenost MUF lepila, katerega trdnost je bila večja kot trdnost lesa.

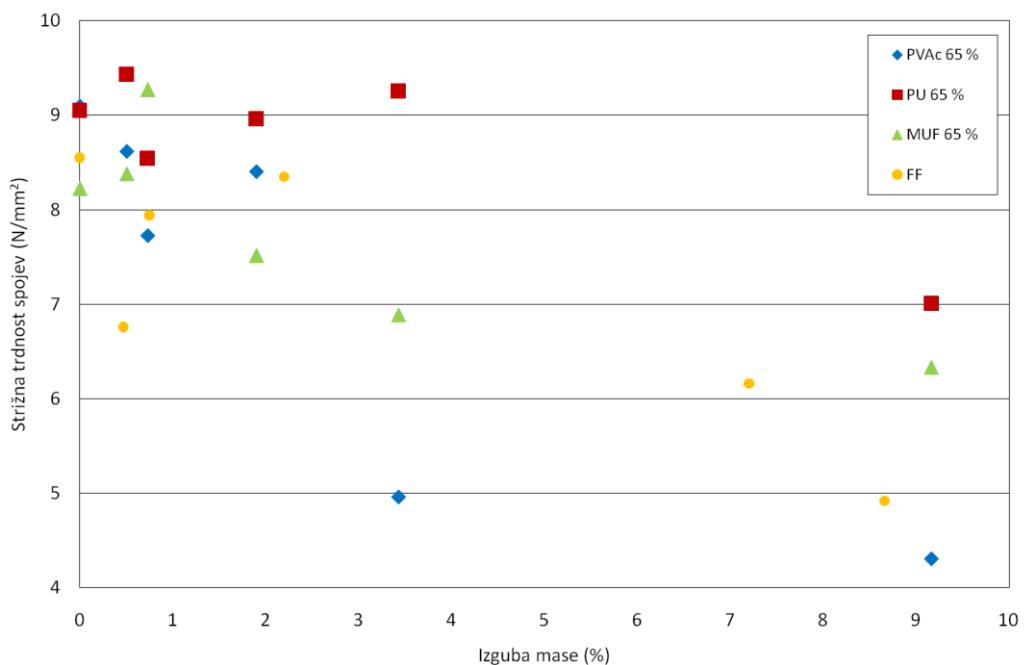


Slika 89: Delež loma po lesu v odvisnosti od trdnosti MUF lepilnih spojev po 24-ih urah namakanja v vodi

Figure 89: Wood failure vs. shear strength of the MUF adhesive bonds after 24 h of soaking in water

5.3.3 Primerjava trdnosti lepilnih spojev glede na vrsto lepila

Primerjava povprečnih strižnih trdnosti lepilnih spojev je pokazala podoben trend tako za vroče lepljenje s FF lepilom, kot za hladno lepljenje s PVAc, PU ter MUF lepili. Stopnja termične modifikacije (temperatura/izguba mase) je vplivala na trdnost spojev (Militz, 2002; Šernek in sod., 2008; Poncsák in sod., 2007). S stopnjo termične modifikacije lesa se je strižna trdnost lepilnih spojev zmanjšala (slika 90).

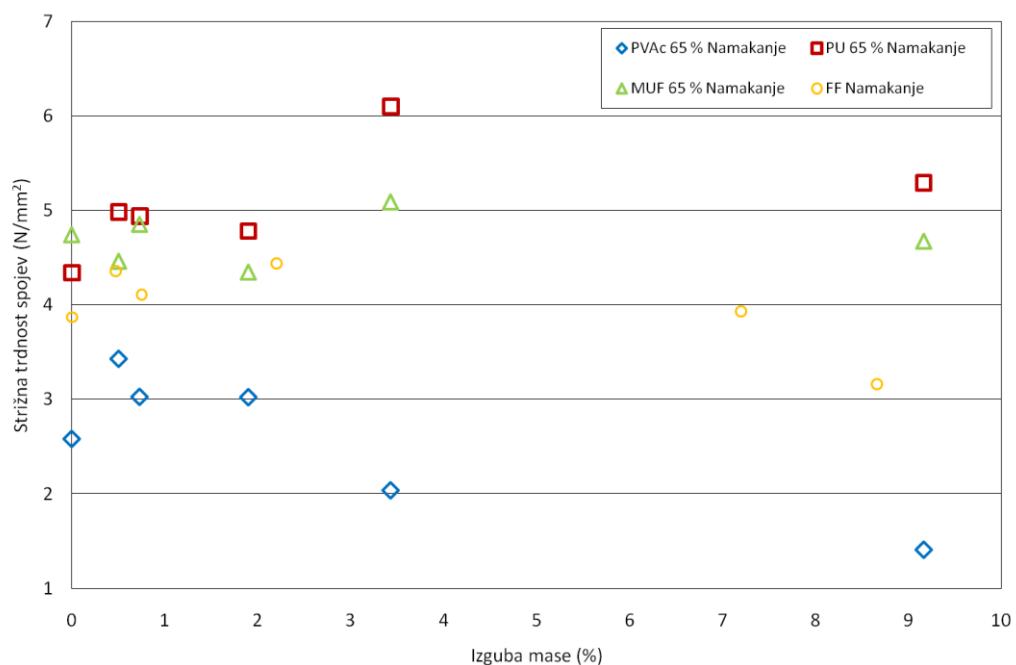


Slika 90: Primerjava povprečne strižne trdnosti FF, PVAc, PU in MUF lepilnih spojev (suhi preskušanci)

Figure 90: Comparison of the shear strength of the PF, PVAc, PU, MUF adhesive bonds (dry specimens)

Primerjava povprečnih strižnih trdnosti lepilnih spojev suhih preskušancev je pokazala, da so največjo trdnost spojev imeli lepljenci, lepljeni s PU lepilom, sledijo pa jim lepljenci, lepljeni z MUF, FF in PVAc.

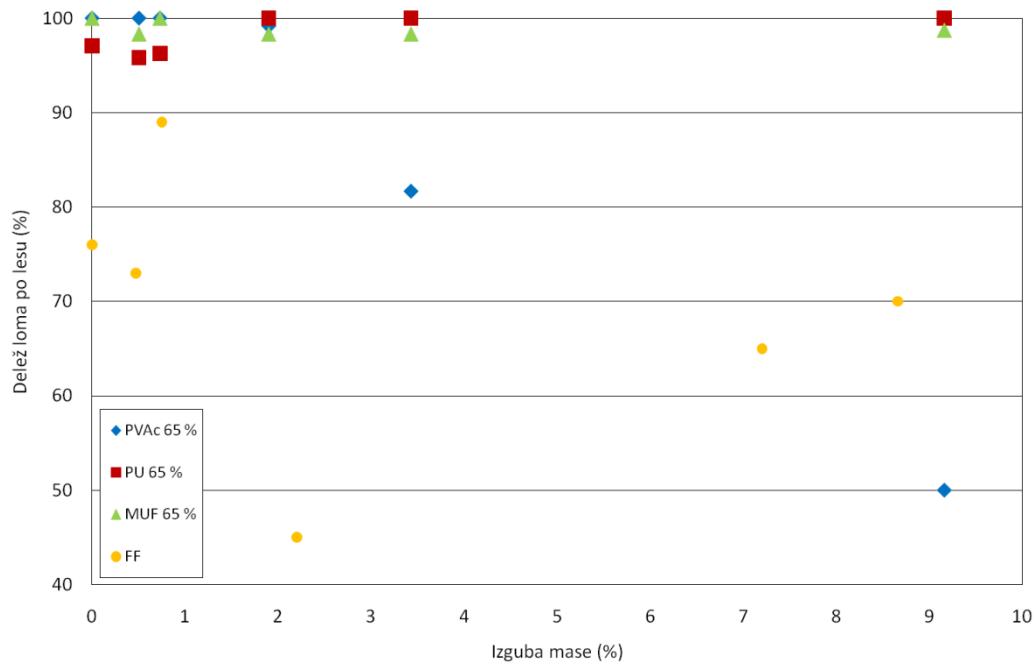
Primerjava povprečnih strižnih trdnosti lepilnih spojev preskušancev, ki so bili 24 ur namočeni v vodi (slika 91) je pokazala, da so imeli PU, FF in MUF lepilni spoji trdnost okrog $4,5 \text{ N/mm}^2$, le-ta je bila skoraj neodvisna od stopnje termične modifikacije lesa, razen v primeru PU lepila, kjer je celo narasla. PVAc lepilni spoji so z namakanjem izgubili več trdnosti, njihova trdnost pa je padla s stopnjo termične modifikacije lesa. Vzrok za tak rezultat je v načinu utrjevanja PVAc lepila, saj edino izmed proučevanih lepil utrjuje predvsem s fizikalnim procesom oddajanja vode. Ostala lepila utrjujejo s kemijsko reakcijo ali kombinirano s fizikalno-kemijsko reakcijo, kar pomeni večjo utrjenost in vodoodpornost lepilnega spoja.



Slika 91: Primerjava povprečne strižne trdnosti spojev (po 24 urah namakanja v vodi) lepljenih s FF, PVAc, PU in MUF lepilom

Figure 91: Comparison of the shear strength of adhesive bonds (after 24 h soaking in water) with PF, PVAc, PU and MUF

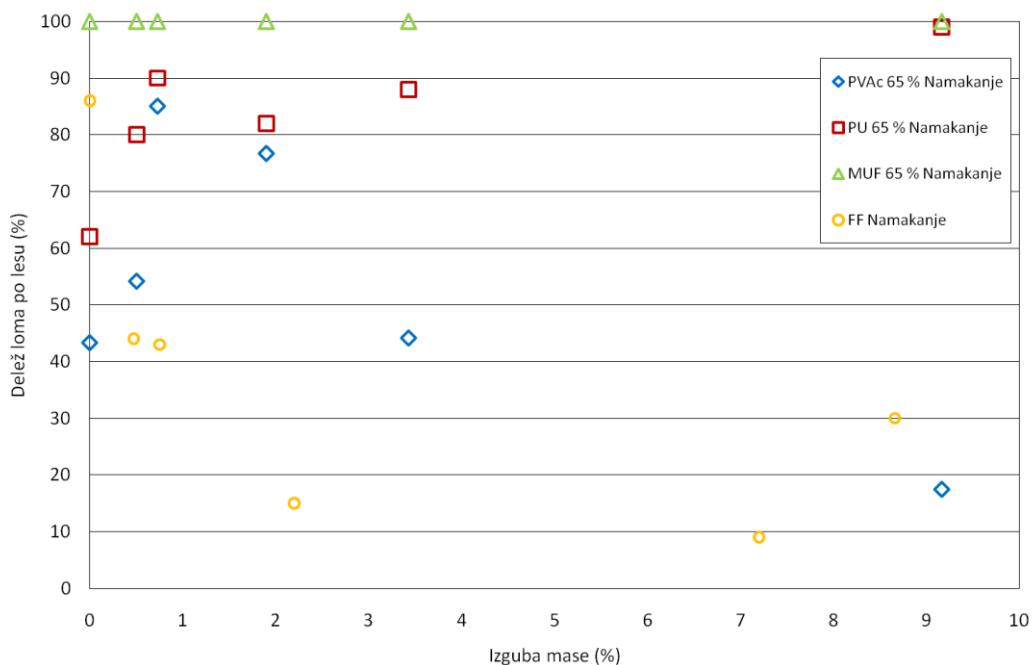
Delež loma po lesu je bil pri suhih preskušancih, ki so bili zlepljeni s PU in z MUF lepilom, vedno nad 95 %. Pri PVAc lepilnih spojih je lom po lesu padal s stopnjo termične modifikacije lesa in znašal pri preskušancih iz TM 230 lamel samo 50 % (slika 92). Pri FF lepilnih spojih je bil delež loma po lesu med 65 in 89 %, izstopali so le preskušanci z 2,2 % izgubo mase in z izrazito nižjim deležem loma po lesu (45 %).



Slika 92: Primerjava povprečnega deleža loma po lesu za FF, PVAc, PU in MUF lepilne spoje (suhi preskušanci)

Figure 92: Comparison of the average wood failure for dry PF, PVAc, PU and MUF adhesive bonds

Preskušanci, ki so bili testirani po 24-urnem namakanju v vodi, so izkazovali različne deleže loma po lesu, kar je bilo odvisno od uporabljenega lepila in stopnje termične modifikacije lesa. Delež loma po lesu MUF lepilnih spojev je znašal za vse stopnje termične modifikacije 100 % (slika 93). Pri PU lepilnih spojih je lom po lesu narastel s stopnjo termične modifikacije iz 60 % pri nemodificiranem lesu na 100 % pri TM 230. Pri PVAc lepilnih spojih je bil delež loma po lesu največji pri TM 170, medtem ko so imeli preskušanci iz bolj in manj termično modificiranega lesa manjši delež loma po lesu. Pri FF lepilnih spojih je bil delež loma po lesu visok le pri nemodificiranem lesu in sicer 85 %, pri modificiranem lesu pa je padel pod 45 %.

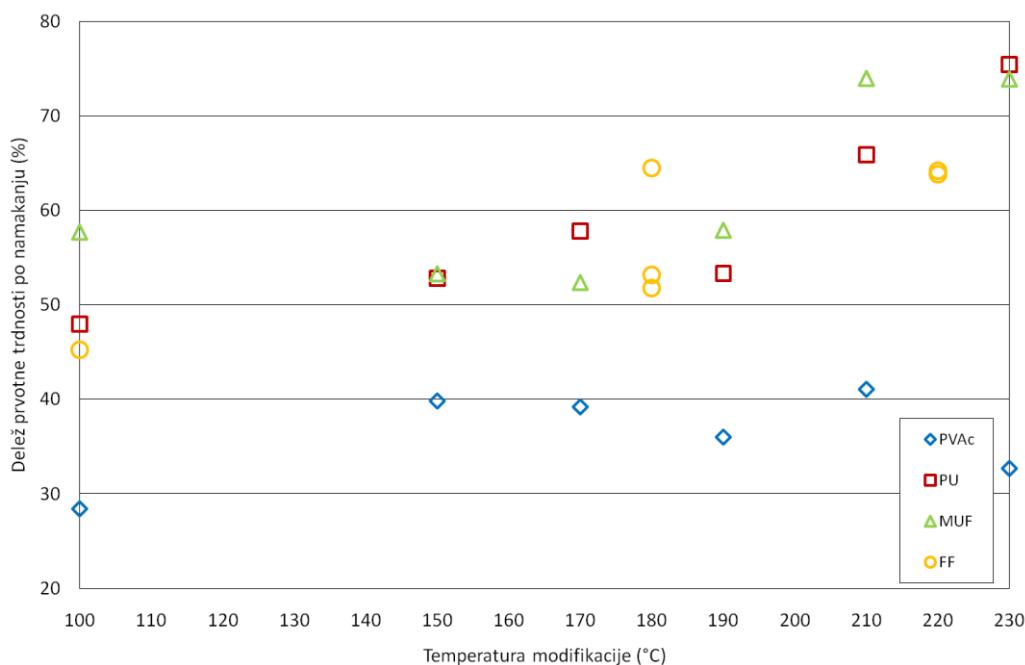


Slika 93: Primerjava povprečnega deleža loma po lesu za FF, PVAc, PU in MUF lepilne spoje (po 24-ih urah namakanja v vodi)

Figure 93: Comparison of the average wood failure for PF, PVAc, PU, MUF adhesive bonds (after 24 h of soaking in water)

Po namakanju v vodi so več prvotne "suhe" strižne trdnosti obdržali bolj termično modifirani preskušanci (slika 94). Lepilni spoji nemodificiranega lesa z lepili, ki utrujejo s kemijsko reakcijo (PU, MUF, FF), so pri namakanju povprečno izgubili skoraj 50 % začetne suhe trdnosti, medtem ko so lepilni spoji iz TM 230 izgubili le okrog 25 % začetne trdnosti. Z naraščajočo stopnjo termične modifikacije lesa se je izguba začetne suhe trdnosti lepilnih spojev zmanjševala. Razlog je verjetno v boljši dimenzijski stabilnosti termično modificiranega lesa ter v večji hidrofobnosti. Manjše vpijanje vode ter manjše nabrekanje pomenita tudi manjše napetosti v lepilnem spoju in manj deformacij lepilnih vezi med namakanjem.

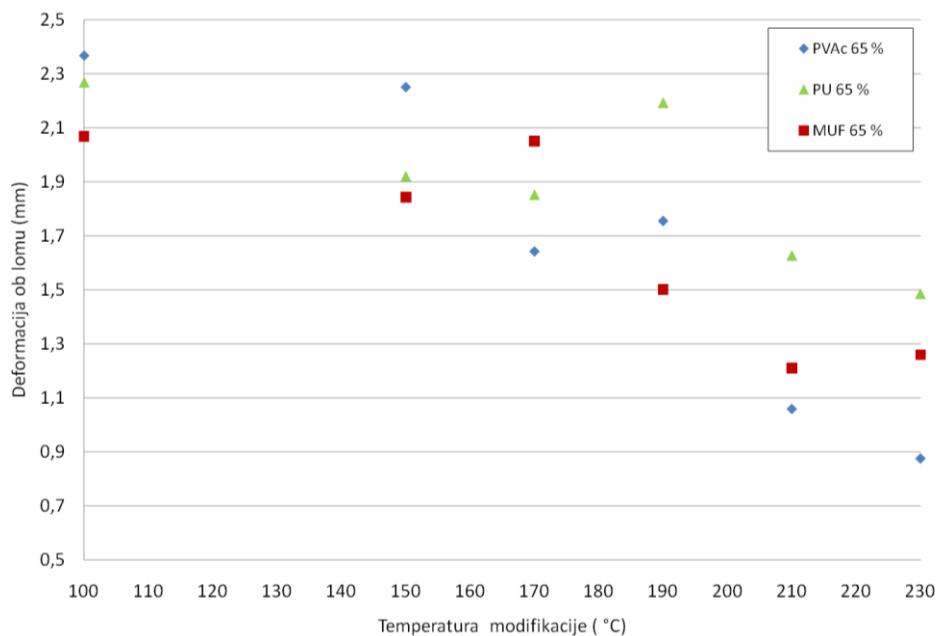
Izjema so bili le PVAc lepilni spoji, kjer je bila izguba trdnosti po namakanju večja kot pri ostalih proučevanih lepilih. Verjetno je bil razlog v fizikalnem procesu utrjevanja PVAc lepila.



Slika 94: Delež prvotne suhe trdnosti lepilnih spojev (po 24 h namakanja v vodi) glede na stopnjo termične modifikacije preskušancev

Figure 94: Remaining proportion of the dry shear strength after 24 h of soaking in water, according to the degree of thermal modification of the wood

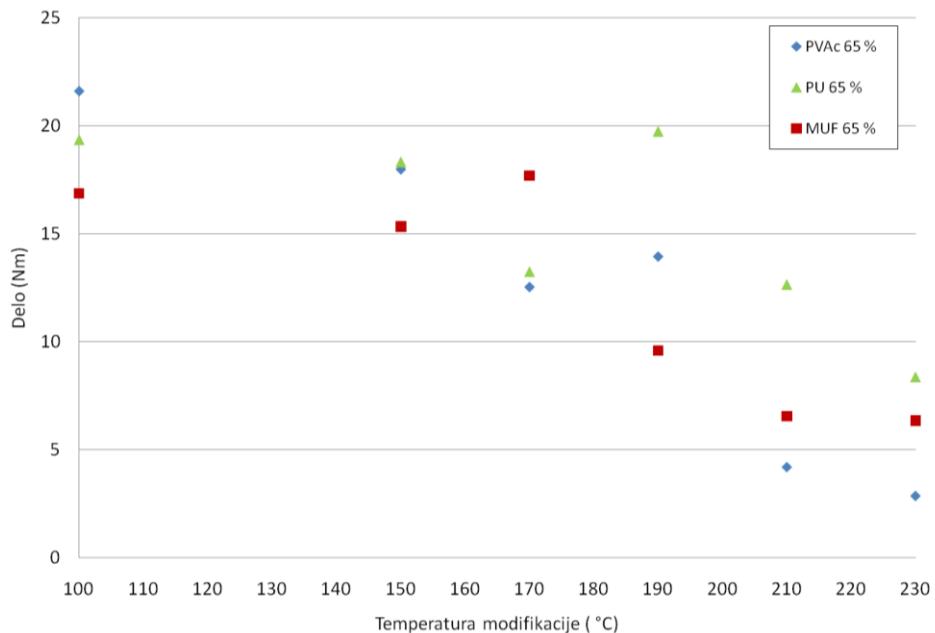
Izgled površine loma je bil odvisen od stopnje modifikacije lesa lepljencev (slike 51–53). Višja kot je bila temperatura modifikacije, bolj je bil krhek lom in manj je bilo vlaknatega loma (Kubojima in sod., 2000; Mayes in Oksanen, 2003). Prav tako je bila razlika v deformaciji ob lomu (slika 95). Višja kot je bila stopnja termične modifikacije lesa, manjša je bila deformacija, pri kateri je prišlo do loma. Pri nemodificiranem lesu se je lesno tkivo bolj tlacio (deformiralo) preden je prišlo do loma, medtem ko je pri termično modificiranem lesu spoj hitreje počil in je prihajalo do hipnih porušitev.



Slika 95: Deformacija preskušancev ob porušitvi lepilnega spoja glede na stopnjo termične modifikacije lesa lepljencev (za preskušance lepljene po klimatiziraju v standardni klimi (20/65))

Figure 95: Deformation of the specimens at bond failure, according to degree of heat treatment of the wood (for specimens bonded after conditioning in a standard climate (20/65))

Zaradi manjših sil ob lomu ter manjše deformacije (slika 95) se je zmanjšalo tudi delo potrebno za lom (slika 96). O manjšem delu potrebnem za lom termično modificiranega lesa so poročali tudi Kubojima in sodelavci (2000).



Slika 96: Povprečno potrebno delo za porušitev lepilnega spoja glede na stopnjo termične modifikacije lesa lepljencev (za preskušance lepljene po klimatiziraju v standardni klimi (20/65))

Figure 96: Average work needed to cause failure of a bond-line according to the degree of heat treatment of the wood (for specimens bonded after conditioning in a standard climate (20/65))

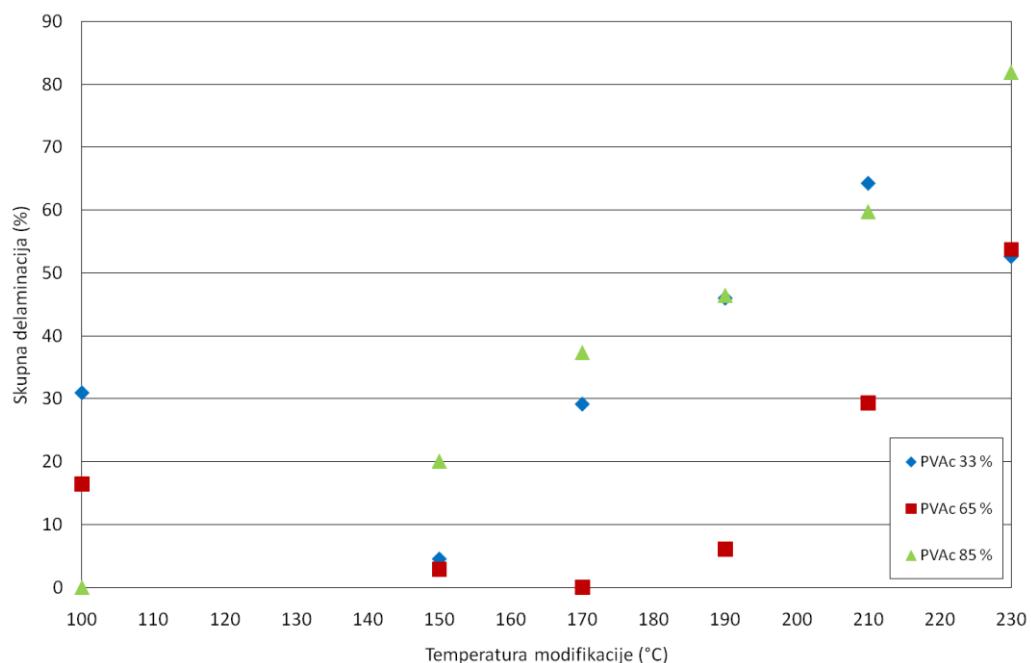
5.4 DELAMINACIJA LEPILNIH SPOJEV

5.4.1 Skupna delaminacija lepilnih spojev

Lepilni spoj je bil pri testu delaminacije najprej izpostavljen visokemu vnosu vode in s tem dimenzijskemu nabrekanju lesa, kasneje pa hitremu sušenju pri 75 °C ter s tem krčenju lesa, predvsem čelnih ploskev lepljencev. Zaradi tega se na čelih lepljencev vzpostavijo velike napetosti, kar lahko privede do porušitve lesa ali pa lepilnega spoja in s tem sprostitev teh napetosti. Če je lepilni spoj dovolj kvaliteten in lepilo dovolj utrjeno, potem je trdnejše kot les in prihaja do nastanka razpok v lesu. Če lepilo ni dovolj trdno, potem prihaja do odpiranja spojev. Test delaminacije je eden od načinov določanja kakovosti lepilnih spojev, ki temelji na ugotavljanju skupne in maksimalne delaminacije. Skupna delaminacija predstavlja delež odprtih spojev po lepilu glede na celotno dolžino spojev na preseku lepljenca oz. preskušanca.

5.4.1.1 PVAc lepilo

Test delaminacije ni predpisan za PVAc lepilo, ker ne gre za konstrukcijsko lepilo, vendar pa je vseeno dober pokazatelj razlik v kakovosti spojev v primerjavi z ostalimi lepili. PVAc lepilni spoji so izstopali z izrazito visoko vrednostjo delaminacije. Podobne rezultate so dobili tudi Bengtsson in sodelavci (2003). Standard predpisuje do 8 % skupne delaminacije, kar so PVAc lepilni spoji izrazito prekoračili, saj so bile posamezne vrednosti celo preko 80 %. Skupna delaminacija PVAc lepilnih spojev je naraščala s stopnjo termične modifikacije lesa (slika 97). Največja je bila pri preskušancih, ki so bili zlepljeni iz najbolj suhih (20/33) in najbolj vlažnih (20/85) lamel, kjer je vlažnost lesa najbolj odstopala od priporočil proizvajalca lepila. Najmanjša delaminacija je bila pri preskušancih, ki so bili zlepljeni iz lamel, klimatiziranih v standardni klimi (20/65). Velika skupna delaminacija PVAc lepilnih spojev je bila pričakovana.

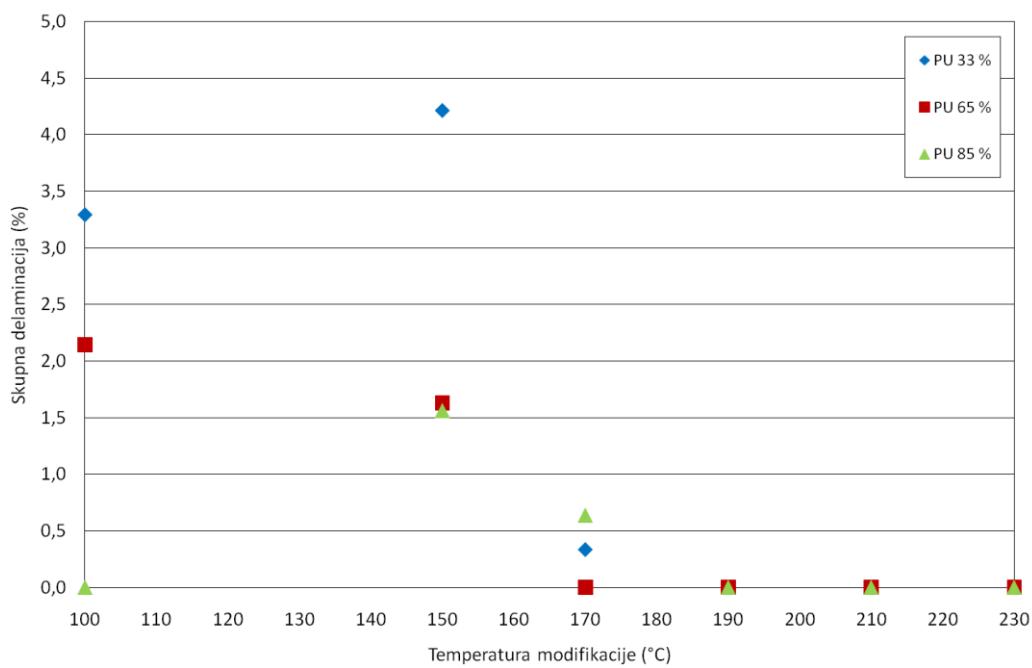


Slika 97: Povprečna skupna delaminacija PVAc lepilnih spojev glede na stopnjo termične modifikacije lesa lepljencev

Figure 97: Average total delamination for the PVAc adhesive bonds according to the degree of heat treatment of the wood

5.4.1.2 PU lepilo

Povprečna skupna delaminacija je bila pri PU lepilnih spojih pod 5 % (slika 98) in tako pod mejo, ki jo predpisuje standard. To nakazuje, da je bilo PU lepilo dovolj trdno in hkrati tudi dovolj elastično, da je preneslo napetosti lesa, ki so nastale zaradi delovanja lesa med namakanjem in sušenjem. S termično modifikacijo lesa nad 190 °C se je skupna delaminacija PU lepilnih spojev zmanjšala na 0 %. Podobno zmanjšanje delaminacije so pri termično modificiranih preskušancih tulipanovca, bora in trepetlike opazili tudi Poncsák in sodelavci (2007).

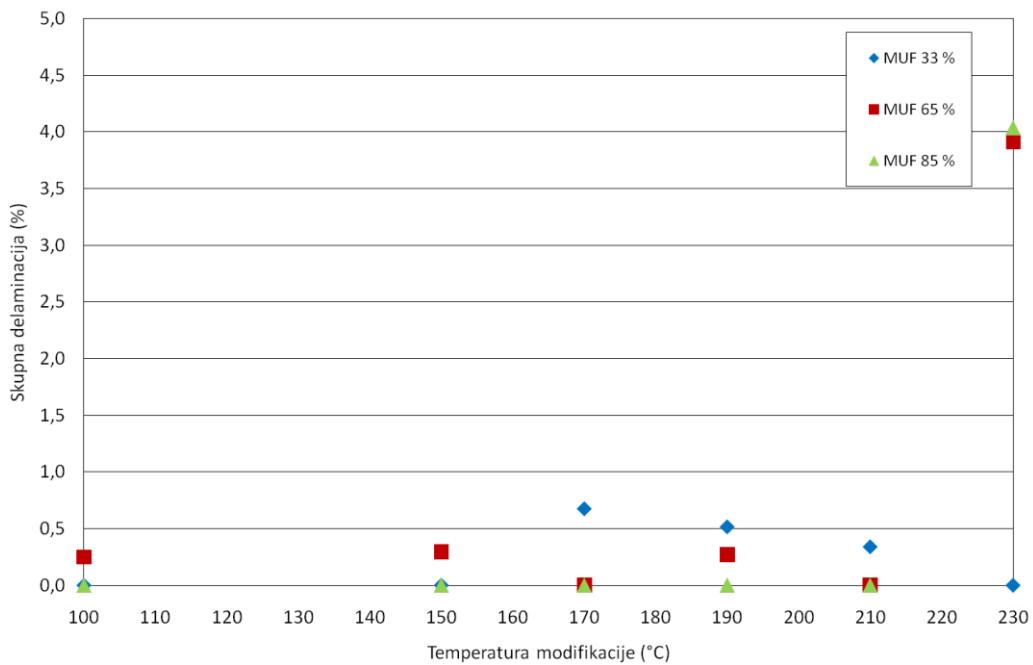


Slika 98: Povprečna skupna delaminacija PU lepilnih spojev glede na stopnjo termične modifikacije lesa lepljencev

Figure 98: Average total delamination of the PU adhesive bonds according to the degree of heat treatment of the wood

5.4.1.3 MUF lepilo

Skupna delaminacija MUF lepilnih spojev je bila najnižja izmed vseh proučevanih lepil (slika 99). Večino vrednosti je bilo pod 1 %, izstopali so le lepljenci iz najbolj termično modificiranega lesa, klimatizirani v standardni (20/65) oz. vlažni klimi (20/85) s 4 % skupno delaminacijo.



Slika 99: Povprečna skupna delaminacija MUF lepilnih spojev glede na stopnjo termične modifikacije lesa lepljencev

Figure 99: Average total delamination of the MUF adhesive bonds according to the degree of heat treatment of the wood

5.4.2 Maksimalna delaminacija lepilnih spojev

Maksimalna delaminacija predstavlja razmerje dolžine maksimalno odprtrega spoja glede na dvojno dolžino tega celotnega lepilnega spoja. 50 %-na maksimalna delaminacija tako predstavlja odprt lepilni spoj po celotnem čelnem prerezu preskušanca. Kot rezultat se podaja maksimalna delaminacija na preskušancu. Standard predpisuje dovoljeno maksimalno delaminacijo do 40 %. Iz preglednice 27 je razvidno, da je bila maksimalna delaminacija pri PU in MUF lepilnih spojih majhna in sicer pod 8 %, medtem ko so PVAc lepilni spoji izkazovali bistveno večjo delaminacijo in sicer do 50 %.

Preglednica 27: Maksimalna delaminacija (%) lepilnih spojev za različne stopnje termične modifikacije, RZV klimatiziranja lesa lepljencev ter uporabljenega lepila

Table 27: Maximum delamination (%) of the adhesive bonds for different degrees of thermal modification, humidity of conditioning, and used adhesives

Oznaka preskušancev	RZV klimatiziranja lamel pred lepljenjem (%)	Vrsta lepila		
		PVAc	PU	MUF
Kontrola	33	41	6	0
TM 150	33	17	5	0
TM 170	33	37	2	3
TM 190	33	39	0	3
TM 210	33	50	0	2
TM 230	33	36	0	0
Kontrola	65	33	8	1
TM 150	65	12	4	2
TM 170	65	0	0	0
TM 190	65	22	0	2
TM 210	65	50	0	0
TM 230	65	50	0	5
Kontrola	85	0	0	0
TM 150	85	30	3	0
TM 170	85	35	2	0
TM 190	85	22	0	0
TM 210	85	27	0	0
TM 230	85	50	0	7

5.5 OMOČITEV LESA

Za kvalitetno lepljenje je pomembno, da lepilo omoči površino lesa, saj se s tem doseže neposredni stik med lepilom in lesom. Pri uporabi lesa in lesnih izdelkov pa pogosto poskušamo na različne načine (premazi, termična modifikacija lesa) zmanjšati omočitev z vodo. Manjša omočitev z vodo pomeni tudi zmanjšano absorpcijo vode v les in s tem boljšo dimenzijsko stabilnost lesa.

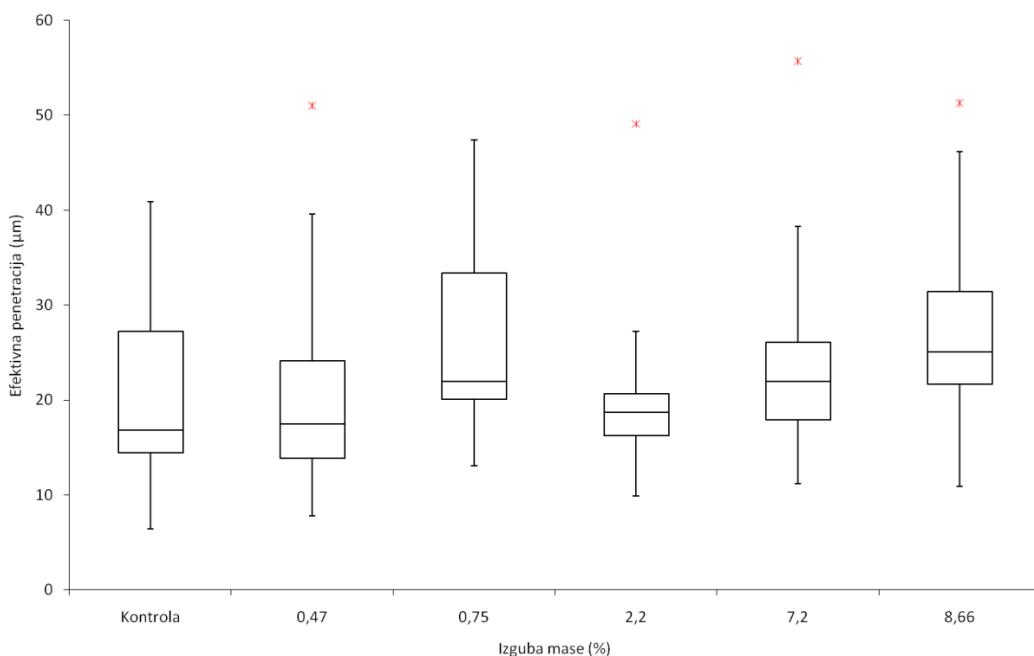
Kontaktni koti kapljice vode na nemodificiranem lesu so bili manjši kot na termično modificiranem lesu (preglednica 20). To pomeni, da se je omočitev površine lesa z vodo s termično modifikacijo zmanjševala, kar je tudi eden od ciljev termične modifikacije lesa. To se je zgodilo zato, ker postane površina lesa zaradi modifikacije manj polarna in bolj hidrofobna (Gérardin in sod., 2007), kar pa lahko povzroči slabšo omočitev z lepili na vodni osnovi.

V primeru kapljice FF lepila rezultati niso kazali slabše omočitve z višanjem stopnje termične modifikacije lesa (preglednica 21). Celo nasprotno, kontaktni kot se je zmanjšal s stopnjo termične modifikacije, torej se je omočitev površine s FF lepilom celo nekoliko izboljšala. Predvidevamo, da omočitev površine termično modificiranega lesa lahko vpliva na kakovost lepljenja, vendar je to odvisno od vrste uporabljenega lepila.

5.6 PENETRACIJA LEPILA

Zadostna penetracija lepila v les je pomemben dejavnik za doseganje optimalne trdnosti spojev. Pri premajhni penetraciji lepilo ne prodre dovolj v lesno tkivo, ter s tem ne zagotovi zadostnega mehanskega sidranja lepila. Pri preveliki penetraciji pa v samem lepilnem spoju ostane premalo lepila, ki bi povezalo lepljenca.

Povprečna efektivna penetracija FF lepila je bila v preskušancih iz nemodificiranega lesa $20,9 \mu\text{m}$, medtem ko je bila v preskušancih iz najbolj termično modificiranega lesa $26,6 \mu\text{m}$ (preglednica 22). Viden je bil rahel trend naraščanja efektivne penetracije FF lepila v les glede na stopnjo termične modifikacije lesa (slika 100), vendar razlike niso bile statistično značilne. Sklepamo, da termična modifikacija lesa ni bistveno vplivala na penetracijo FF lepila v les.



Slika 100: Efektivna penetracija FF lepila v lepljencih z različno izgubo mase (stopnjo termične modifikacije)

Figure 100: Effective penetration of the PF adhesive into the non-treated and heat-treated wood with regard to mass loss (degree of thermal modification)

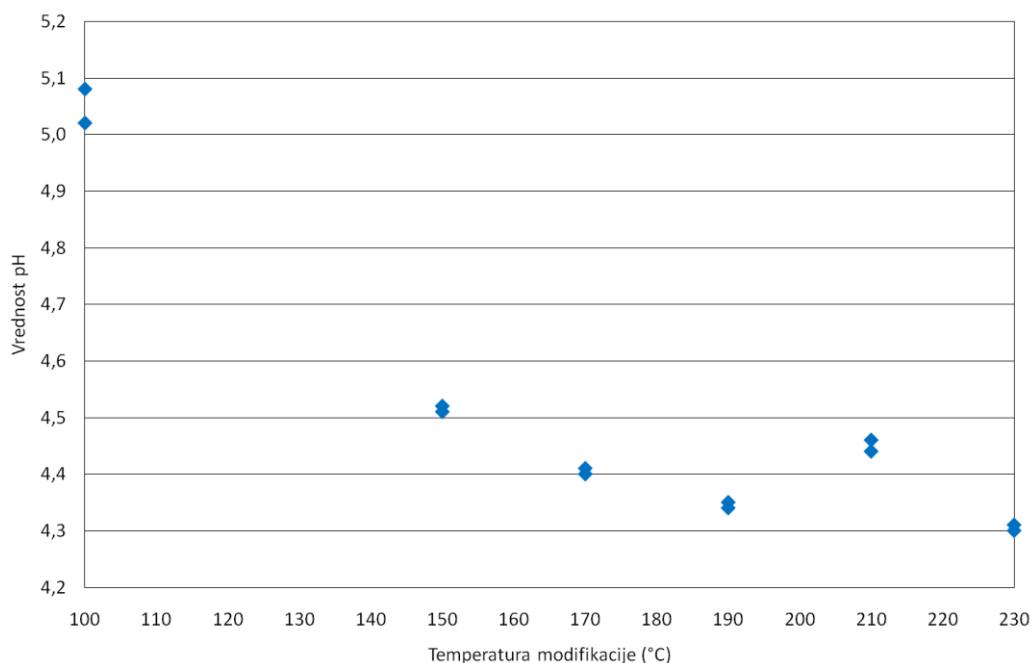
5.7 VREDNOST pH LESA

Vrednost pH lesa smo ugotavljali na osnovi merjenja vrednosti pH mešanice lesnega prahu in 20-kratne količine vode. Večino postopkov za določanje vrednosti pH lesa vključuje namakanje lesa v vodi ali drugem topilu za daljši čas, največkrat za 24 ur (Tišler in Malnarič, 2002). Ker pa je glavni proces utrjevanja uporabljenih lepil zaključen v krajšem času, nas je zanimala predvsem spremembra vrednosti pH v prvi uri po stiku lesa in lepila. V tem času namreč lepilo omoči površino lepljenca, pri tem pa lahko kemične substance prehajajo iz lesa v tekoče lepilo, kar bi lahko vplivalo na nadaljnji potek utrjevanja. Lepila, ki smo jih uporabili, v tem času želirajo in utrdijo, tako da v nadaljevanju vrednost pH lesa

ne vpliva na njihovo utrjevanje. Vrednost pH lesa bi sicer lahko vplivala na kasnejšo degradacijo lepilnih spojev, vendar šele pri višji vlažnosti in temperaturi okolice.

Izkazalo se je, da je prišlo do največje spremembe vrednosti pH mešanice vode in lesnega prahu v prvih 5–10 minutah in da se vrednost pH z nadaljnjam časom namakanja ni bistveno spremenila.

Pokazala se je razlika med vrednostjo pH nemodificiranega in modificiranega lesa. Nemodificiran les je imel po uri namakanja v vodi vrednost pH 5,05, medtem ko je imel les, modificiran pri 150 °C vrednost pH samo 4,52; les, modificiran pri 230 °C pa 4,31 (slika 101). Med samimi stopnjami termične modifikacije lesa ni bilo izrazito velike razlike, a je bil kljub temu viden trend zniževanja vrednosti pH z naraščanjem temperature modifikacije. Vzrok je verjetno v nastajanju ocetne kisline med termično modifikacijo lesa (Tjeerdsma in sod., 1998a; Nuopponen in sod., 2004; Sundqvist in sod., 2006).



Slika 101: Vrednost pH lesa v odvisnosti od temperature termične modifikacije

Figure 101: pH value of the wood with regard to the different temperatures of thermal modification of the wood

Za vpliv vrednosti pH površine lesa na utrjevanje lepil obstajajo različna mnenja. Les naj bi vplival na utrjevanje lepil z ekstrakcijo ekstraktivov ter s svojo vrednostjo pH na FF lepilo (Vasquez in sod., 2006), medtem ko naj na UF in MUF lepila ne bi bistveno vplival (Stefke in Dunky, 2006). Kisla površina termično modificiranega lesa bi lahko zavirala utrjevanje lepil, ki utrjujejo v alkalnem območju, npr. FF lepila (Šernek in sod. 2008).

Rezultati spremeljanja utrjevanja MUF lepila kažejo, da se je hitrost utrjevanja MUF lepila zmanjševala s stopnjo termične modifikacije lesa. Glede na to, da MUF lepilo potrebuje za utrjevanje kisel utrjevalec, bi kisla površina modificiranega lesa morala pospešiti utrjevanje, kar pa ni bilo opazno. Razlog je predvidoma v izjemno nizki vrednosti pH katalizatorja (vrednost pH 1,7), ki smo ga dodali lepilni smoli, ki je izrazito nižja kot

najnižja vrednost pH TM 230 lesa (4,3). Vrednost pH lepilne mešanice verjetno prevlada in les ne more dodatno pospešiti utrjevanja lepila. Poleg tega lahko ostale spremenjene lastnosti termično modificiranega lesa (hidrofobnost, absorpcija vode, omočitev) zakrijejo vpliv kislosti površine lesa na utrjevanje MUF lepila.

Vrednost pH PVAc lepila je bila 3,5, tako da je bila skoraj enak vrednosti pH lesa, zato les s svojo kislostjo ne more bistveno vplivati na utrjevanje PVAc lepila. Glavni vpliv na utrjevanje PVAc lepila je imela predvsem spremenjena absorpcija vode. Največji vpliv na utrjevanje PU lepil ima vlažnost, ki zakrije vpliv ostalih lastnosti lesa. Vrednost pH FF lepila je bila 10,7 poleg tega pa je bil lepilu dodan velik delež NaOH, ki je zagotavljal visoko pufrsko sposobnost lepila. Zato les s svojo vrednostjo pH ni bistveno vplival na utrjevanje uporabljenega FF lepila.

5.8 SKLEPI

V doktorski disertaciji smo proučevali vpliv termične modifikacije lesa na utrjevanje lepil in kakovost lepilnih spojev. Z različnimi raziskovalnimi metodami in standardnimi postopki smo z vidika lepljenja proučili bistvene lastnosti lesa, lepila in lepilnega spoja ter prišli do več novih ugotovitev, ki pojasnjujejo lepljenje termično modificirane smrekovine z različnimi lepili.

Ugotovili smo, da se je izguba mase lesa povečevala s temperaturo termične modifikacije. Pri nižjih temperaturah modifikacije (150 ter 170 °C) je bila izguba mase pod 0,8 %, nato je eksponentno naraščala ter pri 230 °C doseglje že 9 %.

Ravnovesna vlažnost termično modificiranega lesa se je zmanjševala z naraščajočo temperaturo modifikacije lesa. V standardni klimi ($T = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$, RZV = 65 %) je bila vlažnost nemodificiranega lesa smreke okrog 11 %, najbolj modificiranega lesa (TM 230) pa samo 5 %.

Z uporabo lesenih diskov, namesto klasičnih aluminijastih, je mogoče z reometrom spremljati reološke lastnosti lepil med utrjevanjem na lesu ter s tem spremljati utrjevanje lepil.

Hitrost utrjevanja PVAc lepilnega spoja se je zmanjševala z večanjem temperature modifikacije ter vlažnostjo lesa. Vzrok za počasnejše utrjevanje je bil verjetno v večji hidrofobnosti ter slabši absorpciji vode.

Na utrjevanje PU lepila je termična modifikacija vplivala posredno z nižjo ravnovesno vlažnostjo termično modificiranega lesa. Višja kot je bila temperatura modifikacije lesa lepljencev, nižja je bila ravnovesna vlažnost lesa in počasneje je PU lepilo utrjevalo.

Utrjevanje MUF lepila se je s stopnjo termične modifikacije lesa lepljencev upočasnilo.

Pri vseh treh lepilih (PVAc, PU in MUF) se je čas želiranja podaljšal s stopnjo termične modifikacije lesa. Razlogi za počasnejše utrjevanje lepil pri lepljenju termično modificiranega lesa so predvidoma spremenjena ravnovesna vlažnost lesa, hidrofobnost površine termično modificiranega lesa, slabša absorpcija vode ter vpliv spremenjene kemične sestave modificiranega lesa.

Višja kot je bila temperatura modifikacije, bolj krhek je bil lom, manj je bilo vlknatega loma ter manjša je bila deformacija, pri kateri je prišlo do loma. Pri nemodificiranem lesu se je lesno tkivo bolj tlačilo/deformiralo preden je prišlo do loma, medtem ko je pri modificiranih preskušancih les hitreje počil in je prišlo do hipne porušitve.

Strižna trdnost suhih spojev FF lepila je padala s stopnjo modifikacije, vendar je bil delež loma po lesu visok pri vseh skupinah modifikacije. Po namakanju v vodi za 24 ur se je trdnost FF spojev zmanjšala približno za polovico, delež loma po lesu pa je ostal visok le še pri preskušancih iz nemodificiranega lesa.

Strižna trdnost PVAc lepilnih spojev je izrazito padala s temperaturo termične modifikacije. Padanje deleža loma po lesu s stopnjo modifikacije je nakazalo, da lepilo pri lepljenju termično modificiranega lesa ni utrdilo popolnoma enako kot pri nemodificiranemu lesu.

Strižna trdnost suhih PU lepilnih spojev se je s stopnjo modifikacije lesa zmanjšala, vendar je delež loma po lesu ostal visok. Pri testiranju preskušancev po namakanju vodi pa sta se strižna trdnost PU spojev in delež loma po lesu s stopnjo modifikacije povečala.

Strižna trdnost MUF lepilnih spojev je padala s stopnjo termične modifikacije, vendar je bil delež loma precej visok. Iz tega lahko sklepamo, da je bil padec trdnosti spojev posledica predvsem upada trdnosti modificiranega lesa.

Po namakanju 24 ur v hladni vodi so več prvotne suhe trdnosti obdržali lepilni spoji iz bolj modificiranega lesa. Lepilni spoji z nemodificiranim lesom so tako povprečno izgubili skoraj 50 % začetne trdnosti, medtem ko so lepljenici iz najbolj modificiranega lesa izgubili le 25 % začetne trdnosti. Razlog je verjetno v boljši dimenzijski stabilnosti ter v večji hidrofobnosti termično modificiranega lesa. Izstopajo le PVAc lepilni spoji, kjer je bil padec trdnosti okrog 60 % in je bil neodvisen od stopnje termične modifikacije lesa lepljencev.

Skupna delaminacija PVAc lepilnih spojev je bila precej izrazita, do 82 % in se je povečevala s stopnjo modifikacije lesa. Skupna delaminacija PU in MUF lepilnih spojev je bila do 4 %.

S termično modifikacijo se je omočitev površine z vodo zmanjšala, s FF lepilom pa izboljšala.

Povprečna efektivna penetracija FF lepila je bila v nemodificiranih preskušancih 20,9 µm, v najbolj modificiranih pa 26,6 µm. Viden je rahel trend naraščanja efektivne penetracije s termično modifikacijo lesa, vendar razlike niso statistično značilne.

Vrednost pH lesa se je s stopnjo modifikacije zniževala. Nemodificiran les je imel vrednost pH 5,05, medtem ko je imel les, modificiran pri 150 °C vrednost pH 4,52; les, modificiran pri 230 °C pa je imel vrednost pH 4,31.

Na osnovi navedenih sklepov lahko povzamemo, da termična modifikacija spremeni lastnosti lesa, kar vpliva na utrjevanje in kakovost lepilnih spojev. Z vsemi lepili, ki so bila uporabljena v raziskavi, je mogoče zlepiti termično modificiran les, vendar sta strižna trdnost spojev in delež loma po lesu večja pri lepljenju z lepili, ki utrujujejo s kemijsko reakcijo (FF, PU, MUF) in manjša pri fizikalno utrujujočem PVAc lepilu. Razlike v kakovosti spojev se pokažejo predvsem pri navlaževanju lepljencev. Pri tem boljše lastnosti izkazujejo FF, PU in MUF lepilni spoji.

Glede na to, da je termično modificiran les zaradi izboljšane dimenzijske stabilnosti v osnovi namenjen za uporabo v bolj vlažnih pogojih, ga je smiselno lepiti prav z lepili z večjo vodoodpornostjo (FF, PU, MUF). Za doseganje maksimalne trdnosti spojev pa je zaradi lastnosti termično modificiranega lesa potrebno prilagoditi postopek lepljenja (daljši časi stiskanja) ter navlažiti lepilne površine pri lepljenju s PU lepili.

6 POVZETEK

V doktorski disertaciji smo proučevali vpliv temperature termične modifikacije na utrjevanje in kakovost lepilnih spojev. Les smreke smo najprej termično modificirali v komori za termično modifikacijo pri temperaturah 150, 170, 190, 210 ter 230 °C po postopku, ki so ga leta 2004 razvili Rep in sodelavci.

Raziskavo smo nato razdelili na dva dela. V prvem delu smo lepili dvoslojne lepljence s FF lepilom v klasični vroči stiskalnici. Iz zlepiljenih lamel smo nažagali preskušance katerimi smo določili strižno trdnost lepilnega spoja po standardu EN 13354:2008. Zlepiljene preskušance smo pred testiranjem klimatizirali v različnih klimah z namenom, da bi kljub različni higroskopnosti termično modificiranega lesa dosegli enako/podobno vlažnost lesa in s tem izničili vpliv vlažnosti na trdnost spojev. Tem preskušancem smo pred lepljenjem izmerili kot omočitve za vodo in FF lepilo, po lepljenju pa smo z analizo slike mikroskopskih preparatov izmerili tudi efektivno penetracijo lepila v les. V drugem delu raziskave smo lepili troslojne lepljence z lepili, ki utrujejo pri sobni temperaturi: PVAc Rakol GXL-4 za D4 razred vodoodpornosti, PU Mitopur E20 ter MUF lepilom za lepljene nosilce proizvajalca Casco adhesives. Lamele za ta del raziskave smo klimatizirali v treh različnih klimah (suhi: T = 20 °C, RZV = 33 %; standardni: T = 20 °C, RZV = 65 % ter vlažni: T = 20 °C, RVZ = 85 %) z namenom, da bi določili vpliv vlažnosti na trdnost spojev in utrjevanje lepila. Zlepiljenim preskušancem smo ugotovili strižno trdnost lepilnega spoja in delež loma po lesu po standardu EN 392. Ugotavliali smo tudi delaminacijo spojev po standardu EN 391, po postopku B.

Z reometrom smo spremljali utrjevanje PVAc, PU in MUF lepila na termično modificiranem lesu. Utrjevanje smo spremljali preko merjenja reoloških lastnosti lepila na leseni diskih. Pri reoloških meritvah smo namesto klasičnih aluminijastih diskov uporabili lesene diske iz lesa z različno stopnjo termične modifikacije in različno vlažnostjo ter spremljali utrjevanje (elastični strižni modul) teh lepil. Leseni disk Zagotavljajo bolj realno stanje utrjevanja. Za določitev točke želiranja smo uporabili tehniko "Multiwave oscillation frequency" merjenja, kjer obremenjujemo preskušanec z več frekvencami hkrati. Točko želiranja smo določili kot sečišče krivulj tangensa izgubnega kota, merjenega pri različnih frekvencah obremenjevanja.

Ugotovili smo, da se je izguba mase lesa povečevala z naraščajočo temperaturo termične modifikacije. Pri nižjih temperaturah modifikacije (150 in 170 °C) je bila izguba mase lesa pod 0,8 %, medtem ko je pri temperaturah nad 200 °C hitro naraščala in dosegla pri 230 °C že 9 %. Ravnovesna vlažnost termično modificiranega lesa je bila nižja od nemodificiranega lesa ter je padala z naraščajočo temperaturo modifikacije. V standardni klimi je bila tako vlažnost nemodificiranega lesa smreke 11 %, medtem ko je bila vlažnost najbolj modificiranega lesa (TM 230) pri istih pogojih samo 5 %.

Ugotovili smo, da je strižna trdnost suhih FF lepilnih spojev padala s stopnjo termične modifikacije, vendar je bil delež loma po lesu visok pri vseh skupinah modifikacije. Po 24 urnem namakanju v vodi se je trdnost FF lepilnih spojev zmanjšala približno za polovico, delež loma po lesu pa je ostal visok le še pri preskušancih iz nemodificiranega lesa. Nemodificirani preskušanci so pri namakanju izgubili več prvotne strižne trdnosti spojev kot termično modificirani. Nemodificirani preskušanci so imeli najvišji delež loma po lesu, vsi modificirani pa izrazito nižjega, ki se je zmanjševal s stopnjo modifikacije. To

nakazuje, da nižja trdnost lesa ni bila edini vzrok za nižjo trdnost spojev, temveč je bil razlog tudi v samih lepilnih spojih (kohezija in adhezija).

Povprečna efektivna penetracija FF lepila je bila v nemodificiranih preskušancih 20,9 µm, medtem ko je bila v najbolj modificiranih 26,6 µm. Viden je bil rahel trend naraščanja efektivne penetracije s stopnjo termične modifikacije, vendar razlike niso bile statistično značilne. Omočitev površine z vodo se je s termično modifikacijo zmanjšala, ker postane površina lesa manj polarna in bolj hidrofobna. Omočitev površine s FF lepilom pa se je s termično modifikacijo izboljšala.

Vrednost pH lesa se je s stopnjo modifikacije znižala, verjetno zaradi nastanka ocetne kisline med modifikacijo. Nemodificiran les je imel po uri namakanja v vodi vrednost pH 5,05, TM 150 4,52, pri TM 230 pa je bila pH vrednost 4,31. Med samimi stopnjami termične modifikacije ni bilo izrazito velike razlike v vrednosti pH, vendar je kljub temu viden trend zniževanja vrednosti pH z naraščanjem temperature modifikacije lesa.

Reološke meritve utrjevanja lepilnih spojev so pokazale, da je PVAc lepilo najhitreje utrdilo pri uporabi diskov iz nemodificiranega lesa. Z večanjem stopnje termične modifikacije in vlažnosti lesa se je utrjevanje upočasnilo. Prav tako se je z višanjem temperature modifikacije zmanjšala končna velikost elastičnega strižnega modula PVAc lepilnega spoja, kar nakazuje na nepopolno utrjevanje.

Pri PU lepilu je imela največji vpliv na hitrost utrjevanja vlažnost lesa, saj lepilo za reakcijo utrjevanja potrebuje vodo. Nemodificiran les je imel v vseh pogojih klimatiziranja, pri suhi, standardni in vlažni klimi višjo vlažnost kot modificiran les, zato je bilo tudi utrjevanje lepilnih spojev z nemodificiranim lesom hitrejše. Utrjevanje spojev s termično najbolj modificiranim lesom (TM 230) pa je bilo zaradi nizkih vlažnosti lesa med najpočasnejšimi. Pri PU lepilu ni bilo bistvene razlike v velikosti končnega strižnega modula med lepilnimi spoji z različno stopnjo termične modifikacije diskov, zato sklepamo, da je lepilo zadostno utrdilo. Čas želiranja PU lepila se je povečal s stopnjo modifikacije ter padal s povišano vlažnostjo lesa. Termična modifikacija je torej vplivala na utrjevanje PU lepilnih spojev posredno z nižjo ravnovesno vlažnostjo modificiranega lesa.

MUF lepilo je najhitreje utrdilo pri lepljenju nemodificiranega lesa, najpočasneje pa pri lepljenju najbolj termično modificiranega lesa. Z večanjem vlažnosti lesa je izrazito padla končna velikost elastičnega strižnega modula. Iz rezultatov reoloških meritev lahko sklepamo, da je modificiran les z manjšo absorpcijo vode iz lepila ter spremenjeno kemično zgradbo (vrednost pH lesa) vplival tudi na utrjevanje MUF lepila.

Pri vseh treh uporabljenih lepilih (PVAc, PU in MUF) se je čas želiranja povečeval s stopnjo termične modifikacije lesa.

Strižno trdnost spojev ter delež loma po lesu smo za PVAc, PU in MUF lepilne spoje določili po standardu EN 392. Pri vseh lepilih smo preskušali tako suhe preskušance kot preskušance po 24 urah namakanja v vodi. Navzem vode pri namakanju preskušancev za 24 ur se je zmanjševal s stopnjo termične modifikacije lesa. Skupno vsem lepljencem z različnimi lepili je bila tudi krhkost lepilnih spojev pri višjih stopnjah modifikacije. Višja kot je bila temperatura modifikacije lesa, bolj je bil lom krhek, manj je bilo vlknatega loma, manjša je bila deformacija, pri kateri je prišlo do loma ter manjše je bilo delo, potrebno za porušitev spoja.

Strižna trdnost PVAc lepilnih spojev ter delež loma po lesu sta padla z naraščajočo stopnjo termične modifikacije lesa. Vlažnost ni bistveno vplivala na trdnost, le delež loma po lesu je bil nižji pri lepljencih iz vlažnejših lamel. Padanje deleža loma po lesu nakazuje, da lepilo pri lepljenju termično modificiranega lesa ni utrdilo popolnoma enako kot pri nemodificiranemu lesu. Po 24-urnem namakanju vodi se je z nižanjem trdnosti spojev zmanjšal tudi delež loma po lesu, kar nakazuje na zmanjšano adhezijo in kohezijo.

Trdnost suhih PU lepilnih spojev se je znižala z naraščajočo stopnjo termične modifikacije lesa, vendar je bilo to zaradi padca trdnosti lesa, ne pa zaradi padca trdnosti lepilnih spojev. Trdnost PU lepilnega spoja in delež loma po lesu sta po namakanju preskušancev padla na polovico začetne vrednosti, vendar sta se s stopnjo modifikacije tudi povečevala. Razlog je verjetno v manjšem navzemu vode in manjšemu dimenzijskemu nabrekanju termično modificiranega lesa.

Strižna trdnost MUF lepilnih spojev je padla z naraščajočo stopnjo termične modifikacije lesa bolj kot pri PU lepilnih spojih, vendar precej manj kot pri PVAc lepilnih spojih. Delež loma po lesu pa je bil vedno visok. Trdnost MUF lepilnih spojev je po namakanju preskušancev vodi padla na polovico trdnosti suhih spojev in se skoraj ni spremnjala s stopnjo termične modifikacije. Delež loma po lesu pa je tudi pri mokrih preskušancih ostal 100 %. Termična modifikacija je vplivala predvsem na trdnost lesa, ne pa toliko na trdnost utrjenega MUF lepila.

Skupna delaminacija PVAc lepilnih spojev je bila velika in se je z naraščajočo stopnjo termične modifikacije lesa povečevala vse do 82 %. Povprečna skupna delaminacija PU lepilnih spojev za nemodificirane lamele lepljene po klimatiziranju v standardni klimi je bila 2 %, pri najbolj modificiranih lamelah pa 0 %. Skupna delaminacija MUF lepilnih spojev je bila primerljiva s PU lepilom in je povprečno znašala za večino lepljencev lepljenih v standardni klimi 0 %, razen za najbolj modificirane lamele, kjer je bila 4 %.

Termična modifikacija lesa spremeni lastnosti lesa, kar vpliva na utrjevanje in kakovost lepilnih spojev. Lepila utrjujejo počasneje, nižja pa je tudi strižna trdnost spojev. Vendar je mogoče s pravilno izbiro lepila (lepila, ki utrjujejo s kemično reakcijo utrjevanja) in postopka lepljenja (daljši čas stiskanja) termično modificiran les kakovostno zlepiti.

7 SUMMARY

In the thesis the effect of the temperature of the thermal modification of wood on the curing of the adhesive and on bond performance was investigated. Spruce wood was heat treated in a thermal modification chamber at temperatures of 150, 170, 190, 210 and 230 °C by process developed by Rep et al. (2004).

The research was divided into two parts: in the first part two-layer laminates were bonded together with PF adhesive in a hot press. The bonded lamellas were sawn into specimens for determining the shear strength of the adhesive bonds according to EN 13354:2008. The specimens were conditioned in different climates in order to achieve similar wood moisture content for all the specimens, and to eliminate the effect of wood moisture content on the shear strength of the adhesive bonds. The contact angle for water and PF adhesive was measured for all these specimens, as well as the effective penetration of the adhesive. These properties were determined from image analysis of microscopic slides.

In the second part of the study three-layer laminates were bonded with the following cold-setting adhesives: PVAc Rakol GXL-4 for D4 class of water resistance, PU Mitopur E20, and MUF adhesive for glulam production from Casco Adhesives. The lamellas for this part of research were conditioned in three different climates (dry: T = 20 °C, RH = 33 %; standard: T = 20 °C, RH = 65 % and humid climate: T = 20 °C, RH = 85 %) in order to determine the impact of humidity on the strength of the adhesive bonds and the curing of the adhesive. The shear strength of these adhesive bonds, as well as the wood failure, was determined according to EN 392. Bond delamination was determined according to EN 391, procedure B.

The curing of the PVAc, PU in MUF adhesives was monitored by means of a rheometer, by measuring the rheological properties (the storage modulus). Instead of the usual aluminium discs, wooden discs, made from heat treated wood with different degrees of thermal modification and different moisture contents, were used. The wooden discs provided more realistic curing, compared to real life bonding of wood. The "Multiwave oscillation frequency" technique, which simultaneously uses several frequencies to load the sample, was used to determine the gel point, which was defined as the intersection of the tangent loss angle curves measured at different frequencies of loading.

It was found that the wood mass loss increased with increasing temperatures of thermal modification. The mass loss in the case of lower thermal modification temperatures (150 and 170 °C) was less than 0.8 %, whereas in the case of temperatures higher than 200 °C the wood mass loss increased rapidly, and reached a value of 9 % at 230 °C. The equilibrium moisture content of the heat-treated wood was lower than the moisture content of the non-treated wood, and decreased with increasing thermal modification temperatures. In a standard climate the moisture content of the non-treated spruce wood was 11 %, whereas the moisture content of the wood with the highest degree of thermal modification (TM 230) was only 5 %.

It was found that the shear strength of the dry PF adhesive bonds decreased with increasing thermal modification temperatures, but wood failure was high in all modification groups. After 24 hours of soaking in water, the strength of the PF adhesive bonds decreased approximately to half, but wood failure remain high only in the case of the specimens made from non-modified wood. The non-modified specimens lost more initial dry strength

after soaking in water than the modified specimens. The non-modified specimens showed higher wood failure than the modified specimens, and wood failure decreased with the degree of modification. This suggests that the reduced strength of the modified wood is not the only reason for the lower strength of the bonds, so that the reason has to lie in the adhesive bonds (cohesion and adhesion).

The average effective penetration of the PF adhesive was 20.9 µm in the non-modified wood, and 26.6 µm in most strongly modified wood. There was a slight upward trend in the effective penetration with the degree of thermal modification, but the differences were not statistically significant. Wetting of the surface with water decreased with thermal modification, since the wood surface becomes less polar and more hydrophobic with thermal modification. Wetting with PF adhesive improved with thermal modification.

The pH value of the wood reduced with thermal modification, which was probably due to the formation of acetic acid during this process. The non-modified wood had a pH, after 1 hour of soaking in water, of 5.05, whereas the TM 150 wood had a pH of 4.52 and that of the TM 230 wood was only 4.31. The differences in pH between the samples with different degrees of modification were not very significant, but indicate a downward trend of pH with an increasing temperature of thermal modification.

The results of rheological measurements of the curing of the investigated adhesives showed that the PVAc adhesive cured fastest with the discs from non-modified wood. With an increasing degree of thermal modification of the wood, and increasing moisture content, the curing became retarded. With higher temperatures of thermal modification, the maximum value of the storage modulus of the PVAc bondline decreased, suggesting incomplete curing. Wood moisture content had the biggest impact on the curing of the PU adhesive, because this adhesive requires water for the curing reaction. The non-modified wood had a higher moisture content than the modified wood in all of the investigated conditioning climates (dry, standard and humid climate), so that curing with non-modified wood was always the fastest. The curing of PU adhesive with the most strongly modified wood (TM 230) was the slowest due to the low moisture content of the modified wood.

There was no significant difference between the maximum measured values of the storage modulus of the PU adhesive bonds between the discs with different degrees of thermal modification. This suggests that the PU adhesive achieved a sufficient degree of curing. The PU adhesive gel time increased with the degree of modification of the wood, and decreased with the wood moisture content. Thus thermal modification affected the curing of the PU adhesive indirectly with a lower equilibrium moisture content of the modified wood.

MUF cured the fastest with non-modified wood, and the slowest with the most strongly thermally modified wood. The maximum value of the storage modulus of the MUF adhesive bond decreased with increasing wood moisture content. The results of the rheological measurements suggest that the modified wood influenced the curing of the MUF adhesive with the lower absorption of water from the adhesive and with the modified chemical structure (indicated by the pH value) of the wood. The gel time increased with the degree of thermal modification of the wood in the case of all three used adhesives (PVAc, PU and MUF).

The shear strength and wood failure of the PVAc, PU and MUF adhesive bonds was determined in accordance to the test method given in EN 392. Dry specimens and specimens after 24 h of soaking in water were tested in the case of all of the investigated adhesives. The water intake after 24 h of soaking in water reduced with the degree of thermal modification of the wood. Common to all the specimens (bonded with different adhesives) was the fragility of the adhesive bonds in the case of wood with a higher degree of thermal modification. The higher the temperature of the wood modification was, the more brittle a fracture occurred, with less fibrous breakage. Also, the deformation at which the fracture occurred was smaller, and less work was needed to break the adhesive bond.

The shear strength and wood failure of the PVAc adhesive bonds decreased with an increasing degree of thermal modification of the wood. Moisture content did not significantly affect the shear strength; only the wood failure was lower in the case of specimens bonded from lamellas with a higher moisture content. Decreasing wood failure with thermal modification indicates that the adhesive did not cure in the same way in the case of the non-modified and modified wood. The wood failure decreased with shear strength after 24 hours of soaking in water, which suggests reduced adhesion and cohesion.

The shear strength of the dry PU adhesive bonds decreased with an increasing degree of thermal modification of the wood, but this was mainly because of the decreased strength of the wood and not because of the decreased strength of the adhesive bonds. The shear strength and wood failure of the PU adhesive bonds fell to half of their initial values after soaking in water, but they increased with the degree of modification of the wood. The reason for this probably lies in the lower water intake and smaller dimensional swelling of the heat-treated wood.

The shear strength of the MUF adhesive bonds decreased with an increasing degree of thermal modification of the wood more than the strength of the PU adhesive bonds, but much less than the strength of the PVAc adhesive bonds. The wood failure was always high. The shear strength of the MUF adhesive bonds decreased to half of the strength of the dry joints after soaking in water, and did not change with the degree of thermal modification. In the case of the wet specimens wood failure remained at 100 %. Thermal modification influenced the strength of the wood, rather than the strength of the cured MUF adhesive.

Total delamination of the PVAc adhesive bonds was high, and increased (up to 82 %) with a higher degree of thermal modification of the wood. The average total delamination of the PU adhesive bonds of the non-modified specimens (in the case of lamellas bonded after conditioning in a standard climate) was 2 %, whereas in the case of the most highly modified specimens it was 0 %. The total delamination of the MUF adhesive bonds was comparable to the PU adhesive, and amounted to 0 % in the case of most specimens (for the lamellas bonded after conditioning in a standard climate), except for the most highly modified specimens (4 %).

The thermal modification of wood changes the characteristics of the wood, thus affecting the curing of the adhesives and bond performance. Adhesives cure more slowly, and the shear strength of the adhesive bonds is reduced. However, it is possible to bond heat-treated wood with a proper choice of adhesive (adhesives that cure with a chemical reaction) and the bonding process (longer pressing times).

8 VIRI

- Adhesive bonding of plato wood. 2006. Plato International BV (11.05.2006) <http://www.platowood.nl/ENG07/Adhesivebondingmay06.pdf> (28.1.2008)
- Akgul M., Gumuskaya E., Korkut S. 2007. Crystalline structure of heat-treated Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and Uludag fir (*Abies nordmanniana* (Stev.) subsp. *bornmuelleriana* (Mittf.)) wood. *Wood Sci Technol*, 41: 281–289
- Ala-Viikari J. 2008. ThermoWood: Situation report <http://www.bfafh.de/inst4/45/ppt/10alavii.pdf> (5.7.2010)
- Ancey C. 2005. Introduction to fluid rheology. Lausanne, Laboratoire hydraulique environnementale (LHE), École Polytechnique Fédérale de Lausanne: 118 str.
- Awoyemi L., Jones I.P. 2011. Anatomical explanations for the changes in properties of western red cedar (*Thuja plicata*) wood during heat treatment. *Wood Sci. Technol*, 45:261–267
- Baiardo M. 2008. Rheology-theory and applications course. TA Instruments: 151 str.
- Ballerini A. A. 1994. Cure of aqueous phenol-formaldehyde resin at elevated water vapor pressures. PhD Dissertation. Blacksburg, Virginia Polytechnic Institute and State University: 98 str.
- Beaud F., Niemz P., Pizzi A. 2006. Structure-property relationships in one-component polyurethane adhesives for wood: sensitivity to low moisture content. *Journal of Applied Polymer Science*, 101: 4181–4192
- Bekhta P., Niemz P. 2003. Effect of high temperature on the change in colour, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforschung*, 57: 539–546
- Bengtsson C., Jermer J., Clang A. 2003. Glulam of heat-treated wood - Delamination test. V: Proceedings of the first European conference on wood modification: ECWM 2003 Ghent, Acker J., Hill C. (ur)
- Bois perdure-Technology principles. 2008. PCI Industries Inc., France. <http://www.perdure.com/perdureportal/DesktopDefault.aspx?tabindex=1&tabid=26> (1.7.2008)
- Boonstra M. 2008. A two-stage thermal modification of wood. Ph.D. Thesis in Applied Biological Sciences: Soil and Forest management. Nancy, Henry Poincaré University-Nancy: 297 str.
- Boonstra M., Tjeerdsma B. 2006. Chemical analysis of heat-treated softwoods. *Holz Roh-Werkst*, 64: 204–211
- Boonstra M., Van Acker J., Tjeerdsma B., Kegel E. 2007. Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. *Ann. Forest Sci*, 64: 679–690
- Borrega M., Kärenlampi P.P. 2008. Mechanical behavior of heat-treated spruce (*Picea abies*) wood at constant moisture content and ambient humidity. *Holz Roh Werkst*, 66: 63–69

- Borrega M., Kärenlampi P. P. 2010. Hygroscopicity of heat-treated Norway spruce (*Picea abies*) wood. *Eur. J. Wood Prod.*, 68: 233–235
- Bourgois J., Guyonnet R. 1988. Characterisation and analysis of torrefied wood. *Wood Sci. Technol.*, 22: 143–155
- Bourgois J., Bartholin M., Guyonnet R. 1989. Thermal treatment of wood: Analysis of the obtained product. *Wood Sci. Technol.*, 23: 303–310
- Bourgois P.J., Janin G., Guyonnet R. 1991. The color measurement: a fast method to study and to optimize the chemical transformations undergone in the thermically treated wood. *Holzforschung*, 45: 377–382
- Braun D.B., Rosen M.R. 1999. Rheology modifiers handbook: practical use and application. Norwich, William Andrew Publishing: 514 str.
- Cerpič U. 2003. Vpliv vlažnosti na omocitev lesa in na strižno trdnost PVA lepilnega spoja. Diplomsko delo (univerzitetni študij). Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 56 str.
- Christiansen A.W. 1989a. How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives. Part 1. USDA Forest Service Forest Products Laboratory <http://www.fpl.fs.fed.us/documents/pdf1989/chris89a.pdf> (29.1.2008)
- Christiansen A.W. 1989b. How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives. Part 2. USDA Forest Service Forest Products Laboratory <http://www.fpl.fs.fed.us/documents/pdf1989/chris89b.pdf> (29.1.2008)
- Christjanson P., Suurpere A., Siimer K. 2004. Rheological behaviour of urea-formaldehyde adhesive resins. *e-Polymers*, 37: 1–10
- Crawshaw J., Cameron R.E. 2000. A small angle X-ray scattering study of pore structure in Tencel cellulose fibres and the effects of physical treatments. *Polymer*, 41: 4691–4698
- Das S. 2005. Wood/polymeric isocyanate resin interactions: species dependence. PhD, Blacksburg, Virginia Polytechnic Institute and State University: 278 str.
- Dirol D., Guyonnet R. 1993. The improvement of wood durability by rectification process. V: International Research Group Wood Pres, Section 4-Processes, IRG/WP 93-40015: 11 str.
- Duncan B., Abbott S., Court R., Roberts R., Leatherdale D. 2003. A review of adhesive bonding assembly processes and measurement methods. National Physical Laboratory, Teddington http://www.npl.co.uk/materials/programmes/documents/matc_a_135.pdf (20.12.2004)
- Duncan B.C., Olusanya A. 1999. Review of rheological measurement methods for viscoelastic adhesives. Teddington, Centre for Materials Measurement and Technology, National Physical Laboratory: 29 str.
- Esteves B.M., Domingos I.J., Pereira H.M. 2008a. Pine wood modification by heat treatment in air. *BioRes*, 3, 1: 142–154
- Esteves B., Graça J., Pereira H. 2008b. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. *Holzforschung*, 62: 344–351

- Esteves B.M., Pereira H.M. 2009. Wood modification by heat treatment: a review. *Bioresources*, 4, 1: 370–404
- Esteves B., Videira R., Pereira H. 2011. Chemistry and ecotoxicity of heat-treated pine wood extractives *Wood Sci Technol*, DOI 10.1007/s00226-010-0356-0
- Esteves B., Velez Marques A., Domingos I., Pereira H. 2008c. Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Sci Technol*, 42: 369–384
- Fahlén J., Salmén L. 2003. Cross-sectional structure of the secondary wall of wood fibers as affected by processing. *J Mater Sci*, 38: 119–126
- Falcone P.M., Verzelloni E., Tagliazucchi D., Giudici P. 2008. A rheological approach to the quantitative assessment of traditional balsamic vinegar quality. *Journal of Food Engineering*, 86: 433–443
- Fengel D., Wegener G. 1989. *Wood Chemistry Ultrastructure Reactions*. Berlin. New York, Walter de Gruyter: 613 str.
- Follrich J., Muller U., Gindl W. 2006. Effects of thermal modification on the adhesion between spruce wood (*Picea abies* Karst.) and a thermoplastic polymer. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 64: 373–376
- Franck A.J. 2004. Understanding rheology of thermosets. TA Instruments http://www.tainstruments.com/library_download.aspx?file=AAN015_V1c_U_Thermoset.pdf (1.10.2008)
- Franco J.M., Delgado M.A., Valencia C., Sánchez M.C., Gallegos C. 2005. Mixing rheometry for studying the manufacture of lubricating greases. *Chemical Engineering Science*, 60: 2409–2418
- Frihart C. R., Hunt C. G. 2010. *Wood Handbook, Chapter 10: Adhesives with Wood Materials- Bond Formation and Performance*. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, str.10-1–10-24.
- Garcia R.A., Monteiro de Carvalho A., Vicente de Figueiredo Latorraca J., Monteiro de Matos J.L., Santos W.A., Silva R.F. de M. Nondestructive evaluation of heat-treated *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden wood using stress wave method, *Wood Sci Technol*, DOI 10.1007/s00226-010-0387-6
- Garnier S., Pizzi A., Vorster O.C., Halasz L. 2002. Rheology of polyflavonoid tannin-formaldehyde reactions before and after gelling. *Journal of applied polymer science*, 86: 852–863
- Gérardin P., Petrič. M., Petrissans. M. 2007. Evolution of wood surface free energy after heat treatment. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 4: 653–657
- Gündüz G., Korkut S., Korkut D.S. 2008. The effects of heat treatment on physical and technological properties and surface roughness of Camiyaný Black Pine (*Pinus nigra* Arn. subsp. *pallasiana* var. *pallasiana*) wood. *Bioresource Technology*, 99: 2275–2280

- Hakkou M., Petrisans M., Zoualai A. 2005. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 89: 1–5
- Hakkou M., Petrisans M., Gerardin P., Zoualai A. 2006. Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. *Polymer Degradation and Stability*, 91: 393–397
- He G., Yan N. 2005. Effect of moisture content on curing kinetics of pMDI resin and wood mixtures. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 25: 450–455
- He G., Yan N. 2007. Curing kinetics of polymeric diphenylmethane diisocyanate with different wood species. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 27: 244–249
- Hietala S., Maunu, S., Sundholm F., Jämsä S., Viitaniemi P. 2002. Structure of thermally modified wood studied by liquid state NMR measurements. *Holzforschung*, 56: 522–528
- Hill C.A.S. 2006. Wood modification. Chemical, thermal and other processes. Chichester, John Wiley& Sons: 239 str.
- Homan W.J., Jorissen A.J.M. 2004. Wood modification developments. *Heron*, 49, 4: 361–386
http://heron.tudelft.nl/2004_4/Art5.pdf (29.1.08)
- Homan W., Tjeerdsma B., Beckers E., Jorissen A. 2000. Structural and other properties of modified wood. World Conference on Timber Engineering, Whistler Resort, British Columbia, Canada, 31.julij- 3. avgust.
<http://timber.ce.wsu.edu/Resources/papers/3-5-1.pdf> (29.1.08)
- Hse C.Y., Kuo M. 1988. Influence of extractives on wood gluing and finishing-a review. *Forest Products Journal*, 38, 1: 52–56
- Izidoro D.R., Scheer A.P., Sierakowski M.R., Haminiuk C.W.I. 2008. Influence of green banana pulp on the rheological behaviour and chemical characteristics of emulsions (mayonnaises). *LWT*, 41: 1018–1028
- Jämsä S., Viitaniemi P. 2001. Heat treatmet of wood-better durability without chemicals.V: Proceedings of Special Seminar held in Antibes, France, 9 Februar 2001, Review on heat treatments of wood. Rapp A.O., 21–27
- Johansson D., Morén T. 2006. The potential of colour measurement for strength prediction of thermally treated wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 64, 2: 104–110
- Jošt M. 2009. Vpliv temperature stiskanja na kinetiko utrjevanja in dinamiko graditve trdnosti fenol-formaldehidnega lepilnega spoja, doktorska disertacija. Ljubljana. Biotehniška fakulteta: 106 str.
- Kamdem D.P. , Pizzi A., Jermannaud A. 2002. Durability of heat-treated wood. *Holz als Roh und werkstoff*, 60: 1–6
- Kariž M., Šernek M. 2009. Spremljanje reoloških lastnosti lepil med utrjevanjem, Les, 61, 5: 178–187

- Kariž M., Šernek M. 2008. Lepljenje termično modificiranega lesa, Les, 60, 7/8: 275–282
- Keunecke D., Sonderegger W., Pereteanu K., Lüthi T., Niemz P. 2007. Determination of Young's and shear moduli of common yew and Norway spruce by means of ultrasonic waves. Wood Sci Technol, 41: 309–327
- Kocaefe D., Doré G. R. 2008. Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. European Journal of Wood and Wood Products, 66, 5: 355–361
- Kollmann F., Schneider A. 1963. On the sorption behaviour of heat stabilized wood. Holz Roh-Werkst, 21, 3, 77–85
- Korkut D. S., Guller B. 2008. The effects of heat treatment on physical properties and surface roughness of red-bud maple (*Acer trautvetteri* Medw.) wood. Bioresource Technology, 99, 8: 2846–2851
- Korkut S., Akgul M., Dundar T. 2008. The effects of heat treatment on some technological properties of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood. Bioresource Technology, 99: 1861–1868
- Kubojima Y., Okano T., Ohta M. 2000. Bending strength and toughness of heat-treated wood. J Wood Sci, 46: 8–15
- Laborie M.P.G. 2002. Investigation of the wood/phenol-formaldehyde adhesive. PhD, Blacksburg: 232 str.
- Lange J., Altmann N., Kelly C.T., Halley P.J. 2000. Understanding vitrification during cure of epoxy resins using dynamic scanning calorimetry and rheological techniques. Polymer, 41: 5949–5955
- Lee S.S., Luciani A., Manson J.A.E. 2000. A rheological characterisation technique for fast UV-curable systems. Progress in Organic Coatings, 38: 193–197
- Manninen A., Pasanen P., Holopainen J. 2002. Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood. Atmosp Environ, 36, 1763–1768
- Marra A. A. 1992. Technology of wood bonding: principles and practice. New York, Van Nostrand Reinhold: 454 str.
- Matsuda Y., Isogai A., Onabe F. 1994. Effects of thermal and hydrothermal treatments on the reswelling capabilities of pulps and papersheets. J Pulp Pap Sci, 20: 323–327
- Mayes D., Oksanen. O. 2003. ThermoWood handbook. Helsinki, Finnish Thermowood Association: 66 str.
- Mazela B., Zakrzewski R., Grzeskowiak W., Cofta G., Bartkowiak M. 2003. Preliminary research on the biological resistance of thermally modified wood. V: Proceedings of the first European conference on wood modification : ECWM 2003 / edited by Joris van Acker J., Hill C., Ghent, Belgium.
- Metsa-Kortelainen S. 2006. Thermally modified timber as durable wood for exterior applications, VTT-technical research centre of Finland
<http://www.forestprod.org/woodprotection06metsa-kortelainen.pdf> (1.7.2008)
- Mezger T. G. 2006. The reology handbook. Hannover, Vincentz: 299 str.

- Militz H. 2002. Thermal treatment of wood: European processes and their background. V: 33rd Annual Meeting 12-17 Maj 2002. IRG/WP 02-40241: 20 str.
- Mitsui K., Inagaki T., Tsuchikawa S. 2008. Monitoring of hydroxyl groups in wood during heat treatment using NIR spectroscopy. *Biomacromolecules*, 9, 1: 286–288
- Nguila Inari G., Petrisans M., Gerardin P. 2007. Chemical reactivity of heat-treated wood. *Wood Sci Technol*, 41: 157–168
- Nuopponen M., Vuorinen T., Jamsä S., Viitaniemi P. 2004. Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies. *J. Wood Chem. Technol*, 24: 13–26
- Nuopponen M., Vuorinen T., Jamsa S. 2003. The effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. *Wood Sci Technol*, 37: 109–115
- Pedieu R., Riedl B., Pichette A. 2008. Measurement of wood and bark particles acidity and their impact on the curing of urea formaldehyde resin during the hot pressing of mixed panels. *Holz Roh Werkst*, 66, 2: 113–117
- Phuong L., Shida S., Saito Y. 2007. Effects of heat treatment on brittleness of *Styrax tonkinensis* wood. *J. Wood Sci*, 53: 181–186
- Pizzi A. 1983. Wood adhesives: chemistry and technology. New York, M. Dekker: 416 str.
- Podgorski L., Chevet B., Onic L. 2000. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 20: 103–111
- Poncsák S., Shi. S.Q., Kocaefe. D. 2007. Effect of thermal treatment of wood lumbers on their adhesive bond strength and durability. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 21, 8: 745–754
- Profil des produits forestiers, Deuxieme transformation, Bois traite a haute temperature, 2003. Rapport présenté au ministere des Ressources naturelles, de la Faune et des Parcs (MRNFP)par le Centre de recherche industrielle du Québec (CRIQ) <http://www.mrn.gouv.qc.ca/publications/forets/entreprises/BoisTraiteHauteTemp.pdf> (15.2.2011)
- Properzi M., Pizzi A., Uzielli L. 2003. Comparative wet wood glueing performance of different types of glulam wood adhesives. *European Journal of Wood and Wood Products*, 61, 1: 77–78
- Raghavan S.R., Chen L.A., McDowell C., Khan S.A., Hwang R., White S. 1996. Rheological study of crosslinking and gelation in chlorobutyl elastomer systems. *Polymer*, 37: 5869–5875
- Rapp A. 2001. Review on heat treatments of wood, COST ACTION E22- Environmental optimisation of wood protection. V: Proceedings of Special Seminar in Antibes, France.
- Regueira L.N., Gracia-Fernandez C.A., Gomez-Barreiro S. 2005. Use of rheology, dielectric analysis and differential scanning calorimetry for gel time determination of a thermoset. *Polymer*, 46: 5979–5985

- Rep G., Pohleven F., Bučar B. 2004. Characteristics of thermally modified wood in vacuum. Report of International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 04-40287: 9 str.
- Retiwood - The Process. 2008. Retitech, France
<http://www.retiwood.com/en/processes.html> (1.7.2008)
- Rosca I.D., Vergnaud J.M. 2004. Rheometers in scanning mode by changing the rates of linear temperature programming for the cure of rubbers. Polymer testing, 23: 59–67
- Sailer M., Rapp A., Leithoff H. 2000. Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment. International Research Group Wood Preservation, Section 4-Processes. IRG/WP 00-40162: 16 str.
- Scott B.C. 2005. Evaluation of phenol formaldehyde resin cure rate. MSc, Blacksburg: 81 str.
- Schmidt M., Knorz M., Wilmes B. 2010. A novel method for monitoring real-time curing behaviour. Wood Sci Technol, 44: 407–420
- Shi. S.Q. Gardner D.J. 2001. Dynamic adhesive wettability of wood. Wood Fiber Science, 33, 1: 58–68
- SIST EN 392:1996. Lepjeni lamelirani les - Strižni preskus lepljenih stikov, 1996: 10 str.
- SIST EN 391:2002. Lepjeni lamelirani les - Delaminacijski preskus lepljenih stikov, 2002: 9 str.
- SIST-TS CEN/TS 13354:2008. Masivne lesne plošče - Kakovost zlepljenosti - Preskusna metoda, 2004: 10 str.
- SIST EN 386:2002. Lepjeni lamelirani les - Zahteve za uporabo in minimalne zahteve za proizvodnjo, 2002: 15 str.
- SIST EN 13353:2008. Masivne lesne plošče (SWP) - Zahteve, 2009: 13 str.
- Stamm A. J. 1961. Three methods for determining the pH of wood and paper. Forest product Journal, 11, 7: 310–312
- Steffe J. F. 1996. Rheological methods in food process engineering, Second edition. East Lansing. Freeman press
<http://www.egr.msu.edu/~steffe/freebook/STEFFE.pdf> (1.9.2008)
- Stefke B., Dunky M. 2006. Catalytic influence of wood on the hardening behavior of formaldehyde-based resin adhesives used for wood-based panels. Journal of Adhesion Science and Technology, 20, 8: 761–785
- Sundqvist B., Karlsson O., Westermark U. 2006. Determination of formic-acid and acetic acid concentrations formed during hydrothermal treatment of birch wood and its relation to colour, strength and hardness. Wood Sci Technol, 40: 549–561
- Swietliczny M., Jabonski M., Mankowski P. 2003. Research of glueability of heat-treated wood. Annals of Warsaw Agricultural University, Forestry and Wood Technology, 53: 347–350

- Syrjänen T., Kangas E. 2000. Heat-treated timber in Finland. International Research Group Wood Preservation, Section 4-Processes. IRG/WP 00-40158: 9 str.
- Šernek M., Boonstra M., Pizzi A., Despres A., Gerardin P. 2008. Bonding performance of heat treated wood with structural adhesives. Holz Roh Werkst, 66, 3: 173–180
- Šernek M., Humar M., Kumer M., Pohleven F. 2007. Bonding of thermally modified spruce with PF and UF adhesives. V: Proceedings of the 5th COST E34 International Workshop. Bled, Slovenia, 6.september 2007: 31–37
- Šernek M., Kariž M. 2009. Monitoring of wood-adhesive interactions during cure by ARES G2 rheometer. V: Wood adhesive 2009. Frihart C. R., Hunt C. G., Moon R. J., (ur) Forest Products Society, Madison: 264–269
- 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
- TA Instruments-rheometers. 2006. TA Instruments: 54 str.
- Thermal solutions, determination of the linear viscoelastic region of a polymer using a strain sweep on the DMA 2980. 1999. TA Instruments http://www.tainstruments.com/library_download.aspx?file=TS61.pdf (29.10.2008)
- The Plato technology, A novel wood upgrading technology. 2006. Plato International BV <http://www.platowood.nl/DOCU0505/nPlatoEnglish0206.pdf> (1.7.2008)
- Tišler V., Malnarič A. 2002. pH vrednosti lesa. Les, 54, 10: 320–324
- Tjeerdsma B., Stevens M., Militz H. 2000. Durability aspects of hydrothermal treated wood. International Research Group Wood Preservation, Section 4-Processes, IRG/WP 00-40160: 10 str.
- Tjeerdsma B., Militz H. 2005. Chemical changes in thermaltreated wood: FTIR analysis of combined hydroheat and dry heat-treated wood. Holz Roh-Werkst, 63: 102–110
- Tjeerdsma B., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P., Militz H. 1998a. Characterisation of thermaly modified wood: Molecular reasons for wood performance improvement. Holz Roh-Werkst, 56: 149–153
- Tjeerdsma B., Boonstra M., Militz H. 1998b. Thermal modification of nondurable wood species. Part 2. Improved wood properties of thermally treated wood. International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 98-40124: 12 str.
- Troya M., Navarrete A. 1994. Study of the degradation of retified wood through ultrasonic and gravimetric techniques. International Research Group Wood Preservation, Section 4-Processes, IRG/WP 94-40030: 7 str.
- Turner I., Rousset P., Rémond R., Perré P. 2010. An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200–260 °C. International Journal of Heat and Mass Transfer, 53: 715–725
- Vázquez G., González-Álvarez J., Antorrena G. 2006. Curing of a phenol–formaldehyde–tannin adhesive in the presence of wood. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 84, 3: 651–654

- Vernois M. 2000. Heat treatment of wood in France - state of the art, Centre Technique du Bois et de l'Ameublement, France
http://www.bfah.de/inst4/43/pdf/heat_fra.pdf (1.7.08)
- Wang J., Cooper P. 2007. Fire, flame resistance and thermal properties of oil thermally treated wood. V: 38th Annual Meeting Jackson Lake Lodge, Wyoming, USA, 20-24 Maj 2007, IRG/WP 07-40361: 10 str.
- Whittingstall P. 1997. Monitoring the cure of adhesives. TA Instruments
http://www.tainstruments.com/library_download.aspx?file=RS12.PDF. (15.10.2008)
- Wikberg H., Maunu S. 2004. Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by ^{13}C CPMAS NMR. Carbohydr Polym, 58: 461–466
- Windeisen E., Strobel C., Wegener G. 2007. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. Wood Sci. Technol, 41: 523–536
- Windeisen E., Wegener G. 2008. Behaviour of lignin during thermal treatments of wood. Industrial crops and products, 27: 157–162
- Witt M. 2004. Novel plate rheometer configuration allows monitoring real-time wood adhesive curing behavior. J. Adhesion Sci. Technol, 18, 8: 893–904
- Yildiz S., Gezerb D.E., Yildiza U. C. 2006. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. Building and Environment, 41: 1762–1766
- Yildiz S., Gümüşkaya E. 2007. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. Building and Environment, 42: 62–67
- Younsi R., Kocaebe D., Kocaebe Y. 2006b. Three-dimensional simulation of heat and moisture transfer in wood. Appl. Therm. Eng, 26, 11/12: 1274–1285
- Younsi R., Kocaebe D., Poncsak S., Kocaebe Y., Gastonguay L. 2010. A high-temperature thermal treatment of wood using a multiscale computational model: Application to wood poles. Bioresource Technology, 101: 4630–4638
- Younsi, R., Kocaebe, D., Poncsak, S., Kocaebe, Y., 2006a. A diffusion-based model for transient high temperature treatment of wood. J. Building Phys, 30, 2: 113–135
- Zaman A., Alen R., Kotilainen R. 2000. Thermal behavior of *Pinus sylvestris* and *Betula pendula* at 200–230 °C. Wood Fiber Sci, 32, 2: 138–143
- Zheng J. 2002. Studies of PF resole/isocyanate hybrid adhesives. PhD, Blacksburg, Virginia: 213 str.
- Zupančič Valant A. 2007. Uvod v reologijo. Ljubljana, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 97 str.

ZAHVALA

Najlepše se zahvaljujem:

- Mentorju, izr. prof. dr. Milanu Šerneku za podporo in vodenje pri pisanju doktorske disertacije.
- Recenzentu, prof. dr. Francu Pohlevnu za opravljeno recenzijo doktorske disertacije ter uporabo komore za termično modifikacijo lesa v laboratorijih Delovne skupine za patologijo in zaščito lesa.
- Recenzentu prof. dr. Andriji Bognerju za opravljeno recenzijo doktorske disertacije.
- Prof. dr. Katarini Čufar, ki mi je omogočila izdelavo mikroskopskih preparatov za merjenje penetracije lepila v laboratorijih Katedre za tehnologijo lesa.
- Sodelavkam in sodelavcem na Oddelku za lesarstvo za nasvete in pomoč pri izvedbi raziskav.
- Podjetju Hoja d. d. za darovano MUF lepilo, ki sem ga uporabil v raziskavi.
- Podjetju Fenolit d.d. za darovano FF lepilo.
- Mag. Mojci Kralj za moralno podporo pri študiju in lektoriranje doktorske disertacije.
- Svojim domačim za podporo tekom celega študija.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Mirko KARIŽ

**VPLIV TERMIČNE MODIFIKACIJE LESA
NA UTRJEVANJE LEPIL IN KAKOVOST
LEPILNIH SPOJEV**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Ljubljana, 2011