

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Matjaž ČOP

**VPLIV VREDNOSTI pH TERMIČNO
MODIFICIRANEGA LESA NA UTRJEVANJE LEPIL**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2009

Popravki:

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Matjaž ČOP

**VPLIV VREDNOSTI pH TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA NA
UTRJEVANJE LEPIL**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**INFLUENCE OF pH VALUE OF THERMALLY MODIFIED WOOD
ON CURING OF ADHESIVES**

GRADUATION THESIS
University Studies

Ljubljana, 2009

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval izr. prof. dr. Milana Šerneka, za recenzenta pa prof. dr. Franca Pohlevna.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddal v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Matjaž ČOP

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK 830*824.86
KG	lepljenje/termično modificiran les/vrednost pH/reologija/utrjevanje/dielektrična analiza/mehanske lastnosti
AV	ČOP, Matjaž
SA	ŠERNEK, Milan (mentor)/POHLEVEN, Franc (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2009
IN	VPLIV VREDNOSTI pH TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA NA UTRJEVANJE LEPIL
TD	Diplomsko delo (Univerzitetni študij)
OP	X, 65 str., 11 pregl., 28 sl., 9 pril., 29 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Termična modifikacija lesa vpliva na znižanje vrednosti pH, kar lahko povzroča težave pri lepljenju modificiranega lesa z različnimi lepili. Da bi raziskali dejanski vpliv pH vrednosti lesa na utrjevanje lepil, smo v raziskavi zlepili 2 vrsti termično obdelanega lesa ter kontrolni, nemodificiran les. Iz lesa smo pripravili lamele, ki smo jih zlepili z urea-formaldehidnim (UF) in fenol-formaldehidnim (FF) lepilom. Mehanske lastnosti lepilnega spoja smo preskušali s strižnim testom (SIST-TS CEN/TS 13354:2004). Spreminjanje reoloških lastnosti lepila med utrjevanjem smo spremljali z reometrom, stopnjo utrjenosti lepila pa z dielektrično analizo. Strižni moduli sistema les–lepilo se pri lepljenju z UF niso bistveno razlikovali, večje razlike pa so se pokazale pri lepljenju s FF lepilom. Dielektrična analiza je pokazala večjo začetno hitrost utrjevanja UF in FF lepila pri lepljenju modificiranega lesa, a je končna utrditev v obeh primerih najprej nastopila pri kontrolnem lesu. Največjo strižno trdnost lepilnega spoja smo ugotovili pri termično modificiranem lesu. Strižna trdnost se pri lepljenju s FF, v primerjavi z UF, ni zmanjšala, temveč se je v večini primerov celo nekoliko povečala. Izkazalo se je tudi, da sprememba vrednosti pH, zaradi termične modifikacije, ni vplivala na utrjevanje FF lepila, saj je bilo lepilo dovolj bazično in ni dopustilo večje spremembe vrednosti pH.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 630*824.86
CX gluing/thermally modified wood/pH value/rheology/curing/dielectric analysis/mechanical properties
AU ČOP, Matjaž
AA ŠERNEK, Milan (supervisor)/POHLEVEN, Franc (co-advisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2009
TI INFLUENCE OF pH VALUE OF THERMALLY MODIFIED WOOD ON CURING OF ADHESIVES
DT Graduation Thesis (University studies)
NO X, 65 p., 11 tab., 28 fig., 9 ann., 29 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Thermal modification of wood causes decrease of pH value, causing problems while gluing such wood with different types of glues. To research the actual influence we have glued lamellas of 2 different stages of modification and one non-treated sample with 2 different glues, (UF and PF). A shear test (SIST-TS CEN/TS 13354:2004) has been used to test the mechanical properties, rheometer to test the rheological properties and dielectric analysis to measure glue curing. The results show that shear modules of a system (wood-glue) do not differ essentially when gluing with UF. However, gluing with PF shows bigger differences. Dielectric analysis results show higher curing velocity at the beginning of the test at heat treated samples. Shear strength is the best at heat treated wood and does not decrease when gluing with PF; in most samples it even increases. In our case the pH decreased while thermal treatment did not have any influence on curing capacity of PF glue. The glue used was too alkaline, so we could not influence the pH of the curing medium.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI)	III
KEY WORDS DOCUMENTATION (KWD).....	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VIII
KAZALO SLIK	IX
KAZALO PRILOG	XI
1 UVOD	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	2
1.2 DELOVNE HIPOTEZE	2
1.3 CILJI NALOGE.....	2
2 PREGLED OBJAV	4
2.1 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA	4
2.1.1 Splošno o termični modifikaciji lesa	4
2.1.2 Postopek <i>Plato</i>	5
2.1.3 Postopek <i>ThermoWood</i>	6
2.1.4 Postopek <i>Retification</i> NOW (New Option Wood).....	7
2.1.5 Postopek <i>Bois perdure</i>	7
2.1.6 Postopek OHT (Oil Heat Treatment)	8
2.2 REOLOGIJA	9
2.2.1 Splošno o reologiji.....	9
2.2.2 Reometer z nastavljlivo strižno napetostjo.....	9
2.2.2.1 Senzorski sistemi pri rotacijskih reometrih.....	11
2.2.2.1.1 Senzorski sistem dveh vzporednih plošč	12
2.2.3 Merjenje viskoelastičnih lastnosti	14
2.2.4 Vpliv reoloških lastnosti lepila na nastanek lepilnega spoja	15
2.2.4.1 Lastnosti lepila	16
2.2.4.2 Načini utrjevanja lepil	19
2.2.4.3 Hitrost utrjevanja.....	20
2.2.4.4 Stopnja utrjenosti lepil	21
2.2.4.5 Integriteta utrjenosti	22
2.3 pH VREDNOST LESA	22
2.3.1 Splošno o vrednosti pH	22
2.3.2 pH vrednost lesa	23
2.3.2.1 Metode za merjenje pH vrednosti lesa	24

2.3.2.2	Vzroki za kisel značaj lesa	25
2.3.2.3	Težave lepljenja, povezane s pH lesa.....	26
2.4	LEPLJENJE TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA.....	27
2.4.1	Lastnosti termično modificiranega lesa, ki vplivajo na njegovo lepljenje	27
2.4.1.1	Kristaliničnost	27
2.4.1.2	Barva in morfologija površine	27
2.4.1.3	Ravnovesna vlažnost.....	28
2.4.1.4	Izguba mase.....	28
2.4.1.5	Toplotna prevodnost.....	29
2.4.1.6	Migracija snovi.....	29
2.4.1.7	Reaktivnost.....	30
2.4.1.8	Vrednost pH	30
2.4.1.9	Omočitev površine	30
2.4.1.10	Mehanske lastnosti	31
2.4.1.11	Razpoke.....	31
2.4.2	Dosedanje raziskave na področju lepljenja termično modificiranega lesa.....	31
3	MATERIALI IN METODE	33
3.1	MATERIAL	35
3.1.1	Les	35
3.1.2	Lepilo	37
3.2	METODE	37
3.2.1	Ugotavljanje vlažnosti lesa.....	37
3.2.2	Merjenje pH vrednosti lesa.....	38
3.2.3	Merjenje vrednosti pH po dodatku različnih konstrukcijskih lepil	39
3.2.4	Spremljanje reoloških lastnosti lepil med utrjevanjem z reometrom	40
3.2.5	Priprava lamel za lepljenje	40
3.2.6	Spremljanje dielektričnih lastnosti med utrjevanjem.....	41
3.2.7	Priprava preskušancev za ugotavljanje strižnih trdnosti.....	43
3.2.8	Testiranje lepljencev	44
4	REZULTATI IN RAZPRAVA.....	45
4.1	VLAŽNOST LESA	45
4.2	MERJENJE SPREMEMBE pH LESA	46
4.3	REOLOŠKE LASTNOSTI MED UTRJEVANJEM LEPILA	49
4.4	TEMPERATURA MED LEPLJENJEM	52
4.5	DIELEKTRIČNA ANALIZA	54
4.6	REZULTATI UGOTAVLJANJA STRIŽNE TRDNOSTI	56

5	SKLEPI	60
6	POVZETEK.....	61
7	VIRI	63

ZAHVALA

PRILOGE

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Preglednica vrednosti pH za nekatere lesne vrste (Tišler in Malnarič, 2002)	23
Preglednica 2: Oznake in pomen okrajšav	45
Preglednica 3: Rezultati ugotavljanja vlažnosti kontrolnega lesa smrekovine	45
Preglednica 4: Rezultati ugotavljanja vlažnosti lesa, obdelanega do hidrotermolize.....	46
Preglednica 5: Rezultati ugotavljanja vlažnosti termično obdelanega lesa.....	46
Preglednica 6: Časovna sprememba pH vrednosti lesa ter vrednosti pH z dodanima lepiloma za kontrolni les smrekovine	47
Preglednica 7: Časovna sprememba pH vrednosti lesa ter vrednosti pH z dodanima lepiloma za les, obdelan do hidrotermolize	47
Preglednica 8: Časovna sprememba pH vrednosti lesa ter vrednosti pH z dodanima lepiloma za termično obdelan les.....	48
Preglednica 9: Vlažnosti lamel pred klimatiziranjem in po njem ter relativna zračna vlažnost v izpostavljeni klimi	53
Preglednica 10: Strižna trdnost in delež loma po lesu za UF lepilo	56
Preglednica 11: Strižna trdnost in delež loma po lesu za FF lepilo.....	58

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Shematski prikaz rotacijskega reometra z nastavljivo strižno napetostjo (Zupančič Valant, 2007).....	10
Slika 2: Reometer Ares G2.....	11
Slika 3: Sistemi za merjenje reoloških lastnosti z rotacijskimi reometri (sistem koaksialnih valjev, sistem stožca in plošče ter sistem dveh vzporednih plošč) (Zupančič Valant, 2007).....	12
Slika 4: Geometrija senzorskega sistema dveh vzporednih plošč (Zupančič Valant, 2007).....	12
Slika 5: Diagram predstavitve materialov in metod dela	34
Slika 6: Preskušanci za ugotavljanje vlažnosti	35
Slika 7: Skobljanci za merjenje vrednosti pH	35
Slika 8: Preskušanci v obliki diskov za merjenje utrjenosti lepila z reometrom (levo skica, desno slika diskov)	36
Slika 9: Lamela iz termično modificiranega lesa	36
Slika 10: Tehtanje vzorcev na elektronski tehtnici, Tehtnica, ET-1111	38
Slika 11: Sušenje vzorcev v sušilniku, Kambič, LT-80	38
Slika 12: Merjenje vrednosti pH s pH metrom, Thermo Electron Corporation, Orion 3 Star	39
Slika 13: Nanašanje lepila na lesene diske	40
Slika 14: Klima komora, Heraeus Vötsch VTRK 500 MU	41
Slika 15: LCR meter, Agilent 4285A (levo) in IDEX senzor (desno)	42
Slika 16: Stiskanje lepljencev in spremljanje temperature ter dielektričnih lastnosti med lepljenjem	42
Slika 17: Oblika in dimenzije preskušanca za ugotavljanje strižnih trdnosti (levo skica, desno slika).....	43
Slika 18: Preskušanci med namakanjem	43
Slika 19: Preskušanec, vpet v pripravo, pred ugotavljanjem strižne trdnosti.....	44
Slika 20: Sprememba vrednosti pH v odvisnosti od časa.....	48
Slika 21: Primerjava strižnih modulov NS, NS-HyT in NS-HT pri lepljenju z UF lepilom.....	50
Slika 22: Primerjava strižnih modulov NS, NS-HyT in NS-HT pri lepljenju s FF lepilom.....	51

Slika 23: Temperatura v lepilnem spoju med lepljenjem z UF lepilom v odvisnosti od časa	52
Slika 24: Temperatura v lepilnem spoju med lepljenjem s FF lepilom v odvisnosti od časa	53
Slika 25: Stopnja utrjenosti UF lepila v odvisnosti od časa	54
Slika 26: Stopnja utrjenosti FF lepila v odvisnosti od časa	55
Slika 27: Grafični prikaz povprečnih strižnih trdnosti serij lepljenih z UF lepilom	57
Slika 28: Grafični prikaz povprečnih strižnih trdnosti serij lepljenih s FF lepilom	59

KAZALO PRILOG

Priloga A: Karakteristična krivulja reoloških lastnosti za NS pri lepljenju z UF lepilom

Priloga B: Karakteristična krivulja reoloških lastnosti za NS-HyT pri lepljenju z UF
lepilom

Priloga C: Karakteristična krivulja reoloških lastnosti za NS-HT pri lepljenju z UF lepilom

Priloga D: Karakteristična krivulja reoloških lastnosti za NS pri lepljenju s FF lepilom

Priloga E: Karakteristična krivulja reoloških lastnosti za NS-HyT pri lepljenju s FF lepilom

Priloga F: Karakteristična krivulja reoloških lastnosti za NS-HT pri lepljenju s FF lepilom

Priloga G: Vlažnost med klimatiziranjem za NS

Priloga H: Vlažnost med klimatiziranjem za NS-HyT

Priloga I: Vlažnost med klimatiziranjem za NS-HT

1 UVOD

Od vseh naravnih materialov je les eden od najpomembnejših, če ne celo najpomembnejši. Človek ga uporablja že od svojega obstoja, saj je naraven, obnovljiv in vsestransko uporaben material. Ena njegovih slabosti je neodpornost na nekatere biotične (insekti, glive) in abiotične dejavnike (temperatura, vlaga, UV sevanje), ki lahko v neugodnih razmerah povzročijo njegov razkroj. Les je potrebno zaščititi in mu tako podaljšati njegovo življenjsko dobo, kar lahko storimo z različnimi postopki in sredstvi.

Eden od mnogih načinov zaščite je termična modifikacija lesa. Z njo lesu spremenimo kemično strukturo, tako da ga izpostavimo povišani temperaturi v odsotnosti kisika ali pri drugih pogojih. Pri tem lahko uporabljamo tudi tlake, višje od atmosferskega, in vlažno okolje.

Termično modificiranjem lesu se poveča trajnost in dimenzijska stabilnost, poslabšajo pa se njegove mehanske lastnosti. Lastnosti modificiranega lesa lahko uravnavamo s spreminjanjem parametrov termične modifikacije (končna temperatura in čas izpostavitve pri tej temperaturi) med termično modifikacijo. Višja ko je temperatura, večja je trajnost in slabše so mehanske lastnosti ter obratno. Obstaja tudi jasna povezava med izgubo mase in želenimi lastnosti tega lesa (Rep in Pohleven, 2002).

Tako obdelan les je primeren predvsem za zunanjo uporabo na primer za fasade, ograje, okna, vrata, vrtno pode, razne nenosilne konstrukcije in opremo v savnah. Da pa bi bil les primeren za prej naštetu uporabo, ga je potrebno tudi lepiti. Prav ta postopek lahko povzroča velike težave. Nekatere kemijske spremembe, ki nastanejo med termično modifikacijo, lahko negativno vplivajo na potek utrjevanja, lahko pa ga tudi v celoti prekinajo. Z današnjo tehnologijo lahko te spremembe izmerimo in ovrednotimo njihov vpliv med utrjevanjem, če le-ta poteče.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Različne vrste lepil potrebujejo za uspešno utrditev različne pogoje. Eden od teh je ustrezna vrednost pH. Pri termični modifikaciji lesa navadno ugotavljamo, da se pH vrednost lesa zniža, kar je pri aminoplastičnih (urea- in melamin-formaldehidnih) lepilih, ki utrjujejo v kislem okolju, do neke mere zaželeno. Drugače je pri fenol- in resorcinol-formaldehidnih lepilih, ki za uspešno utrditev običajno potrebujejo bazično okolje (lepila tipa resol). Med utrjevanjem teh lepil lahko padec vrednosti pH povzroči precejšnje težave, saj se lahko proces utrjevanja upočasni ali celo povsem ustavi. Posledično lahko takšno utrjevanje in tudi delno zmanjšana trdnost samega termično modificiranega lesa povzroči bistveno znižanje trdnosti lepilnega spoja.

1.2 DELOVNE HIPOTEZE

Vrednost pH je ključna pri procesu utrjevanja več kondenzacijskih lepil. Pri termični obdelavi lesa prihaja do sprememb kemijske sestave, med drugim tudi do izločanja očetne in mravljične kisline, ki povzročata znižanje pH vrednosti lesa. Urea- in melamin-formaldehidna lepila potrebujejo za svoje utrjevanje kislo okolje, ki ga zagotovimo z dodatkom katalizatorja (kisline), fenol- in resorcinol-formaldehidna lepila pa običajno bazično okolje. Tega dosežemo z dodajanjem baze, ki pa jo lepilu navadno doda že proizvajalec.

Naše hipoteze so, da:

- prekisle površine lahko povzročijo prehitro utrjevanje urea-formaldehidnega (UF) lepila, kar lahko vpliva na slabšo penetracijo in zato slabšo trdnost spoja,
- spoji, zlepljeni s fenol-formaldehidnim (FF) lepilom, dosegajo nižje trdnosti,
- na trdnost spojev vpliva tudi trajanje oziroma faza termične modifikacije (daljši čas modifikacije – manjša trdnost).

1.3 CILJI NALOGE

Cilj naloge je potrditi ali ovreči delovne hipoteze. Želeli bi ugotoviti, kakšen je dejanski vpliv vrednosti pH termično modificiranega lesa na potek utrjevanja UF in FF lepila med

različnimi fazami termične obdelave lesa. Obenem pa nas zanima tudi trdnost takšnih lepilnih spojev.

V ta namen smo zasnovali eksperiment, v katerem smo izmerili vrednost pH termično modificiranega lesa (dve stopnji modifikacije) in kontrolnega (nemodificiranega) lesa ter nato merili potek utrjevanja dveh različnih lepil z reometrom. Potek utrjevanja lepila smo ponovili tudi med lepljenjem s pomočjo LCR-metra. S testiranjem na trgalnem stroju pa ugotovili trdnosti takšnih spojev, ki so ključne za ugotavljanje teh vplivov.

2 PREGLED OBJAV

2.1 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA

2.1.1 Splošno o termični modifikaciji lesa

Termična modifikacija lesa je bila med prvimi industrijskimi postopki, s katerimi so poskušali zmanjšati delovanje lesa. Manjše delovanje lesa je posledica zmanjšanja higroskopnosti lesa zaradi termične razgradnje najbolj higroskopnih in nestabilnih polioz. Polioze se razgradijo v furfural in sladkorje, ki v drugi stopnji medsebojno reagirajo in tvorijo netopne polimere (Gorišek, 2007).

Učinek je odvisen od okoliščin, v katerih poteka obdelava (temperatura, čas, tlak, uporaba katalizatorjev in plinov) in materiala (lesna vrsta, vlažnost, dimenzije vzorcev). Z normalnimi temperaturnimi sušilnimi postopki dosežemo komaj zaznaven učinek dimenzijske stabilizacije, učinkovitejši pa so postopki toplotne obdelave pri močno povišanih temperaturah (do 300 °C). Ker obstaja pri tako visokih temperaturah nevarnost vžiga, postopki potekajo brez prisotnosti kisika v inertnih okoljih, vakuumu ali nasičeni pari, možno pa je tudi segrevanje v oljih različnih vrst (Rep in Pohleven, 2002; Rep in sod., 2004; Gorišek, 2007).

Pozitivni učinki se kažejo na manjšem delovanju lesa, zmanjšani higroskopnosti in povečani biološki odpornosti. Delovanje visokih temperatur povzroči potemnitev lesa, ki ima nekaj časa neprijeten vonj. Tak les ni primeren za vse standardne postopke površinske obdelave in lepljenja. Neodpornost srednjega sloja celične stene proti visokim temperaturam povzroči zmanjšanje trdnosti termično obdelanega lesa; najopaznejše je zmanjšanje obrabne odpornosti. Med postopkom izrazitega segrevanja pa je les bolj podvržen pokanju in izpadanju grč (Gorišek, 2007).

Glede na postopke toplotne obdelave lesa najdemo na trgu različne komercialne izdelke obdelane po teh postopkih (Rep in Pohleven, 2002; Gorišek, 2007). Postopki termične modifikacije so naslednji:

- postopek *Plato*,
- postopek *ThermoWood*,

- postopek *Retification* NOW (New Option Wood),
- postopek *Bois perdure*,
- postopek OHT (Oil heat treatment).

2.1.2 Postopek *Plato*

Plato postopek je zamisel podjetja *Royal Dutch Shell*. Od leta 1994 razvoj tega postopka nadaljuje družba *Plato Hout BV* s sedežem na Nizozemskem (Hill, 2006). Cilj postopka je povečana poraba hitrorastočih, neodpornih lesnih vrst s spremembo v bolj odporne. *Plato* postopek termične modifikacije lesa sestavljajo štiri faze:

- **Faza 1:** Hidrotermoliza lesa

Les najprej ob prisotnosti vodne pare in povišanem tlaku (6 – 8) bar za štiri ure segrejejo na temperaturo od 150 °C do 180 °C. Vstopna vlažnost tega lesa je od 14 % do 20 % in med postopkom pada. Med tem hemiceluloze in lignin razpadejo v vmesne reaktivne produkte. Polioze se pretvorijo v aldehide in nekatere kisline, celuloza pa ostane nespremenjena, kar je bistveno za ohranitev mehanskih lastnosti.

- **Faza 2:** Sušenje lesa

V tej fazi les v konvencionalnih sušilnicah posušijo na vlažnost od 8 % do 10 %. Čas sušenja je odvisen od debeline sortimentov, traja pa lahko od 5 dni do 3 tednov.

- **Faza 3:** Utrjevanje lesa

Les ponovno segrejejo na 150 °C do 190 °C, tokrat v suhih razmerah in pri atmosferskem tlaku. Trajanje te faze je prav tako odvisno od debeline sortimentov, traja pa od 14 ur do 16 ur. Aldehidi, nastali v prejšnji fazi, reagirajo z aktiviranimi molekulami lignina in tvorijo nepolarne (vodoodbojne) vezi, povezane s strukturo lesa.

- **Faza 4:** Kondicioniranje lesa

V tej fazi zagotovijo primerno vlažnost lesa, ustrezno za nadaljnjo uporabo (4 – 6) %, kar jim uspe v 2 do 4 dneh.

Les, obdelan po tem postopku, je temno rjave barve, vendar bo barvo spremenil, če bo izpostavljen vremenskim vplivom. Spremembe, ki jih prinese obdelava, so odvisne od vrste in parametrov. Tako obdelan les naj bi bil primeren za vse obdelave, pri katerih navadno uporabljamo termično nemodificiran les. Raziskave kažejo, da je ekološko najmanj oporečen, če ga primerjamo z betonom, umetnimi masami ali kemijsko zaščitnim lesom (kreozot ali CCA) (Hill, 2006).

2.1.3 Postopek *ThermoWood*

ThermoWood postopek je postopek termične modifikacije ob prisotnosti pare in je pravzaprav hidrotermični postopek. Vlaga omejuje oksidativno razgradnjo lesa in obenem odstotek zraka med postopkom, ta se giblje med 3 % in 5 %. *ThermoWood* postopek je sestavljen iz treh osnovnih faz:

- **Faza 1:** Segrevanje in sušenje lesa

Les v komori s pomočjo toplote in pare hitro segrejejo na 100 °C. Zatem temperaturo počasi dvigajo do 130 °C, pri čemer se les posuši na vlažnost blizu 0 % (ThermoWood Handook, 2003).

- **Faza 2:** Modificiranje lesa

Po koncu prve faze temperaturo v komori povišajo na 185 °C do 215 °C in jo konstantno vzdržujejo dve do tri ure, odvisno od stopnje želene modifikacije (ThermoWood Handook, 2003).

- **Faza 3:** Hlajenje in kondicioniranje lesa

V zadnji fazi ohlajanje lesa pospešijo z razprševanjem vode. Ko temperatura lesa pade na 80 °C do 90 °C, začnejo z njegovim navlaževanjem na 4 % do 7 % vlažnost in tako preprečijo nastanek razpok (ThermoWood Handook, 2003).

Glede na temperaturo modifikacije lahko *ThermoWood* produkte razdelimo v dva razreda:

- ***Thermo-S***

Ta razred predstavlja relativno blago modifikacijo. Les je svetlo rjave barve in primeren za uporabo v notranjih prostorih, kjer bi dimenzijska stabilnost predstavljala glavno korist (razred ogroženosti 1 in 2) (Hill, 2006).

- ***Thermo-D***

Ta razred predstavlja intenzivnejšo modifikacijo, je dimenzijsko bolj stabilen in temnejših odtenkov. Tak les je deloma odporen na napade insektov in okužbo z glivami ter primeren za uporabo v zunanjih prostorih (razred ogroženosti 1, 2 in 3).

Postopek je primeren tako za modifikacijo iglavcev kot listavcev, vendar je potrebno za vsako vrsto uporabiti različne pogoje. Iglavci se večinoma uporabljajo za razne obloge in vrtno pohištvo, listavci pa za plošče, pode, savne ipd. Uporabimo lahko svež ali posušen les (Hill, 2006).

2.1.4 Postopek *Retification* NOW (New Option Wood)

Retification postopek so razvili v Franciji. Pri tem postopku les najprej posušijo pri 160 °C do 180 °C na vlažnost okoli 12 %, nato temperaturo povišajo na 180 °C do 250 °C. Ta temperatura predstavlja točko steklastega prehoda za določeno vrsto. Hkrati zagotovijo tudi dušikovo atmosfero, v kateri je manj kot 2 % kisika. Les po modifikaciji ohladijo z razprševanjem vode. Kakovost modifikacije uravnavajo z najvišjo temperaturo, časom izpostavljenosti pri tej temperaturi in celotnim trajanjem postopka. Les obdelan na ta način se trži tudi pod komercialnim imenom *Retitech* (Hill, 2006).

2.1.5 Postopek *Bois perdure*

Postopek *Bois perdure*, kar v francoščini pomeni trajen les je sredi devetdesetih let prejšnjega stoletja razvila francoska družba BCI. Prvi izdelki so bili naprodaj leta 1997. Kasneje je pravico za uporabo tega postopka termične modifikacije kupilo kanadsko podjetje PCI. Upravljajo s petimi obrati, dvema v Kanadi, dvema v Franciji in enim na Danskem. Postopek je razdeljen na tri faze:

- **Faza 1:** Sušenje (odstranitev proste in vezane vode)

V tem postopku lahko kot surovino uporabimo svež les, zato je potrebno pred pričetkom odstraniti vso prosto vodo in del vezane. Priporočena končna vlažnost je 12 % (Bois Perdure).

- **Faza 2:** Termična modifikacija lesa

V tej fazi les izpostavijo visoki temperaturi od 200 °C do 240 °C in pari. Za listavce so primerne nekoliko nižje temperature (okoli 220 °C), za iglavce nekoliko višje (okoli 230 °C). Trajanje te faze je odvisno od debeline sortimentov (od 1 do 5 ur) (Bois perdure).

- **Faza 3:** Kondicioniranje

Po modifikaciji sledi še kondicioniranje. V tej fazi les ohladijo, pri 120 °C pa pričnejo še z navlaževanjem s paro ter tako zagotovijo primerno vlažnost lesa. Faza kondicioniranja traja od 15 do 45 minut (Bois perdure).

2.1.6 Postopek OHT (Oil Heat Treatment)

Temperature vrelišč naravnih olj so višje od temperatur, primernih za modifikacijo lesa. Prav ta lastnost je pripomogla k temu, da so začeli raziskovati možnost modifikacije lesa s pomočjo naravnih olj (Rapp, 2001).

Pri *Oil heat treatment* (OHT) postopku les potopijo v olje in tako preprečijo dostop kisika v les. Modifikacija v olju omogoča tudi hitrejšo segrevanje lesa, saj je prenos toplote pri kondukciji veliko boljši kot pri konvekciji. Les segrejejo v oljni kopeli na približno 220 °C, to temperaturo konstantno vzdržujejo 2 do 4 ure. Uporabiti je mogoče različne vrste olj (repično, laneno, sončnično). Olje po koncu postopka vakuumsko odstranijo iz lesa (Kariž in Šernek, 2008).

Les, modificiran po tem postopku, ima v primerjavi z drugimi postopki termične modifikacije, nekoliko višji modul elastičnosti. Boljši rezultati so se pokazali tudi pri trajnosti tako obdelanega lesa, saj se je v primerjavi z drugimi postopki termične modifikacije lesa obnesel najboljše (Hill, 2006).

2.2 REOLOGIJA

2.2.1 Splošno o reologiji

Reologija je interdisciplinarna veda o tokovnem obnašanju in deformaciji materiala. Združuje znanja številnih znanstvenih disciplin, kot so biologija, kemija, genetsko in kemijsko inženirstvo, medicina in fizika. Njeno ime izhaja iz grške besede »ρειν«, ki pomeni teči.

Osnovni koncepti, na katerih temelji veda, so:

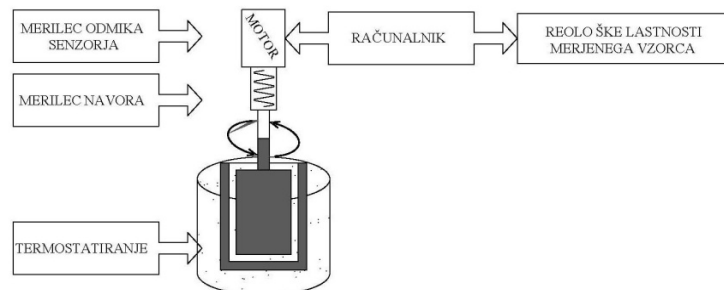
- kinematika, ki obravnava geometričen vidik deformacije in toka,
- zakoni o ohranitvi mase in energije, ki obravnavajo razmerja med silami, napetostmi in spremembami energijskih stanj ter
- konstitutivne zveze, ki povezujejo sile z deformacijo materiala (Zupančič Valant, 2007).

2.2.2 Reometer z nastavljivo strižno napetostjo

Reometri z nastavljivo strižno napetostjo omogočajo nastavitve slednje, torej je to nastavljiva količina, meri pa se strižno deformacijo ali strižno hitrost. Ti reometri predstavljajo novejšo generacijo rotacijskih reometrov, ki v splošnem omogočajo natančnejše meritve v širšem območju delovanja. Omogočajo tudi nekoliko zahtevnejše izvedbe eksperimentov.

Delovanje reometra (slika 1): Rotirajoči del senzorskega sistema poganja motor, katerega vrednost navora je predhodno nastavljena. Električni vnos moči je linearno povezan z vrednostjo navora. Odpor vzorca v senzorskem sistemu povzroča, da se rotor odmakne od začetne lege oziroma se vrti z določeno kotno hitrostjo. Na osnovi oblike senzorskega sistema se nato izračuna strižno deformacijo ali strižno hitrost. Hitrost rotorja in pozicijo deformacije meri digitalni optični kodirnik (encoder), ki omogoča beleženje zelo majhnih odmikov od začetne lege senzorja (do 10^{-6} rad). Beleži tudi zelo visoke kotne hitrosti – večje od 10^3 rad/s, kar je odvisno od izvedbe. Da se preprečijo mehanske povezave med mirujočimi in gibljivimi deli instrumenta, so vsi gibljivi deli uležajeni s pomočjo zračnega

ležaja. Posebna kombinacija mehanskega pogona in merilnega sistema odmika omogoča izvedbo številnih merilnih tehnik in postopkov (Zupančič Valant, 2007).



Slika 1: Shematski prikaz rotacijskega reometra z nastavljivo strižno napetostjo (Zupančič Valant, 2007)

Reometer (slika 2) omogoča izvedbo naslednjih merilnih tehnik:

- merjenje lezenja in obnove (relaksacije),
- stacionarni strig z nastavljivo strižno napetostjo ali nastavljivo strižno hitrostjo,
- oscilacijsko merjenje z nastavljivo strižno napetostjo ali nastavljivo strižno deformacijo.

Prednosti reometra z nastavljivo strižno napetostjo pred ostalimi reometri so:

- možnost izvajanja meritev pri zelo nizkih strižnih deformacijah pri stacionarnih in oscilatornih tokovnih pogojih,
- uporaba večjega števila merilnih tehnik in
- možnost testiranja vzorcev v neprekinjenem procesu v zelo širokem območju strižnih napetosti. Na strižno napetost vplivamo po želji, zato lahko pogoje merjenja enostavno in hitro spreminjamo. To omogoča izvedbo eksperimentov pri različnih strižnih pogojih in določanje tokovnega obnašanja tudi v območju nedestruktivnih strižnih pogojev (Zupančič Valant, 2007).



Slika 2: Reometer Ares G2

2.2.2.1 Senzorski sistemi pri rotacijskih reometrih

Senzorski sistem, ki bi omogočal uspešno merjenje reoloških lastnosti tekočin (v primernem območju delovanja striga, natančne meritve in ponovljive rezultate), izberemo glede na:

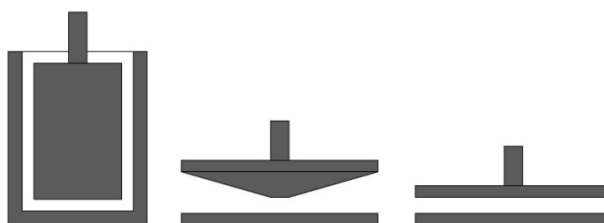
- vrsto tekočine (viskoznost, sestava, hlapnost, velikost delcev, ...),
- pogoje pri merjenju (meritve pri destruktivnih ali nedestruktivnih pogojih),
- temperaturno območje in
- dodatne zahtevane pogoje (inertna atmosfera, povišan tlak, elektromagnetno polje).

Osnovne zveze, ki opisujejo reološko obnašanje tekočin, je mogoče definirati, če meritve izvajamo v pogojih enostavnega strižnega toka. Tedaj so deformacijski in/ali tokovni pogoji enostavni in kontrolirani. Enostavni strižni tok spada med t.i. viskometrične tokove, za katere velja, da se strižna hitrost v reži senzorskega sistema linearno spreminja z razdaljo. Tok nastopi med dvema vzporednima ploščama, od katerih ena miruje, druga pa se giblje s konstantno hitrostjo.

V praksi dosežemo enostavni strižni tok na več načinov:

- v anularni reži med dvema koaksialnima valjema,
- med stožcem in ploščo ali med dvema vzporednima ploščama,
- v kapilarah z dovolj velikim razmerjem dolžine in višine (L/D).

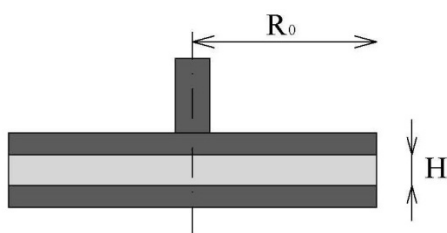
Merjenje reoloških lastnosti z rotacijskimi reometri pri pogojih enostavnega strižnega toka izvajamo v geometrijsko različnih senzorskih sistemih različnih dimenzij, ki so odvisni od lastnosti proučevane tekočine. Glede na geometrijo ločimo: sistem koaksialnih valjev, sistem stožca in plošče in sistem dveh vzporednih plošč (slika 3) (Zupančič Valant, 2007).



Slika 3: Sistemi za merjenje reoloških lastnosti z rotacijskimi reometri (sistem koaksialnih valjev, sistem stožca in plošče ter sistem dveh vzporednih plošč) (Zupančič Valant, 2007)

2.2.2.1.1 Senzorski sistem dveh vzporednih plošč

Vzorec se nahaja v reži med ploščama s polmerom (R_0) in razdaljo med njima (H), kot prikazuje slika 4. Značilnost senzorskega sistema dveh vzporednih plošč je v tem, da se strižna hitrost spreminja po polmeru plošče in s tem po celotnem vzorcu. Iz merjenega oziroma nastavljenega navora na ploščo (M_p), ki je posledica upora tekočine pri rotaciji ene od plošč, izračunamo strižno napetost na obodu plošče ob znanih dimenzijah (R_0 in H). Strižno hitrost na obodu plošče določata kotna hitrost (ω) in radij (R_0):



Slika 4: Geometrija senzorskega sistema dveh vzporednih plošč (Zupančič Valant, 2007)

Strižno napetost izračunamo iz navora na ploščo (M_p) z uporabo integralne enačbe:

$$M_p = \int_0^R 2 \cdot \pi \cdot \tau(r) \cdot r^2 dr \quad \dots(1)$$

$\tau(r)$ = strižna napetost, ki se spreminja po polmeru plošče.

V cilindričnih koordinatah opišemo laminarni tok med dvema vzporednima ploščama z enačbo:

$$v_{\theta}(r, z) = \frac{r \cdot z \cdot \omega}{H} \quad \dots(2)$$

Drugi dve komponenti hitrosti sta $v_r = v_z = 0$.

Strižna hitrost v reži med ploščama ni konstantna, temveč se spreminja s polmerom plošče:

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{r \cdot \omega}{H} \quad \dots(3)$$

S polmerom plošče se spreminja tudi strižna napetost:

$$\tau(r) = \eta \cdot \dot{\gamma}(r) = \frac{\eta \cdot r \cdot \omega}{H} \quad \dots(4)$$

Za newtonsko tekočino in za $r = R$ je strižna napetost na plošči zapisana z enačbo:

$$\tau_{R,new} = \frac{2 \cdot M_p}{\pi \cdot R_0^3} \quad \dots(5)$$

Pri senzorskem sistemu vzporednih plošč sami nastavimo velikost reže med ploščama, zato lahko preprosto določamo različna območja strižnih hitrosti oziroma strižne deformacije. Uporablja se za merjenje visoko viskoznih tekočin in poltrdnih snovi. Možno je preučevati tudi reološke lastnosti koncentriranih suspenzij, ki vsebujejo večje delce, katerih s sistemom stožca in plošče ali sistemom koaksialnih valjev ne bi mogli preučevati (Zupančič Valant, 2007).

Za določitev strižnih deformacij je torej treba poznati geometrijske karakteristike in dimenzije senzorskega sistema, ki ga uporabimo za meritve. Kadar geometrija senzorskega sistema zagotavlja enostavni strižni tok in ko so reže v senzorskih sistemih dovolj majhne,

da lahko uporabimo enostavno zvezo med strižno napetostjo in strižno hitrostjo, velja, da je strižna napetost direktno proporcionalna navoru M (Nm), strižna hitrost kotni hitrosti rotirajočega senzorja ω (rad/s), strižna deformacija pa odmiku senzorja iz začetne lege φ (rad):

$$\tau = A \cdot M \quad \dots(6)$$

$$\dot{\gamma} = B \cdot \omega \quad \dots(7)$$

$$\gamma = C \cdot \varphi \quad \dots(8)$$

pri čemer so A , B in C konstante, v katerih so zajeti vsi geometrijski parametri senzorskega sistema. Vsakemu senzorskemu sistemu geometrijske konstante določi proizvajalec. Za obravnavani sistem je izračun vrednosti strižnih napetosti, strižnih hitrosti in strižnih deformacij, glede na geometrijske parametre, naslednji:

strižna napetost (Pa)

$$\tau_R = \frac{2 \cdot M_p}{\pi \cdot R_0^3} \quad \dots(9)$$

strižna hitrost (s^{-1})

$$\dot{\gamma}_{R_0} = \frac{R_0 \cdot \omega}{H} \quad \dots(10)$$

strižna deformacija (/)

$$\gamma_{R_0} = \frac{R_0 \cdot \varphi}{H} \quad \dots(11)$$

(Zupančič Valant, 2007)

2.2.3 Merjenje viskoelastičnih lastnosti

Merjenje mehanskih lastnosti viskoelastičnih snovi je odvisno od namena rezultatov, ki jih želimo pridobiti in opreme, ki nam je na voljo. Poznamo različne tipe reometrov in številne merilne tehnike ter postopke. Za določitev viskoelastičnih lastnosti je pomembno, da meritve izvajamo ob pogojih majhnih strižnih deformacij, saj le na ta način lahko zagotovimo, da se bo snov na strižno silo odzvala v območju linearnega viskoelastičnega

odziva, s tem pa bodo reološke količine relativno enostavno merljive. Namen meritev je določiti delež viskoznega in elastičnega doprinosa k viskoelastičnemu odzivu tekočine ali poltrdne snovi. Meritve torej izvajamo pri t.i. nedestruktivnih strižnih pogojih.

- nedestruktivni strižni pogoji – območje linearnega viskoelastičnega odziva

Meritve v teh pogojih izvajamo z uporabo dveh merilnih tehnik:

- dinamični testi – oscilatorni testi
- statični testi – testi lezenja in obnove (relaksacije)

Pri destruktivnih strižnih pogojih se viskoelastična tekočina odziva viskozno in elastično. Nazoren primer je pojav razlik v normalnih napetostih, ki silijo tekočino, da se izrine iz senzorskega sistema, ali pa nabrekanje viskoelastične tekočine pri iztoku iz kapilare. Obstajajo moderni reometri, ki omogočajo meritve viskoelastičnih lastnosti tekočin in poltrdnih materialov tudi pri destruktivnih strižnih pogojih. Izvedba meritev je zahtevna, analiza eksperimentalnih podatkov pa presega območje osnovnih znanj, zato se omejimo na določanje viskoelastičnih lastnosti pri pogojih linearnega viskoelastičnega odziva.

- destruktivni strižni pogoji – območje nelinearnega viskoelastičnega odziva

Meritve pri teh pogojih izvajamo z uporabo naslednjih merilnih tehnik:

- določanje normalnih napetosti – *weissenbergov* efekt
- deformacijsko nabrekanje pri iztoku iz kapilare – *die swell* efekt

Meritve razlik normalnih napetosti so relativno zahtevne, potrebujejo veliko priprave in zahtevajo uporabo ustrezne instrumentalne opreme (Zupančič Valant, 2007).

2.2.4 Vpliv reoloških lastnosti lepila na nastanek lepilnega spoja

Gibanje lepila in deformacije zaradi delovanja sil je odvisno od njegovih reoloških lastnosti. Te lastnosti se med utrjevanjem lepila spreminjajo (Šega, 2003). Obnašanje lepil je odvisno od:

- tekočinskih lastnosti lepila,
- načina utrjevanja,
- hitrosti utrjevanja,

- stopnje utrjenosti in
- integritete utrjenosti.

Prve tri vplivajo na oblikovanje lepilnega spoja in so povezane z mobilnostjo lepila, zadnji dve pa vplivata na lastnosti utrjenega spoja (Šega, 2003).

2.2.4.1 Lastnosti lepila

Od lastnosti lepil sta pomembni predvsem viskoznost ter sposobnost omakanja površine. Viskoznost vpliva na tok in penetracijo glede na to, kako se lepilo prilagodi površini, kakšno bližino doseže in kakšen je odziv na pritisk pri lepljenju. Adhezija med lepilom in lesom (prehod in omočitev) je pogojena s kemijsko zgradbo lepila, od katere je odvisen tudi pH lepila. Velja omeniti, da je vpliv pH-ja lahko močnejši od vpliva vseh reoloških lastnosti, saj vpliva na način utrjevanja (Šega, 2003).

Tekoče stanje lepil je mogoče zagotoviti na več načinov. Nekatera lepila so trdna, tekoča pa postanejo, če jih izpostavimo povišani temperaturi – primer so talilna lepila. Lepila lahko pripravimo tudi kot raztopine, emulzije ali disperzije. Nekateri polimeri so tekoči, ne da bi jih raztapljali ali redčili. To so lepila s 100 % deležem suhe snovi. Predstavljajo posebno skupino lepil z zelo dobrimi adhezijskimi in kohezijskimi lastnostmi, poleg tega pa se le neznatno krčijo. Zato so primerna takrat, ko ne moremo zagotoviti tankih spojev. Glede na to, kako sprememba hitrosti pretakanja vpliva na viskoznost, tekočine razdelimo v tri skupine: newtonske, dilatantne in tiksotropne tekočine. Za newtonske tekočine je značilno, da imajo enako viskoznost tako pri majhnih kot pri velikih hitrostih. Pri dilatantnih tekočinah se viskoznost z naraščanjem hitrosti povečuje, pri tiksotropnih tekočinah pa zmanjšuje (Šega, 2003).

Viskoznost je pokazatelj stopnje polimerizacije pri proizvodnji lepila, stabilnosti lepilne mešanice ter vpliva topil, polnil in drugih dodatkov. Z merjenjem viskoznosti spremljamo fizikalno in kemično stanje lepila od njegovega nastanka do začetka utrjevanja lepila.

Viskoznost lepil se v lepilnem spoju zelo hitro spreminja. Ta sprememba lahko povzroči, da lepilo ne more opraviti svoje funkcije v določeni fazi nastanka lepilnega spoja. Uspešnost lepljenja lahko ugotovimo šele naknadno z analizo lastnosti utrjenega spoja. Podatek o viskoznosti je groba ocena, saj predpostavljamo, da je lepilo homogena

tekočina, dejansko pa je zapletena mešanica. Sklepamo lahko, da ima vsaka sestavina svojo neodvisno mobilnost. Mobilna topila lahko tečejo, pa tudi difundirajo in izhlapevajo. Nekatere sestavine, zlasti tiste v raztopinah, se ob stiku z lesom obnašajo popolnoma neodvisno. Mobilnost delcev je najmanjša v suspenzijah in emulzijah ter je močno odvisna od njihove velikosti in konfiguracije. Različnost obnašanja sestavin lepila ostaja ena glavnih neznank v procesu nastanka lepilnega spoja pri lepljenju lesa (Šega, 2003).

Trdnost lepilnega spoja je v največji meri odvisna od adhezijskih sil med molekulami lepila in lesa. Adhezija je definirana kot privlak med dvema različnima materialoma, kohezija pa kot privlak znotraj istega materiala. Za lepila je značilna tako adhezija kot kohezija. Privlačne sile so lahko različnega tipa, vse pa izvirajo iz atomske zgradbe molekul. Kemijske vezi med lepilom in lesom so lahko primarne (ionske in kovalentne) ali sekundarne (molekulske) - t.i. *van der Waalsove* sile (dipolne, induksijske, Londonove disperzijske in vodikove vezi). Vezi nastanejo kot posledica prostorske razporeditve elektronov in atomskih jeder. Razlikujejo se po moči in razdalji. Od vseh naštetih vezi je le kovalentna vez kemijska; najmočnejša, najtrajnejša, a tudi najredkejša pri lepljenju lesa. Ostale vezi so po svoji naravi fizikalne vezi in le privlačijo. Za razliko od kovalentnih so te veliko šibkejše, a je njihovo število dovolj veliko, zato za lepljenje lesa povsem zadoščajo (Šega, 2003).

Za adhezijske in kohezijske sile je značilno, da delujejo na zelo majhnih razdaljah (velikost nanometra). Takšne so razdalje med molekulami in atomi v trdnih snoveh in tekočinah. Med formiranjem lepilnega spoja moramo torej zagotoviti zadostno bližino molekul lepila in lesa.

Atomi na površini se vedejo drugače kot atomi znotraj materiala. Atomi v notranjosti so popolnoma obdani s sosednjimi atomi, zato je njihov privlak enak v vseh smereh, na atome na površini pa delujejo privlačne sile, ki so usmerjene v notranjost materiala. Te sile predstavljajo t.i. prosto energijo površine, ki je pri nastanku lepilnega spoja ključnega pomena.

Adhezijske vezi nastanejo le, če je privlačnost molekul trdne snovi do molekul lepila večja od privlačnosti molekul lepila med sabo. V nasprotnem primeru se molekule lepila raje povežejo med sabo. Idealno bi bilo, če bi se lepilo lahko razlilo po površini, tako da bi na

površini nastal zelo tanek film. Nasprotje idealnega pa bi predstavljal primer, ko lepilo ostane na površini v obliki med sabo čim bolj izoliranih drobnih kapljic. Večina lepil je po svojem obnašanju nekje vmes med obema ekstremnima situacijama, običajno bliže prvemu, idealiziranemu stanju (Šega, 2003).

Prosta energija površine lesa je pomembna tudi za dovolj velik vlek lepila na porozni površini in vanjo, vendar ta ob preveliki energiji najprej vpije topila, kar se pogosto dogaja. S tem močno vpliva na dovoljen vmesni čas, kot tudi na vse faze utrjevanja lepila. Količina lepila, ki ga les lahko potegne nase oziroma vase in čas, ki je zato potreben, sta odvisna tudi od viskoznosti lepila. Bolj viskozna lepila les težje vsrka oziroma potrebuje za to daljši čas. Lepila so običajno formulirana tako, da so bolj viskozna, saj jih tako lažje obdržimo v lepilnem sloju. Naloga tlaka pri lepljenju je, da izniči vpliv visoke viskoznosti lepila oziroma da pomaga lepilu priti v stik z lesom. Vpliv pritiska je še toliko pomembnejši, ker se viskoznost z vmesnim časom povečuje. Zaželen pojav pa nastane zaradi vode, ki je prisotna v številnih lepilih, saj zaradi njene prisotnosti les nabreka, torej se struktura lesa odpira in lepilo lažje penetrira v les. Voda in ostala topila pa imajo še eno pomembno vlogo; s površine lesa odstranjujejo oziroma raztapljajo nečistoče, ki bi se lahko vrinile med lepilo in les. Nekatera lepila so pri tem učinkovitejša in lahko tvorijo spoje z boljšimi lastnostmi. Na splošno velja, da alkalna lepila bolj odprejo strukturo lesa in so uspešnejša pri odstranjevanju nečistoč kot kislila lepila. Podobno je tudi z lepili, ki vsebujejo topila.

Običajno imajo lepila značilno vrednost pH. Ta pogojuje tako mehanizem nastanka lepil kot tudi njegove tekočinske lastnosti, topnost, način utrjevanja in v določeni meri tudi lastnosti utrjenega lepila. Z uravnavanjem pH-ja lepila lahko vplivamo na hitrost poteka in stopnjo reakcije pa tudi na konfiguracijo molekul. Pomemben je pravi pH tako med skladiščenjem kot tudi utrjevanjem. Katalizatorje uporabljamo, da spremenimo pH in s tem povzročimo nadaljevanje v tovarni zaustavljene reakcije. pH tankega lepilnega filma se lahko zaradi prevelike pufrske sposobnosti lesa spremeni tudi po samem nanosu. Zato je včasih potreben dodatek pufrov, ki ščitijo in vzdržujejo pravi pH lepila. Z istim namenom dodajajo pufre pred skladiščenjem, saj tako uravnavajo pH med skladiščenjem. Lepila, ki utrjujejo v alkalnem območju, niso najbolj primerna za lepljenje kisljih lesov, kakršna sta hrast in oreh (Šega, 2003).

pH ima pomemben vpliv na spoj tudi takrat, ko je ta že oblikovan, še posebno v ekstremnih pogojih. Pri visokem pH se poveča higroskopičnost, ravno zato je pri uporabi zelo bazičnih lepil pri izdelkih iz dezintegriranega lesa težko doseči postavljene zahteve. Pri zelo kislih pogojih pa lahko pride do razkroja lesa, ki je v stiku z lepilom, in posledično do porušitve spoja. Poseben problem predstavljajo hladno utrjujoča sečninska lepila, saj zelo nizek pH dodatno pospeši hidrolizo. Taka lepila včasih dejansko razgradijo sama sebe (Šega, 2003).

2.2.4.2 Načini utrjevanja lepil

Obstajajo štiri osnovni mehanizmi utrjevanja lepil. Trdnost spoja ni odvisna samo od načina utrjevanja, čeprav obstaja med njima močna povezava. Utrjevanje namreč vpliva na mobilnost lepila, ta pa na oblikovanje lepilnega spoja.

Prvi osnovni mehanizem utrjevanja poteka z oddajanjem toplote oziroma ohlajanjem. Tako utrjujejo talilna lepila, saj ne vsebujejo topil. Njihova viskoznost je odvisna od temperature. Pri višji temperaturi lepila lažje tečejo. Med oblikovanjem lepilnega spoja moramo vzdrževati ustrezno temperaturo, saj le na ta način ohranjamo lepilo mobilno. Prehitro zmanjšanje temperature lahko prepreči omočitev, včasih tudi penetracijo. Samo trdnost spoja pa zagotavlja predvsem mehansko sidranje lepila (Šega, 2003).

Drugi mehanizem je utrjevanje z oddajanjem topil oziroma tekoče faze. Lepila, ki utrjujejo po tem principu, so raztopine ali disperzije molekul oziroma delcev lepila v topilu. Topilo lahko izhaja iz lepila z izhlapevanjem, difuzijo in penetracijo v podlago. Izhajanje lahko pospešimo s segrevanjem, mobilnost lepila pa je popolnoma odvisna od topila. Proces nastanka lepilnega spoja lahko vodimo z uravnavanjem izhajanja topila. Pri lepljenju neporoznih materialov moramo večino topila odstraniti, preden sestavimo lepljenje. V takih primerih nanesemo lepilo na obe površini. Prenos, penetracija in omočitev potekajo ob pomoči topila. Tok lepila in povezavo lepila z lesom pa zagotovimo z zadostnim tlakom (Šega, 2003).

Tretji je mehanizem utrjevanja s kemično reakcijo. Ta lepila so običajno vodne raztopine in disperzije sintetičnih smol. Lepila utrdijo zaradi polimerizacije in zamreževanja. Polimerizirajo molekule, ki so razmeroma majhne, topne, tekoče in mobilne. Lepilo utrdi tako, da se te molekule povežejo med seboj. Makromolekule, iz katerih je sestavljeno lepilo, so ob utrditvi med sabo kemično povezane in netopne. Molekule lepil, ki utrjujejo z

zamreževanjem, so velike že na začetku in rastejo tako, da se med seboj povežejo s kemičnimi vezmi. Kemično reakcijo sprožimo z dodajanjem katalizatorjev, lahko pa tudi s segrevanjem. V fazi oblikovanja lepilnega spoja potekata v lepilnem spoju hkrati dva neodvisna procesa. Prvi predstavlja izhajanje topila, drugi rast molekul, oba pa zmanjšujeta mobilnost lepila. V končni fazi moramo med potekom reakcije odstraniti vse tekoče komponente. Prehiter odvoz tekočin bi namreč lahko preprečil pravilno orientiranost molekul in s tem primerno kohezijo. Kadar je lepilo vroče, se moramo zavedati, da ima takšno bistveno višjo mobilnost. Vpliv temperature na različne komponente lepila pa ni nujno enak. Navadno je mobilnost polnil veliko manjša kot mobilnost smole in topil (Šega, 2003).

Za zadnji, četrti način utrjevanja je značilno, da je kombiniran, saj hkrati potekata dva od prej opisanih mehanizmov. Nekatera lepila utrjujejo tako, da se ohlajajo in hkrati oddajajo topilo. Mobilnost le-teh zelo hitro pada, kar lahko negativno vpliva na oblikovanje spoja. Nekatera lepila utrjujejo s kombinacijo oddajanja topila in kemične reakcije. Takšno utrjevanje je manj občutljivo in običajno poteka tako, da se najprej oblikuje spoj, kar je možno samo, dokler je v lepilu dovolj topila, potem pa potече še kemijska reakcija, ki daje spoju končno trdnost. Kombinacija utrjevanja z ohlajanjem in kemično reakcijo je, ker sta mehanizma težko združljiva, manj običajna. Zagotavlja pa spoje, ki imajo boljšo trajnost kot talilna lepila pri enako hitrem utrjevanju (Šega, 2003).

2.2.4.3 Hitrost utrjevanja

Hitrost utrjevanja pomembno vpliva na gibanje lepila. Večina problemov pri lepljenju izvira iz prevelike hitrosti utrjevanja in tako lepilo preprosto nima dovolj časa, da bi v celoti opravilo svojo nalogo. Lepila utrjujejo različno hitro, od nekaj sekund pa vse do nekaj mesecev. Hitrost utrjevanja je zlasti odvisna od kemične zgradbe lepil; je torej njihova vgrajena lastnost. Spremenimo jo lahko med samo uporabo lepila. Odvisna je od:

- dodatkov, ki jih dodajamo lepilu, kot so npr. katalizatorji in topila,
- stanja lesa, njegove temperature, vlažnosti, hrapavosti in aktivnosti površine,
- vrste lesa, njegove starosti in debeline,
- starosti lepila in lepilne mešanice,

- nanosa lepila ter
- temperature lepilnega sloja in hitrosti naraščanja temperature (Šega, 2003).

Odvisnost vpliva naštetih dejavnikov na hitrost utrjevanja pa določa tudi način utrjevanja. Na hitrost utrjevanja lepila, ki poteka z oddajanjem topila, vplivata stanje in količina lesa, ki je v stiku z lepilnim slojem. Pomembni sta predvsem hitrost in kapaciteta sorpcije. Kadar lepimo tanke sloje lesa, se kapaciteta sorpcije močno zmanjša, hitrost pa ne bistveno. Vlaga lesa vpliva tako na zmanjšanje kapacitete kot tudi na hitrost sorpcije. Prisotnost kasnega lesa, črnjave in gostejšega lesa vpliva na hitrost sorpcije, na samo kapaciteto pa ne. Če les ni sposoben absorbirati vsega topila, utrjevanje ne poteče do konca. Hitrost kemičnega utrjevanja je odvisna od katalizatorjev in temperature. S katalizatorji lahko reakcijo pospešimo ali upočasnimo, toplota pa reakcijo vedno pospeši. Vendar pa ima temperatura dvojni vpliv. Po eni strani vpliva na zmanjšanje mobilnosti, kar pospeši reakcijo, po drugi strani pa je lepilo pri višji temperaturi manj viskozno in zato bolj mobilno. Vpliva se včasih dopolnjujeta, včasih pa izključujeta.

Navadno sta pri lepilih, ki prehitro utrjujejo, prisotni nezadostna penetracija in omočitev. Pri lepilih, ki utrjujejo prepočasi, pa pride do velike nevarnosti prebojev (Šega, 2003).

2.2.4.4 Stopnja utrjenosti lepil

Podobno kot hitrost utrjevanja je tudi stopnja utrjenosti oziroma trdota lepila odvisna predvsem od njegove kemične zgradbe. Stopnja utrjenosti lepila je rezultat delovanja vseh dejavnikov, ki vplivajo na oblikovanje lepilnega spoja. Nekatera lepila, npr. mastiki in lepila na osnovi kavčuka, nikoli ne utrdijo popolnoma, zato so ves čas deformabilna. Nasprotje tem predstavljajo lepila, ki so po utrditvi trda kot steklo. Med obema ekstremoma pa imamo zelo širok spekter trdot (Šega, 2003).

Trdnost lepilnega spoja, s katerim sta povezana dva kosa lesa, ni odvisna od trdote lepila. Na splošno velja prepričanje, da imajo trša lepila tudi višje trdnosti, vendar to ne drži vedno.

Pri lepilnih spojih, kjer je lepilo manj deformabilno od lesa, prihaja zaradi obremenitev do koncentracij napetosti na površini lepilnega spoja. Zaradi tega je lahko trdnost spoja nižja od trdnosti lesa. Napetosti se preko lepil, ki so bolj deformabilna kot les, enakomerneje

porazdelijo po površini spoja (torej ne prihaja do koncentracij napetosti), zato je tak spoj trdnější. Žal pa to velja le za kratkotrajne obremenitve. Trdnost teh spojev je pri dolgotrajnih obremenitvah znatno nižja. Nekatera trda lepila razvijejo maksimalno trdnost, preden dokončno utrdijo, nato pa se jim trdnost zmanjšuje. Les je namreč viskoelastičen material značilnimi reološkimi lastnostmi. Spoj lahko doseže maksimalno trdnost le v primeru, ko so reološke lastnosti lesa in lepila enake (Šega, 2003).

2.2.4.5 Integriteta utrjenosti

Ena najpomembnejših lastnosti lepil, na podlagi katere jih razvrščamo, je njihova trajnost oziroma sposobnost ohranjanja trdnosti spoja. Tudi trajnost je prvenstveno pogojena s kemično zgradbo lepil. Odvisna pa je seveda tudi od pogojev, pri katerih je lepilni spoj nastal. Tudi najbolj trajno lepilo ne more zagotoviti trajnosti lepilnega spoja, če je ta slabo narejen. Vsi dejavniki, ki vplivajo na oblikovanje kateregakoli člena v spoju, vplivajo tudi na lastnosti utrjenega lepila oziroma na trajnost spoja (Šega, 2003).

2.3 pH VREDNOST LESA

2.3.1 Splošno o vrednosti pH

Vrednost pH je merilo za koncentracijo oksonijevih ionov in s tem posledično za njeno kislost ali bazičnost. Pojem pH je uvedel danski kemik Søren Peder Lauritz Sørensen, sama kratica pH pa izvira iz latinske besedne zveze *pondus hydrogenii* (potencial vodika).

Vrednost pH je definirana kot:

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+] \quad \dots(11)$$

pri čemer $[H_3O^+]$ predstavlja molarno koncentracijo oksonijevih ionov.

Produkt koncentracije oksonijevih in hidroksidnih ionov v vodi in razredčenih vodnih raztopinah je pri določeni temperaturi konstanten. Koncentraciji oksonijevih in hidroksidnih ionov sta v vodi in razredčenih vodnih raztopinah v medsebojni odvisnosti. Kislost oziroma bazičnost lahko torej podamo s koncentracijo oksonijevih ionov (nosilec kislih lastnosti v vodnih raztopinah je oksonijev ion H_3O^+) (Šegedin, 1996). pH se izraža

kot brezrazsežno število med 0 in 14, pri čemer 0 predstavlja največjo kislost, 14 pa največjo bazičnost raztopine.

2.3.2 pH vrednost lesa

Kislost in alkalnost ali z drugimi besedami pH vrednost lesa je pomemben dejavnik, ki vpliva na predelavo in uporabo lesa. Večina lesov izkazuje kisel značaj (preglednica 1), kar predstavlja problem pri predelavi in uporabi lesa, pa tudi v uporabi lesa z drugimi materiali (Tišler in Malnarič, 2002).

Povprečna pH vrednost lesa se giblje med vrednostima 3 do 5,5. Lesovi dreves z zmerne temperature območja izkazujejo vrednost pH od 3,3 do 6,4, kar je srednje kislo do kislo območje. Les tropskega pasu je manj kisel ali malce bolj alkalen (pH od 3,7 do 8,4) (Fengel in Wegener, 1989; Torelli in Čufar, 1995).

Vrednost pH je odvisna od več dejavnikov, najpomembnejša sta geografska lokacija in pH vrednost rastišča. Pomembna je tudi vitalnost drevesa; ob poškodbi se pH lesa zniža. Takšen primer je rdeče srce pri bukvi. Razlike pa se pojavijo tudi znotraj drevesa samega, npr. med beljavo in jedrovino.

Preglednica 1: Preglednica vrednosti pH za nekatere lesne vrste (Tišler in Malnarič, 2002)

Drevesna vrsta	vrednost pH	Drevesna vrsta	vrednost pH
<i>Larix decidua</i>	4,3	<i>Fagus sylvatica</i>	5,4
<i>Picea abies</i>	5,3	<i>Fraxinus excelsior</i>	5,8
<i>Pinus sylvestris</i>	5,1	<i>Juglans nigra</i>	3,5
<i>Pinus strobus</i>	4,9	<i>Populus sp.</i>	5,8
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	3,3	<i>Quercus petraea</i>	3,9
<i>Thuja occidentalis</i>	3,5	<i>Quercus rubra</i>	4,2
<i>Tsuga canadensis</i>	5,5	<i>Tilia sp.</i>	5,2
<i>Acer rubrum</i>	3,8	<i>Ulmus sp.</i>	6,4
<i>Acer saccharum</i>	5,1	<i>Dalbergia melanoxylon</i>	8,0
<i>Carpinus betulus</i>	5,2	<i>Shorea sp.</i>	4,7
<i>Fagus grandifolia</i>	5,5	<i>Tectona grandis</i>	5,1

2.3.2.1 Metode za merjenje pH vrednosti lesa

pH lesa lahko izmerimo s pomočjo več metod, vendar se postavlja vprašanje, ali so metode med seboj primerljive.

Vrednost pH navadno izmerimo tako, da lesni prah namočimo v 5 do 10-kratni količini destilirane vode ter nato mešanico zavremo in ohladimo, ali pa mešanico brez vretja le pustimo določen čas, da se pH ustali. Na končno vrednost pH vpliva več dejavnikov; od razlik med lesnimi vrstami, različnimi koncentracijami lesa in destilirane vode do razlik med vrednostmi pH same destilirane vode. Prav zato je pri interpretaciji podatkov potrebno vedno navesti metodo merjenja ter omeniti tudi pH vrednost destilirane vode (Stamm, 1961).

Metode za merjenje pH vrednosti lesa so naslednje:

- ekstrakcijska metoda,
- metoda ugotavljanja vrednosti pH s pomočjo kislin in baz,
- grafična metoda in
- kontaktna metoda.

Ekstrakcijska metoda je najpogostejše uporabljena metoda. Zaslediti je mogoče več opisov in načinov merjenja pH lesa s to metodo. Bistvo metode je, da se žaganje ali lesna moka namaka v destilirani vodi ali kakšnem drugem topilu. Nekateri avtorji mešanico zavrejo in ohladijo, nekateri pa les namakajo pri sobni temperaturi. Različna so tudi razmerja lesa in vode (topila), ta se gibljejo med 1 : 3 in 1 : 20 (Tišler in Malnarič, 2002).

Metoda ugotavljanja vrednosti pH s pomočjo kislin in baz temelji na tem, da sistem les-voda pravo pH vrednost pokaže le ob veliki puferski kapaciteti lesa. Pri tej metodi uporabimo enake vzorce kot pri ekstrakcijski metodi, vendar jih ne namakamo v destilirani vodi, temveč v raztopinah baz in kislin znanih vrednosti pH. Za pravo vrednost šteje tista vrednost raztopine, ki se ji vrednost pH ob dodatku lesa ne bo spremenila. Težava nastane kadar je puferska aktivnost lesa nizka, saj metoda ne zagotavlja zadovoljivih rezultatov (Tišler in Malnarič, 2002).

Z grafično metodo primerjamo dejansko vrednost pH originalnih raztopin baz in kislin ter vrednost, ki jo vzpostavijo te raztopine po namakanju z lesom. V določenih intervalih merimo vrednosti pH in jih vnašamo v graf. Abscisa predstavlja vrednosti raztopin pred namakanjem z lesom, ordinata pa vrednosti po namakanju. Presečišče krivulj, ki smo jih dobili s povezovanjem izmerjenih vrednosti med namakanjem lesa v kisline ali baze, in črto, ki razpolavlja graf (ta predstavlja vrednost pH uporabljene baze), predstavlja dejansko pH vrednost lesa. Vrednost pH nato odčitamo iz grafikona (Tišler in Malnarič, 2002).

Najenostavnejša metoda je kontaktna metoda, saj s pomočjo elektrode, ki jo prislonimo ob material, ki mu želimo izmeriti vrednost pH, to enostavno storimo. Elektrode naj bi zadovoljivo delovale pri vlažnem lesu, nad točko nasičenja celičnih sten, pri vlažnosti lesa 40 % ali višji (Tišler in Malnarič, 2002).

2.3.2.2 Vzroki za kisel značaj lesa

Vzroki za kisel značaj lesa so proste kisline ali pa kislinske skupine, ki se zlahka odcepijo. V lesu najdemo kisline, kot so npr. metanojska kislina, etanojska kislina, oksalna kislina in galna kislina. Najdemo jih v prosti ali vezani obliki. Te spojine so del nestrukturiranih elementov lesa, ki jih imenujemo ekstraktivi. Pri visoki vlažnosti in temperaturi pride v lesu do hidrolize, katere produkt je očetna kislina. Količina sproščene kisline je odvisna od kemijske sestave lesa, ki jo določa lesna vrsta. Med listavci in iglavci je količina kisline različna, pri listavcih je nekoliko višja, od 3 % do 5 % na maso lesa, pri iglavcih od 1 % do 2 %. Kisel značaj pa je odvisen tudi od časa, ki je pretekel od poseka (Tišler in Malnarič, 2002).

Na vrednost pH vpliva več dejavnikov, v največji meri sta to temperatura in relativna zračna vlažnost, znani pa so tudi razni vplivi organizmov (npr. glive, bakterije).

Različni avtorji navajajo, da les pod vplivom povišane temperature in relativne zračne vlažnosti prične sproščati različne kisline. To sproščanje je posledica procesa počasne hidrolize, ki se sproži v vlažni in topli klimi. Pri hidrolizi se acetilne skupine odcepijo od celuloze in tvorijo kislino. Največji problem predstavljajo zaprti in vlažni prostori. V takih pogojih naj bi les pod vplivom temperature in visoke vlažnosti začel delovati korozivno, tudi če prej ni izkazoval korozivnega vpliva (Tišler in Malnarič, 2002).

Temperatura je pomemben dejavnik tudi pri sušenju lesa. Znano je, da naj bi lesovi, ki jih sušimo pri enakih relativnih zračnih vlažnostih, nižjo vrednost pH dosegali pri višjih temperaturah sušenja, višjo pH pa pri nižjih, kar je verjetno posledica večjega izločanja očetne kisline pri višjih temperaturah (Torkar, 1999).

2.3.2.3 Težave lepljenja, povezane s pH lesa

pH vrednost lesa pomembno vpliva na njegovo kvaliteto, predelavo in uporabo. Glavne težave nastopijo, ko pride les v stik z drugimi materiali, kot so na primer kovine, lepila, premazna in zaščitna sredstva.

Znano je, da les z nizko vrednostjo pH povzroča korozijo kovin, kar predstavlja veliko težavo pri obdelavi in predelavi lesa, saj pospešuje obrabo strojev in rezil. Korozijo povzroča vlaga ob kisiku. Pri visokih relativnih vlažnostih zraka je zelo pospešena korozija kovin, predvsem tistih, ki vsebujejo železo. Kisline in nekatere soli pa ob visokih vlažnostih in temperaturah korozijo še pospešijo in povečajo (Tišler in Malnarič, 2002).

Potrebna je tudi previdnost pri uporabi lesa za embalažo izdelkov iz kovine, saj vlažen les sprošča vlago v okolje ter tako povečuje relativno zračno vlažnost.

Sproščanje očetne kisline je rezultat normalnih kemijskih procesov v lesu. Težavo bi uspešno odpravili z nekakšnim absorbiranjem očetne kisline oziroma z zaščito kovinskih delov. Večino lesov pa lahko pri vlažnosti, nižji od 18 % povsem varno uporabljamo v kombinaciji s kovino, če nam seveda uspe zagotoviti takšne pogoje. Korozijo rezil lahko preprečimo tudi z dodajanjem kroma v zlitine rezilnih jekel ter z antikorozivnimi prevlekami (Tišler in Malnarič, 2002).

pH lesa ima tudi velik vpliv na lepljenje. Problem najbolj občutijo pri izdelavi ivernih, vlaknenih in vezanih plošč ter v papirni industriji. Težava se pojavlja predvsem pri smolah, ki so občutljive na pH. Nizek pH deluje kot katalizator in pospešuje zamreženje, vpliva na stopnjo polimerizacije in čas utrjevanja pri urea- in fenol-formaldehidnih smolah, medtem ko višji pH zavira utrjevanje in ga lahko tudi popolnoma zaustavi.

Kislost oziroma bazičnost lesa pa vpliva tudi na fiksacijo zaščitnih sredstev. Je pomemben dejavnik pri zagotavljanju kvalitetne površinske obdelave. Odstopanja od optimalnega pH za trdilec lahko pripeljejo do zakasnitve ali motenja utrjevanja.

Tudi barvne spremembe oziroma diskoloracije lesa so lahko posledice neustrezne vrednosti pH. Znana je nezdružljivost hrastovega lesa in kovin, ki vsebujejo železo. Vzrok za to je železo-taninska reakcija v kislem območju. Pri tem nastanejo barvne spremembe na lesu in korozija na kovini (Tišler in Malnarič, 2002).

2.4 LEPLJENJE TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA

2.4.1 Lastnosti termično modificiranega lesa, ki vplivajo na njegovo lepljenje

2.4.1.1 Kristaliničnost

V začetnih fazah termične modifikacije lesa zaznamo povečanje stopnje kristaliničnosti, toda pri daljši izpostavljenosti visokim temperaturam prihaja poleg razkroja občutljivejšega amorfnega dela tudi do razkroja kristaliničnega dela celuloze in s tem do znižanja stopnje kristaliničnosti.

Spremembe v kristaliničnosti pri nižjih temperaturah oziroma v prvih fazah modifikacije razlagamo z reorientacijo amorfnih substanc, saj je opazen le rahel padec mase. Pri višjih temperaturah oziroma daljši izpostavljenosti, kjer je padec mase večji, pa povečanje kristaliničnosti pripisujemo degradaciji amorfnih področij v lesu.

V raziskavah je bilo odkrito tudi, da dovod pare med modifikacijo povzroči povečanje kristaliničnosti, medtem ko se modifikacija v suhi klimi odraža kot znižanje kristaliničnosti (Dwianto in sod., 1996). Posledica cepitve dolgih molekul celuloze je tudi zmanjšanje elastičnosti in povečanje krhkosti lesa (Kariž in Šernek, 2008).

2.4.1.2 Barva in morfologija površine

Sprememba barve med postopkom modificiranja je močno povezana s temperaturo in trajanjem modifikacije. Znano je, da je obarvanje večje, če je med postopkom prisoten kisik v primerjavi s postopkom, opravljenim v dušikovi atmosferi.

Odkrita je bila tudi povezava med obarvanostjo termično modificiranega lesa ter stopnjo kristaliničnosti, stopnjo polimerizacije in prisotnostjo OH-radikalov.

Zaznana je tudi boljša obstojnost barve v primerjavi z nemodificiranim lesom pri umetnem staranju, vendar pa površina ne bo nič manj zbledela, če jo izpostavimo zunanjim vremenskim vplivom.

2.4.1.3 Ravnovesna vlažnost

Termična modifikacija lesa povzroči precejšnje znižanje ravnovesne vlažnosti. Prav ravnovesna vlažnost pa vpliva na hitrost absorpcije vode iz lepila in tako na hitrost utrjevanja. Absorpcija vode pri smreki pada z višanjem temperature modifikacije lesa (Kortelainen in sod., 2006), zaradi česar je utrjevanje počasnejše, spoji pa slabši. Kot rešitev se ponuja uporaba lepil z manjšim deležem vode.

Težave nastopijo tudi pri lepljenju termično modificiranega lesa z enokomponentnimi poliuretanskimi lepili, ki za reakcijo utrjevanja potrebujejo vodo. Trdnost takih spojev lahko izboljšamo z navlaževanjem površine pred lepljenjem (Kariž in Šernek, 2008).

Manjša higroskopnost modificiranega lesa prispeva tudi k manjšemu krčenju in nabrekanju lesa ob spremembah vlažnosti okolice, pri čemer je manjša tudi obremenjenost lepilnih spojev z napetostmi, ki nastanejo zaradi delovanja lesa.

Pri termični modifikaciji po *Plato* postopku je pri temperaturah, višjih od 200 °C, boljša dimenzijska stabilnost zaznana pri lesu obdelanem do hidrotermolize, kakor pri termično obdelanem lesu (Boonstra in sod., 2006).

2.4.1.4 Izguba mase

Termična modifikacija povzroči tudi zmanjšanje mase in volumna. Kakšen pa bo ta delež, je odvisno od metode, temperature in časa obdelave.

Modifikacija pri nižjih temperaturah povzroči manjšo izgubo mase, povezana pa je z izhlapevanjem vode in hlapnih substanc iz lesa. Višje izgube mase zaznamo pri temperaturah nad 100 °C in daljših izpostavljenostih pri višjih temperaturah, ko prihaja do sprememb in izločanja makro-molekularnih komponent.

Izguba mase je manjša pri obdelavi:

- v inertnih atmosferah, anaerobnih pogojih in v vakuumu,
- v odprtih sistemih,

- v suhi klimi,
- iglavcev.

Večja pa je pri obdelavi:

- v prisotnosti kisika,
- v zaprtih sistemih,
- v vlažni klimi,
- listavcev (Hill, 2006).

2.4.1.5 Toplotna prevodnost

Termična modifikacija lesa povzroči tudi zmanjšanje toplotne prevodnosti. Zaradi boljše izolativnosti je modificiran les primernejši za vrata, različne obloge, okna in savne. Pri lepljenju v klasični vroči stiskalnici pa moramo upoštevati počasnejši prehod toplote skozi les ter podaljšati čas stiskanja zaradi prehoda toplote skozi lepljenec. Zmanjšanje toplotne prehodnosti se po navedbah nekaterih avtorjev giblje med 20 % in 25 % (Kariž in Šernek, 2008)

2.4.1.6 Migracija snovi

Segrevanje lesa pri termični modifikaciji povzroči prehod ekstraktivov na površino in reorientacijo molekul na površini, kar zmanjša število radikalov na površini in s tem zmanjša omočitev ter možnost vezave lepila na ta mesta.

Veliki depoziti na površini povečujejo možnost onesnaževanja in zmanjšujejo kohezijo lepila. Ekstraktivi pa lahko blokirajo reaktivna mesta na površini lesa ter zmanjšajo adhezijo med lepilom in lesom (Kariž in Šernek, 2008).

Pri segrevanju razpada lignin, pri čemer se sproščajo aldehidi in kisline, ki prehajajo na površino lesa. Pri obdelavi lesa med 100 °C in 160 °C na površino migrirajo voski, maščobe, smolne kisline in smola iz smolnih kanalov. Vendar se pri višjih temperaturah razgradijo in izparijo, zato jih takrat težje zasledimo (Kariž in Šernek, 2008).

Oksidacija ekstraktivov povečuje kislost in pospešuje degradacijo, vendar naj to po mnenju nekaterih raziskovalcev ne bi imelo večjega vpliva na lepljenje oziroma naj bi bil ta odvisen od vrste lepila (Stefke in Dunky, 2006).

2.4.1.7 Reaktivnost

Termična obdelava povzroči zmanjšanje deleža hemiceluloz v lesu. Iz tega razloga se zmanjša tudi število prostih reaktivnih skupin OH, zaradi delno spremenjene strukture lesa in drugačne kemične sestave pa prihaja do drugačnih vezi med lepilom in lesom. Manjše število reaktivnih skupin predstavlja manj mest za nastanek kemijskih vezi, s tem pa tudi slabše trdnosti spojev (Kariž in Šernek, 2008).

Pri 10-urni termični obdelavi lesa pri 200 °C delež hemiceluloz pade z 21 % na samo 2 %, medtem ko se delež celuloze skoraj ne spremeni (Yildiz in sod., 2006).

2.4.1.8 Vrednost pH

Pri segrevanju lesa prihaja do hidrolize ekstraktivov, katere produkt so različne kisline, predvsem očetna. Količina kisline je odvisna od kemijske sestave lesa, kar določa drevesna vrsta. Pri listavcih je nekoliko višja (od 3 % do 5 % glede na maso lesa), pri iglavcih nekoliko nižja (od 1 % do 2 %) (Tišler in Malnarič, 2002). Sprememba pH vrednosti površine zahteva uporabo prilagojenih lepil, saj vsa lepila niso primerna za lepljenje tako kislih lesov. Povečana kislost ne povzroča težav pri lepljenju z urea-formaldehidnimi in melamin-formaldehidnimi lepili, saj ta lepila utrjujejo v kislem mediju, medtem ko lahko kislja površina povsem zaustavi reakcijo utrjevanja fenol-formaldehidnega lepila vrste resol, ki utrjuje v alkalnem mediju (Kariž in Šernek, 2008).

2.4.1.9 Omočitev površine

Les je po svoji naravi hidrofilen material, s termično obdelavo pa postane bolj hidrofoben, saj površina postane manj polarna, zato odbija vodo bolj kot netretiran les (Gérardin in sod., 2007). Višja ko je stopnja modifikacije, bolj je les hidrofoben. Ta lastnost povzroča slabšo omočitev in razlivanje ter s tem počasnejšo penetracijo lepila v les, zato so potrebne prilagoditve v procesu lepljenja. Hidrofobnost termično modificiranega lesa je sicer zaželena, predvsem pri zunanji uporabi lesa, saj les manj vpija vodo.

2.4.1.10 Mehanske lastnosti

Termična obdelava navadno poslabša nekatere mehanske lastnosti lesa. Po 30 minutah segrevanja pri 200 °C masiven les izgubi približno 10 % porušitvene trdnosti in približno 1 % mase. Proces je počasnejši pri zmanjšanem kisiku in hitrejši pri povišani temperaturi, višji relativni zračni vlažnosti ter višji vlažnosti lesa (Kariž in Šernek, 2008).

Pri rdečem boru (*Pinus sylvestris* L.) termična obdelava zmanjša tlačno trdnost, upogibno trdnost, modul elastičnosti, trdoto, udarno žilavost in natezno trdnost pravokotno na vlakna (Kariž in Šernek, 2008).

Trdnosti lepilnih spojev termično obdelanega lesa so nižje, zaradi slabših trdnosti lesa samega, medtem ko se delež loma po lesu poveča (Kariž in Šernek, 2008).

Sailer s sodelavci (2000) poroča, da pri termični obdelavi iglavcev po OHT postopku pri 200 °C ni zaznanega zmanjšanja modula elastičnosti, medtem ko pri 220 °C modul elastičnosti pade za 30 %.

2.4.1.11 Razpoke

Iglavci z ozkimi branikami in/ali ozkim prehodom med ranim in kasnim lesom so nagnjeni k nastanku tangencialnih razpok v kasnem lesu, medtem ko so manj permeabilne vrste bolj podvržene radialnim razpokam, ki nastanejo zaradi velikih napetosti med postopkom termične modifikacije. Poškodbe se lahko pojavijo tudi v parenhimskih celicah v trakovih in epitelnih celicah okrog smolnih kanalov. Te poškodbe so vzrok manjše trdnosti lepilnih spojev (Boonstra in Tjeerdsma, 2006).

2.4.2 Dosedanje raziskave na področju lepljenja termično modificiranega lesa

Kakovost lepljenja termično modificiranega lesa je odvisna od vrste lepila in vrste lesa (Šernek in sod., 2008). Pri proučevanju trdnosti lepilnih spojev, termično modificirane in nemodificirane smreke, lepljenih z melamin urea-formaldehidnimi (MUF), fenol resorcinol-formaldehidnimi (FRF) in poliuretanskimi (PUR) lepili se je izkazalo, da se strižna trdnost spojev, lepljenih z lepili na vodni osnovi (MUF in FRF), zmanjšuje z višjo stopnjo modifikacije. Termična modifikacija ni imela vpliva na lepljenje s PUR lepilom. Za problematično se je izkazalo lepljenje s FRF lepilom, ki je, zaradi kisle površine modificiranega lesa, počasneje in nepopolno utrdilo (Šernek in sod., 2008).

Pri lepljenju termično modificiranega lesa s PUR in FRF lepili so zabeležene od 30 do 50 % nižje trdnosti kot pri lepljenju netretiranega lesa. Nižjo trdnost se pripisuje posledicam nižje trdnosti samega lesa, saj so vsi lomi potekali po lesu, kot mogoč vzrok za slabše rezultate pa se navaja tudi nižja gostota in polarne skupine na površini lesa (Poncsák in sod., 2007).

Pri proučevanju vpliva izgube mase na strižno trdnost termično modificiranega lesa lepljenega z UF in FF lepili ni bilo zaznanega vpliva (Šernek in sod., 2007). Zaznan je bil vpliv stopnje modifikacije lesa pri lepljenju z lepiloma UF in FF. Namakanje preskušancev je povzročilo 40 % do 50 % padec strižne trdnosti tako pri UF kot FF. Trdnost je močno padla pri kuhanju preskušancev, zlepljenih z UF, kjer je bil zaznan tudi vpliv temperature modifikacije (višja temp. – nižja trdnost). Pri preskušancih, lepljenih s FF, pa vpliva temperature ni bilo zaznati (Šernek in sod., 2007).

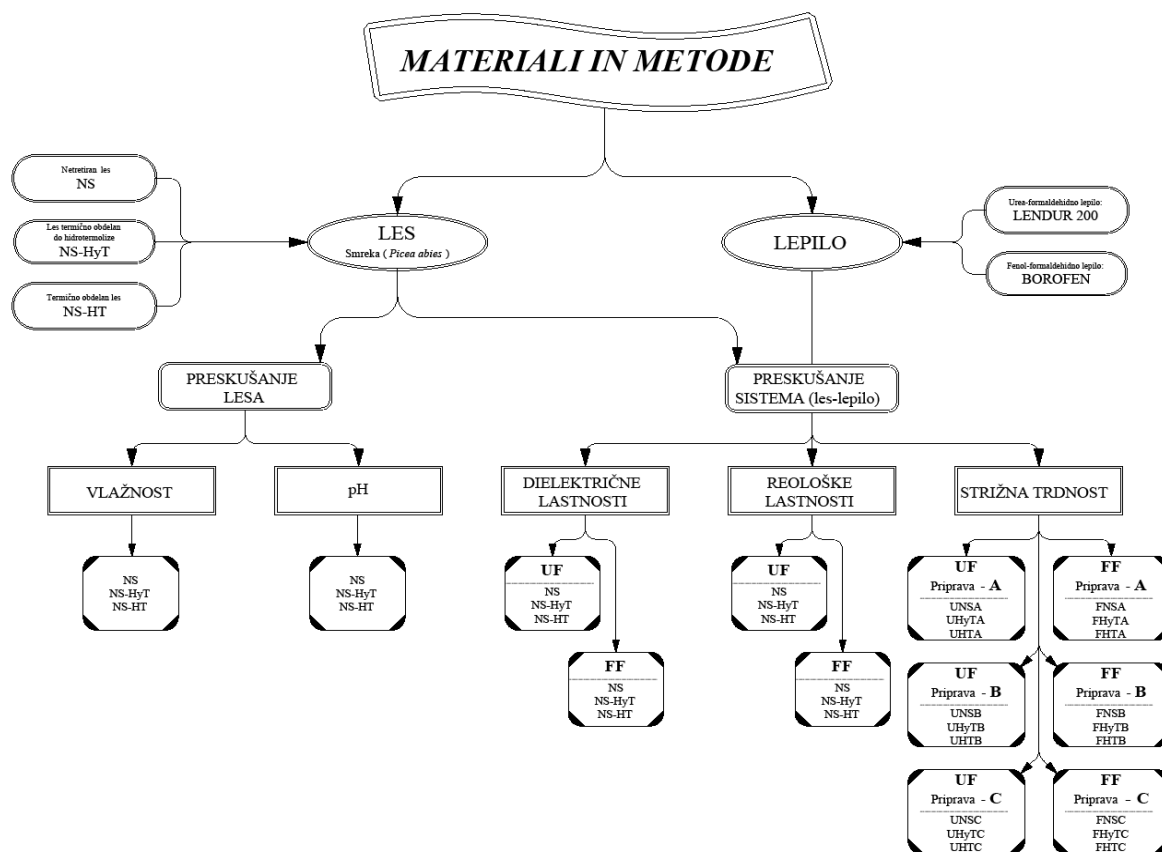
3 MATERIALI IN METODE

Raziskovali smo vpliv vrednosti pH termično modificiranega lesa na utrjevanje lepil. V ta namen smo dve vrsti termično modificiranega lesa in nemodificiran les zlepili z dvema konstrukcijskima lepiloma (urea- in fenol-formaldehidnim lepilom). Ugotavljali smo vlažnost in merili pH vrednost lesa. Merili smo dielektrične lastnosti, spremljali reološke lastnosti med utrjevanjem in ugotavljali strižne trdnosti lepljenih spojev sistema les-lepilo. Dobljene rezultate smo smiselno obdelali in jih interpretirali.

Zaradi lažjega razumevanja poteka raziskave je na sliki 5 prikazana shema poteka poskusov in oznake, s katerimi smo označili posamezne serije vzorcev. Kontrolni vzorci so označeni z indeksom **(NS)**, vzorci obdelani do hidrotermolize z indeksom **(NS-HyT)** in termično obdelani vzorci z indeksom **(NS-HT)**. Urea-formaldehidno lepilo navajamo kot **(UF)**, fenol-formaldehidno lepilo kot **(FF)**.

Ugotavljanje strižne trdnosti lepljenih spojev zahteva različne priprave preskušancev. Namakanje v hladni vodi smo označili kot pripravo **(A)**, drugi način priprave, kuhanje s hlajenjem v vodi, kot pripravo **(B)**, tretji način, ciklično kuhanje s sušenjem in namakanjem, pa pripravo **(C)**.

Preskušanci, uporabljeni v strižnem testu, imajo v svoji oznaki navedeno vrsto lepila, vrsto modifikacije ter način priprave (npr. UNSA predstavlja: netretiran les, lepljen z urea-formaldehidnim lepilom, pripravljen po prvem načinu priprave – A).



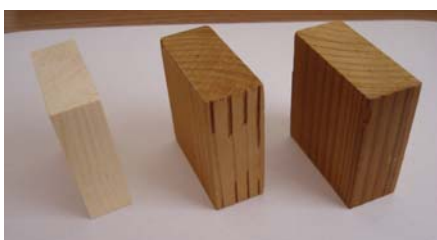
Slika 5: Diagram predstavitve materialov in metod dela

3.1 MATERIAL

3.1.1 Les

Za proučevanje smo uporabili les navadne smreke (*Picea abies* L.), ki je bil termično modificiran (NS-HT), modificiran do prve faze – hidrotermolize (NS-HyT) (oboje po *Plato* postopku) ter nemodificiran, kontrolni les (NS).

Za potrebe ugotavljanja vlažnosti smo nažagali preskušance dimenzij 50 mm × 50 mm × 20 mm (slika 6). Za vsako stopnjo modifikacije smo izžagali po tri kose.



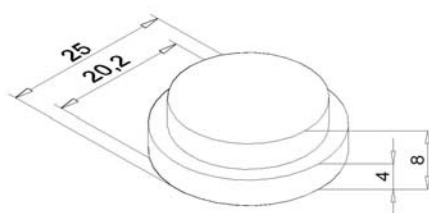
Slika 6: Preskušanci za ugotavljanje vlažnosti

Za merjenje pH vrednosti uporabljenih lesov smo uporabili fine skobljance (slika 7). Poskobljali smo le vrhnje plasti lesa in s tem simulirali pH vrednost površine, ki je vključena v proces lepljenja.



Slika 7: Skobljanci za merjenje vrednosti pH

Preskušance – diske za merjenje utrjenosti lepila z reometrom – smo izdelali na računalniško krmiljenem rezkarju. Premer teh diskov je bil 25 mm, debelina 8 mm, izrezkano pa je bilo tudi ležišče za čeljust reometra. Za vsako vrsto obdelave smo izrezkali po 12 diskov (slika 8).



Slika 8: Preskušanci v obliki diskov za merjenje utrjenosti lepila z reometrom (levo skica, desno slika diskov)

Lepljence za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnega spoja smo izdelali z lepljenjem dveh lamel (slika 9) dimenzij $560\text{ mm} \times 140\text{ mm} \times 20\text{ mm}$. Izdelali smo po dva lepljenca glede na vrsto termične obdelave. Enega smo zlepili z UF lepilom, drugega pa s FF lepilom.



Slika 9: Lamela iz termično modificiranega lesa

3.1.2 Lepilo

Pri poskusu smo uporabili dve vrsti lepil, urea-formaldehidno (UF) in fenol-formaldehidno (FF) lepilo.

Urea-formaldehidno lepilo LENDUR 200 proizvajalca Nafta – petrochem

Lepilo je vodna suspenzija polikondenzata sečnine in formaldehida. Lepilo potrebuje za normalen potek reakcije dodatek katalizatorja NH_4Cl (amonklorid). Pri poskusu smo dodali trden katalizator v razmerju 1 : 250 (katalizator : lepilo). Količine smo določali s pomočjo elektronske tehtnice, lepilo pa smo vselej pripravili tik pred uporabo.

Fenol-formaldehidno lepilo BOROGEN proizvajalca Fenolit d.d.

Lepilo je vodna suspenzija fenola in formaldehida. Lepilo ne potrebuje nikakršnega dodatka katalizatorja, saj je baza NaOH , pogoj za utrditev teh lepil, dodana že tovarniško. Pravilen potek zamreženja zagotovimo z dovolj visoko temperaturo, ki mora biti nad $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2 METODE

3.2.1 Ugotavljanje vlažnosti lesa

Vlažnost lesa smo ugotavljali z gravimetrično metodo po standardu (EN 13183-1:2002) in jo izračunali po definicijski formuli:

$$u = \frac{m_v}{m_0} \cdot 100 = \frac{m_{vl} - m_0}{m_0} \cdot 100[\%], \quad \dots(12)$$

u ... vlažnost lesa (%),

m_{vl} ... masa vlažnega lesa (g),

m_v ... masa vode (g),

m_0 ... masa absolutno suhega lesa (g).

Zračno suhe preskušance dimenzij $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ smo očistili drobnega iverja, jih stekali ter nato sušili v laboratorijskem sušilniku 24 ur, pri temperaturi $103 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Preskušance smo v absolutno suhem stanju zopet stekali ter tako pridobili vse potrebne podatke za ugotovitev vlažnosti lesa. Tehtanje smo izvajali na elektronski tehtnici

(ET-1111, Tehtnica, Železniki) (slika 10) na 0,01 g natančno, sušenje pa v laboratorijskem sušilniku (LT-80, Kambič) (slika 11).



Slika 10: Tehtanje vzorcev na elektronski tehtnici, Tehtnica, ET-1111



Slika 11: Sušenje vzorcev v sušilniku, Kambič, LT-80

3.2.2 Merjenje pH vrednosti lesa

Merjenje vrednosti pH smo izvajali tako, da smo pH meter najprej umerili s pomočjo treh puferskih tekočin, ki nam določajo naklon skale v območju merjenja (slika 12). Recepturo smo povzeli po Ingruberju, ki navaja, da les prelijemo z 20-kratno količino destilirane vode (Stamm, 1961). Tako smo 1 g skobljancev odtehtali v čaše, prelili z 20 ml destilirane vode in vse skupaj dobro premešali. V tako pripravljeno zmes smo vstavili tipalo za merjenje vrednosti pH in 15 minut zapored, vsakih 5 minut, odčitali vrednost pH, nato pa še po preteku 24 ur. Vse meritve so bile opravljene pri sobni temperaturi 23 °C in normalni zračni vlažnosti 65 %.



Slika 12: Merjenje vrednosti pH s pH metrom, Thermo Electron Corporation, Orion 3 Star

3.2.3 Merjenje vrednosti pH po dodatku različnih konstrukcijskih lepil

Merjenje pH smo nadgradili tako, da smo ostanek pripravka, uporabljenega v prejšnji točki, razdelili na dva enaka dela. Vsakemu smo dodali določen del lepila, ki je ustrezal pogojem nanosa (200 g/m^2) ter globini penetracije (0,5 mm). Po dodanem lepilu smo spremljali spremembo vrednosti pH ter tako dobili približen vpogled v stanje kislosti v lepilnem spoju po nanosu lepila.

$$S = \frac{m_{lep}}{\rho_{les} \cdot d_{pen}}, \quad \dots(13)$$

S ... površina nanosa (m^2),

m_{les} ... masa lesa (kg),

ρ_{les} ... gostota lesa (kg/m^3),

d_{pen} ... globina penetracije lepila (m).

$$m_{lep} = \text{nanos} \cdot S \quad \dots(14)$$

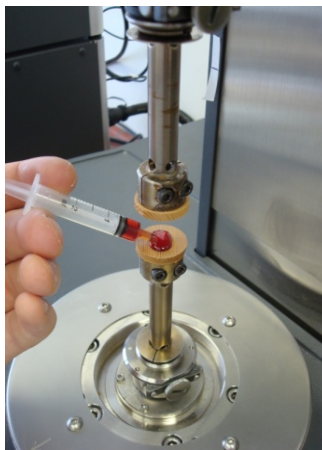
m_{lep} ... masa lepila (kg)

nanos ... količina nanosa lepila (kg/m^2)

S ... površina nanosa (m^2)

3.2.4 Spremljanje reoloških lastnosti lepil med utrjevanjem z reometrom

Spremljanje reoloških lastnosti lepil, kot so modul akumulacije energije ali elastični modul (G'), modul energetskih izgub ali viskozni modul (G'') in dinamična viskoznost (η), smo opravili na reometru ARES G2. Diske smo vpeli v čeljusti reometra in določili stičišče obeh ploskev. Čeljusti smo nato razmaknili in z injekcijsko brizgalko nanegli lepilo (slika 13). Zatem smo čeljusti spet zblížali na razdaljo 0,1 mm ter začeli s poskusom. V primeru lepljenja z UF lepilom smo sistem (les-lepilo-les) segreli na 110 °C, s FF lepilom pa na 140 °C. Hitrost samega segrevanja je bila 10 °C/s, pri obeh lepilih smo končno temperaturo vzdrževali 300 s.



Slika 13: Nanašanje lepila na lesene diske

3.2.5 Priprava lamel za lepljenje

Lamele, namenjene lepljenju, smo najprej klimatizirali, in sicer vsake v svoji klimi, saj smo hoteli zagotoviti čimbolj podobne vlažnosti lesa med lepljenjem. Lamele NS-HT smo izpostavili nad vodno raztopino cinkovega sulfata (ZnSO_4). Pogoji nad njo ustrezajo klimi z relativno vlažnostjo 87 %, zračno suh les se pri taki klimi navlažuje, torej pričakujemo povišanje vlažnosti za nekaj odstotkov. Lamele NS-HyT smo vstavili v klima komoro s standardno klimo, t.j. 65 % relativne zračne vlažnosti, pri čemer naj bi vlažnost lesa ostala v mejah obstoječe (slika 14). Lamele NS pa smo postavili nad vodno raztopino kalijevega karbonata (K_2CO_3). Relativna zračna vlažnost tu doseže 44 %, kar pomeni, da bi morala vlažnost lesa pasti za nekaj odstotkov.



Slika 14: Klima komora, Heraeus Vötsch VTRK 500 MU

3.2.6 Spremljanje dielektričnih lastnosti med utrjevanjem

Med procesom lepljenja (stiskanja) smo za vsako vrsto termične obdelave lesa in za vsako vrsto lepila spremljali utrjevanje na osnovi merjenja dielektričnih lastnosti s pomočjo merilne naprave AGILENT 4285A PRECISION LCR METER (slika 15).

Po končanem klimatiziranju smo lamele poskobljali na debelinskem skobeljnem stroju ter tako površine lesa aktivirali. Na očiščene površine lamel smo pred valjčnim nanosom lepila prilepili termočlen in IDEX senzor (slika 15) ter ga povezali z LCR metrom. Nanos lepila je znašal 200 g/m^2 . Nato smo formirali dvoslojni lepljenec, ga vstavili v stiskalnico in pričeli s stiskanjem. Lepljence, lepljene z UF lepilom, smo lepili pri temperaturi stiskalnice $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, lepljence, lepljene s FF lepilom, pa pri temperaturi $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Tlak stiskanja je znašal 10 bar. Med stiskanjem (slika 16) in utrjevanjem je računalnik beležil spremembe temperature, kapacitivnosti, izgubnega faktorja, induktivnosti in prevodnosti. S pomočjo dobljenih podatkov smo izračunali stopnjo utrjenosti (15) in izrisali krivuljo utrjevanja.

$$\alpha(t) = \frac{G_{\max} - G_t}{G_{\max} - G_{\min}}, \quad \dots(15)$$

$G_{\max}$... maksimalna zabeležena prevodnost (S),

$G_{\min}$... minimalna zabeležena prevodnost (S),

G_t ... prevodnost ob času t (S).



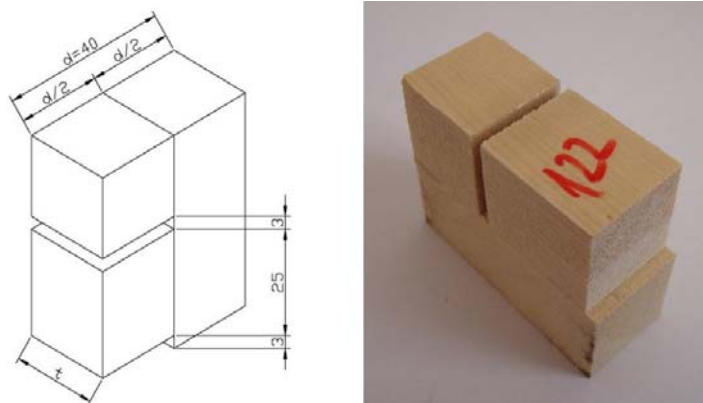
Slika 15: LCR meter, Agilent 4285A (levo) in IDEX senzor (desno)



Slika 16: Stiskanje leplencev in spremljanje temperature ter dielektričnih lastnosti med lepljenjem

3.2.7 Priprava preskušancev za ugotavljanje strižnih trdnosti

Lepljence smo razžagali na preskušance, kakršne določa standard (slika 17).



Slika 17: Oblika in dimenzije preskušanca za ugotavljanje strižnih trdnosti (levo skica, desno slika)

Vse preskušance je bilo potrebno pred testiranjem še pravilno pripraviti. Standard za masivne lesne plošče, SIST-TS CEN/TS 13354:2004, zahteva tri različne načine predpriprave. Prvi način priprave (A), primeren za plošče, vgrajene v suhi klimi, je 24-urno namakanje preskušancev v hladni vodi (slika 18). Drugi način priprave (B), za plošče, namenjene uporabi v vlažnih prostorih, je 6-urno kuhanje preskušancev v vreli vodi, nato pa enourno hlajenje v vodi s temperaturo 20 °C. Tretji način priprave (C), za plošče namenjene uporabi na prostem, pa zahteva 4-urno kuhanje v vreli vodi, 16 do 20 ur sušenja pri 60 °C, nato zopet 4 ure kuhanja v vreli vodi in na koncu enourno hlajenje v vodi s temperaturo 20 °C.

Preskušance smo glede na termično obdelavo in vrsto lepila, številčno razdelili na tri enake dele ter vsako tretjino pripravili na prej omenjene načine.



Slika 18: Preskušanci med namakanjem

3.2.8 Testiranje leplencev

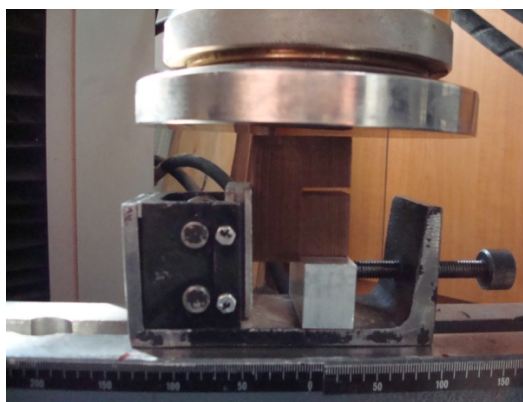
Merjenje dejanskih porušnih vrednosti zlepljenih preskušancev smo izvedli na univerzalnem testirnem stroju Zwick Z100. Prej pripravljene preskušance smo vpeli v posebno pripravo (slika 19) ter s pomočjo izmerjene tlačne sile izračunali strižno trdnost. Za izračun te je potrebno s kljunastim merilom izmeriti širino in dolžino strižne ploskve, ki jo predstavlja širina preskušanca in razdalja med utoroma. Kvocient tlačne sile in strižne ploskve predstavlja strižno trdnost lepilnega spoja. Standard za masivne lesne plošče SIST-TS CEN/TS 13354:2004 določa, da mora do porušitve spoja priti v času od 30 do 90 sekund. Glede na čas porušitve smo hitrost obremenjevanja spreminjali od serije do serije (od 0,4 do 1,2 mm/min), kar smo ugotovili s predposkusom. Standard zahteva, da po porušitvi ocenimo tudi lom po lesu na preučevani strižni površini.

$$f_v = \frac{F_v}{A_v}, \quad \dots(16)$$

f_v ... strižna trdnost (N/mm²),

F_v ... strižna sila (N),

A_v ... strižna ploskev (mm²).



Slika 19: Preskušanec, vpet v pripravo, pred ugotavljanjem strižne trdnosti

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

Zaradi lažjega razumevanja pred navedbo rezultatov navajamo oznake, s katerimi smo označili posamezne serije vzorcev. Oznake in njihov pomen so navedene v preglednici 2.

Preglednica 2: Oznake in pomen okrajšav

OZNAKA	POMEN
NS	Nemodificiran les
NS-HyT	Les modificiran do hidrotermolize
NS-HT	Termično obdelan les
UF	Urea-formaldehidno lepilo
FF	Fenol-formaldehidno lepilo
(Priprava) A	Namakanje v hladni vodi
(Priprava) B	Kuhanje in namakanje v hladni vodi
(Priprava) C	Ciklično kuhanje s sušenjem in namakanjem v hladni vodi

4.1 VLAŽNOST LESA

Ugotovili smo, da proces termične obdelave močno vpliva na vlažnost lesa. Vlažnost NS je bila za skoraj 3 % višja kot NS-HyT in 4,6 % višja kot NS-HT.

Vlažnost kontrolnega lesa smrekovine (NS) je prikazana v preglednici 3, vlažnost lesa, obdelanega do hidrotermolize (NS-HyT) v preglednici 4 in vlažnost modificiranega lesa (NS-HT) v preglednici 5.

Vlažnost kontrolnega, nemodificiranega lesa smrekovine je bila 9,6 % (preglednica 3).

Preglednica 3: Rezultati ugotavljanja vlažnosti kontrolnega lesa smrekovine

NS	m_1 (g)	m_0 (g)	u (%)
1	18,87	17,21	9,6
2	18,62	16,99	9,6
3	17,72	16,18	9,5
		$\bar{u}$	9,6

Vlažnost lesa, termično obdelanega do hidrotermolize, je bila 6,7 % (preglednica 4).

Preglednica 4: Rezultati ugotavljanja vlažnosti lesa, obdelanega do hidrotermolize

NS-HyT	m_1 (g)	m_0 (g)	u (%)
1	17,53	16,42	6,8
2	18,52	17,34	6,8
3	19,17	17,97	6,7
		$\bar{u}$	6,7

Vlažnost termično obdelanega lesa pa je bila 5,0 % (preglednica 5).

Preglednica 5: Rezultati ugotavljanja vlažnosti termično obdelanega lesa

NS-HT	m_1 (g)	m_0 (g)	u (%)
1	19,14	18,24	4,9
2	19,93	18,99	4,9
3	20,22	19,24	5,1
		$\bar{u}$	5,0

Med modifikacijo lesa prihaja do prestrukturiranja celične zgradbe lesa, delež hemiceluloz se zmanjša, s tem pa se zmanjša tudi število prostih OH skupin, na katere bi se lahko vezala voda. Posledično ima termično modificiran les nižjo ravnovesno vlažnost, kar je razvidno tudi iz rezultatov.

4.2 MERJENJE SPREMEMBE pH LESA

Spremembo pH vrednosti lesa smo merili s pomočjo pH metra. Izmerili smo tudi pH vrednosti uporabljene destilirane vode ter pH vrednost lepil brez katalizatorja in z njim.

pH destilirane vode = 6,87,

pH FF lepila = 11,40,

pH UF lepila (brez katalizatorja) = 8,34,

pH UF lepila (s katalizatorjem) = 5,26.

Vrednost pH, kontrolnega lesa je na koncu znašala 4,74, z dodanim FF lepilom 11,03 in dodanim UF lepilom 5,17 enote (preglednica 6).

Izmerjena vrednost pH NS je takoj po vstavitvi sonde za merjenje znašala 4,84 ter nato po prvih desetih minutah padla za 0,05 enote. Prav tako je za 0,05 enote padla po preteku nadaljnjih 24 ur.

Preglednica 6: Časovna sprememba pH vrednosti lesa ter vrednosti pH z dodanima lepiloma za kontrolni les smrekovine

NS		z dodanim FF	z dodanim UF
t (s)	pH ()	pH ()	pH ()
00:00:00	4,84		
00:05:00	4,80		
00:10:00	4,79		
00:15:00	4,78		
24:00:00	4,74	11,03	5,17

Zaznali smo torej velik padec takoj po začetku merjenja in nato počasno ustalitev do končne vrednosti 4,74 (slika 20). Vrednost pH je nato ob dodatku FF lepila zrasla na 11,03. Ob dodatku UF lepila pa je padla na 5,17.

Končna pH vrednost lesa, modificiranega do hidrotermolize, je znašala 4,08, z dodanim FF lepilom 10,96 in dodanim UF lepilom 4,37 enote (preglednica 7).

Preglednica 7: Časovna sprememba pH vrednosti lesa ter vrednosti pH z dodanima lepiloma za les, obdelan do hidrotermolize

NS-HyT		z dodanim FF	z dodanim UF
t (s)	pH ()	pH ()	pH ()
00:00:00	4,25		
00:05:00	4,12		
00:10:00	4,08		
00:15:00	4,08		
24:00:00	4,08	10,96	4,37

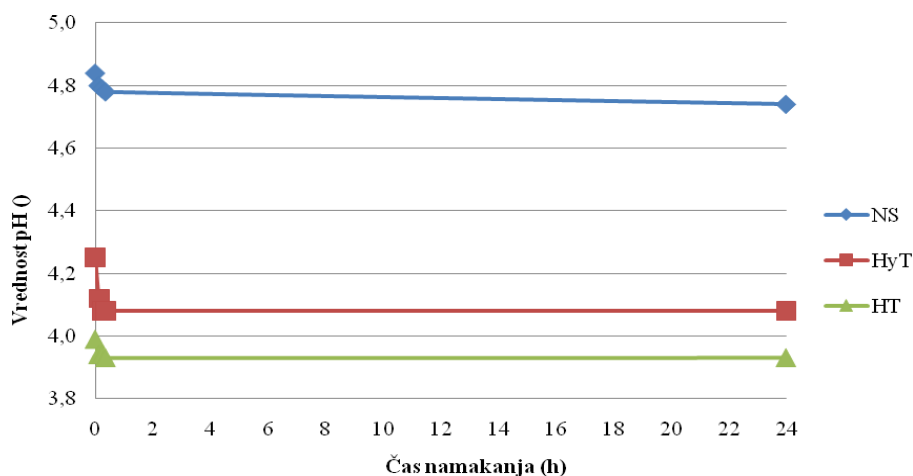
Vrednost pH NS-HyT je z začetnih 4,25 padla na končnih 4,08 (slika 20). Zanimivo je, da je bila končna vrednost dosežena že po preteku desetih minut. Vrednost pH je po dodanem FF lepilu narasla na 10,96, po dodatku UF lepila pa je padla na 4,37.

Končna vrednost pH, termično modificiranega lesa je znašala 3,93, z dodanim FF lepilom 10,86 in dodanim UF lepilom 4,40 enote (preglednica 8).

Preglednica 8: Časovna sprememba pH vrednosti lesa ter vrednosti pH z dodanima lepiloma za termično obdelan les

NS-HT		z dodanim FF	z dodanim UF
t (s)	pH ()	pH ()	pH ()
00:00:00	3,99		
00:05:00	3,94		
00:10:00	3,94		
00:15:00	3,93		
24:00:00	3,93	10,86	4,40

Vrednost pH NS-HT je pričakovano dosegla najnižjo vrednost, t.j. 3,93 (slika 20). Tudi tu je bil prisoten hiter padec vrednosti pH z začetnih 3,99 na končno vrednost že v petnajstih minutah. pH je ob dodatku FF lepila narasel na 10,86, po dodatku UF lepila pa padel na vrednost 4,40.



Slika 20: Sprememba vrednosti pH v odvisnosti od časa

Ugotovili smo hiter padec pH vrednosti lesa v odvisnosti od časa namakanja skobljancev v vodi. Vrednost pH se je nato ustalila, iz česar lahko zaključimo, da so bili skobljanci dovolj tanki in so se iz njih dovolj hitro izločile vodotopne kisline. Potrdimo lahko tudi tezo, da termična obdelava vpliva na kislost lesa, saj je razlika v vrednosti pH med NS in NS-HT znašala 0,8 enote.

Razvidno je tudi, da kislost lesa ne vpliva bistveno na spremembo kislosti FF. Ko smo lepilo dodali v vodo, v kateri se je namakal les, je vrednost pH padla z začetnih 11,40 na končnih 11,03 pri vodi, kjer je bil namočen NS, na 10,96 pri vodi, kjer je bil namočen NS-HyT, in na 10,86 pri vodi, kjer je bil namočen NS-HT.

Razlika v kislosti FF lepila, ki je bilo dodano vodi, v kateri se je namakal NS in NS-HT, je bila le 0,17 enote. Iz tega lahko sklepamo, da ima FF lepilo veliko pufrno kapaciteto in tako prepreči lesu, da bi bistveno vplival na začetno kislost mešanice oziroma povzročal kakršnekoli težave pri lepljenju.

Nekoliko večjo razliko v vrednosti pH zasledimo pri dodatku UF lepila, in sicer med NS in NS-HyT. Tu je razlika v vrednosti pH 0,8 enote, kar pomeni, da bi v tem primeru les lahko povzročal težave ob izbiri drevesne vrste z bazičnim pH oziroma bi bil potreben večji dodatek katalizatorja. V našem primeru, pri izbiri te drevesne vrste oziroma vrst iz zmerne toploga pasu, to ne povzroča težav, saj je večina lesov pretežno kisl. Les pa z modifikacijo postaja še bolj kisel, kar je ugodno, saj je tako za utrditev lepila potreben manjši dodatek katalizatorja.

4.3 REOLOŠKE LASTNOSTI MED UTRJEVANJEM LEPILA

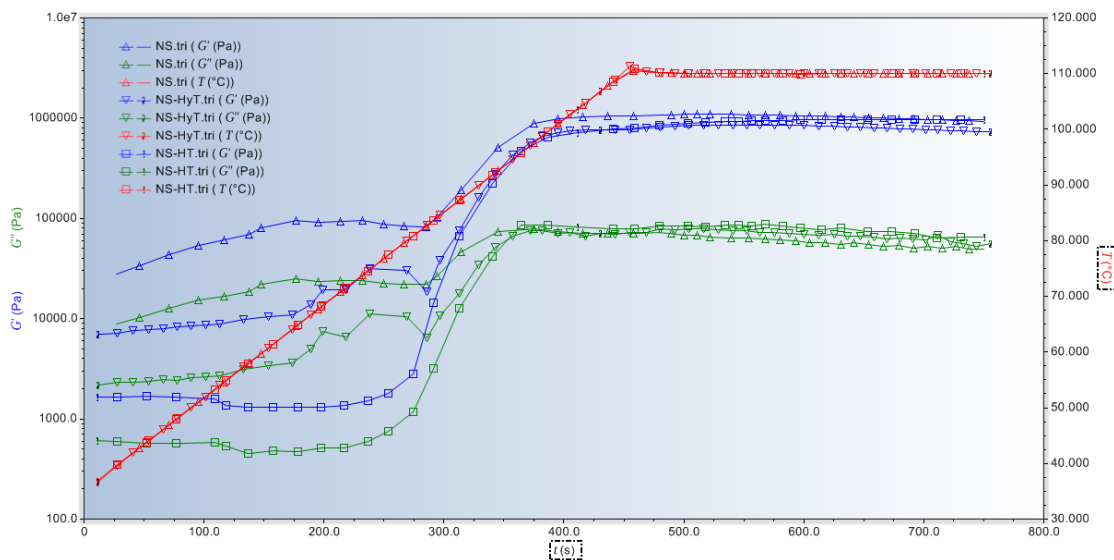
Reološke lastnosti med utrjevanjem lepilnih mešanic smo spremljali s pomočjo reometra. Ta je beležil spremembe elastičnega modula (G'), viskoznega modula (G'') ter viskoznosti (η).

Elastični modul imenujemo tudi dinamični strižni modul (G'), predstavlja pa potencialno prožnostno energijo neke snovi. Viskozni modul, katerega imenujemo tudi strižni modul izgub (G''), predstavlja mero za energijsko izgubo v snovi (Šušteršič in Dimitrievski, 2002).

Na slikah 21 in 22 so zaradi preglednosti prikazane le primerjave obeh modulov pri lepljenju NS, NS-HyT in NS-HT s posameznim lepilom. Ostale podrobnosti, za vsako meritev posebej, pa so razvidne iz grafov v prilogah A – F.

Elastični moduli NS, NS-HyT in NS-HT se pri lepljenju z UF na začetku poskusa močno razlikujejo, tudi za faktor 10 in več. Moduli ob pričetku utrjevanja, ki za vse vrste nastopi

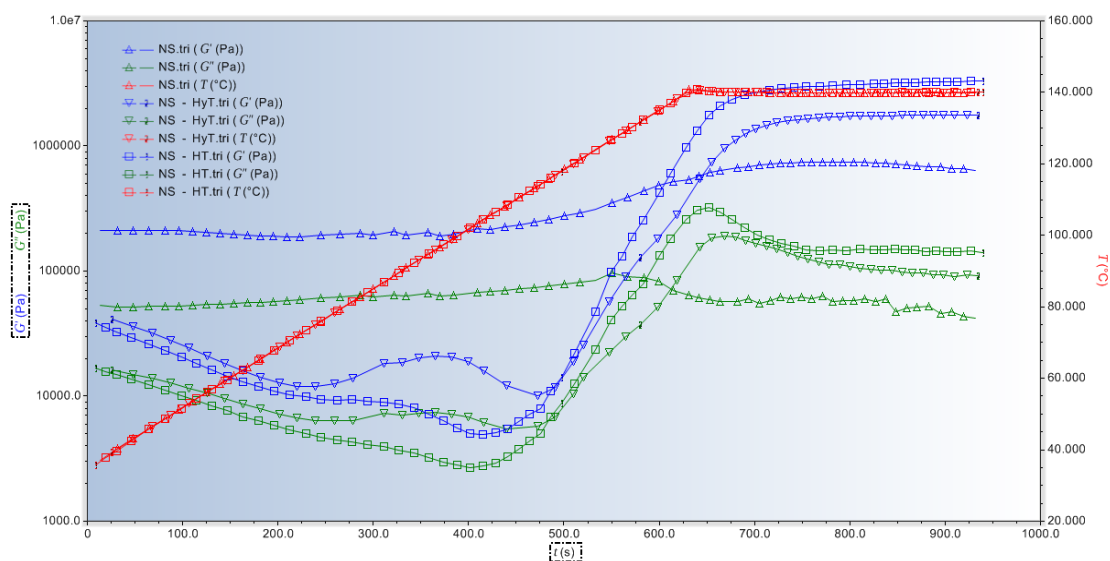
okoli 300. sekunde pričnejo rasti in okoli 400. sekunde dosežejo približno enako vrednost. Ta ostane bolj ali manj enaka do konca poizkusa (slika 21).



Slika 21: Primerjava strižnih modulov NS, NS-HyT in NS-HT pri lepljenju z UF lepilom

Sklepamo lahko, da je vpliv spremembe pH vrednosti, ki nastane med termično modifikacijo na utrjen spoj zanemarljiv, saj so zanemarljive tudi razlike med samimi moduli ob koncu poskusa.

Nekoliko drugače je pri lepljenju s FF lepilom. Opazimo lahko, da sta elastična modula NS-HyT in NS-HT podobna. Drugače je pri NS. Strižni modul je pri lepljenju tega lesa na začetku poskusa nekoliko višji od obeh prej omenjenih, vendar se po utrditvi elastični modul ne poveča, kot bi pričakovali in kot je vidno pri ostalih dveh lesovih. Strižni modul je torej najmanjši pri lepljenju NS, večji pri NS-HyT in največji pri NS, kar je ravno nasprotno od tega, kar smo predpostavili (slika 22).



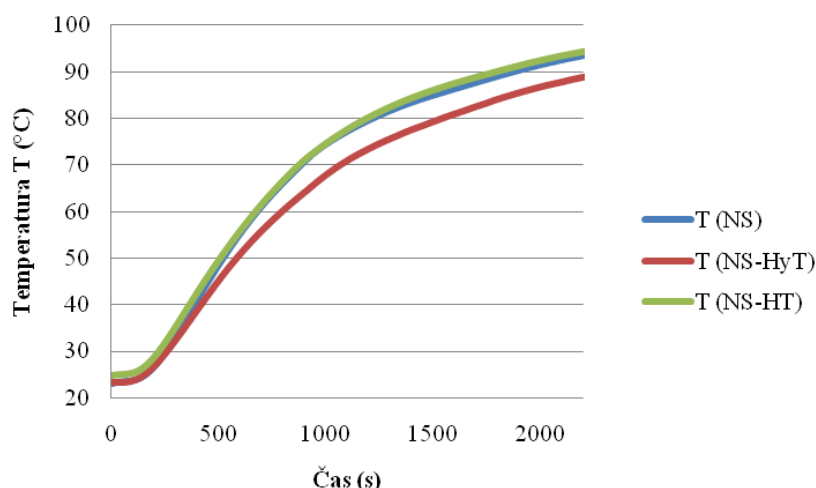
Slika 22: Primerjava strižnih modulov NS, NS-HyT in NS-HT pri lepljenju s FF lepilom

Glede na rezultate bi lahko zaključili, da manjši padec pH vrednosti ne vpliva negativno na vrednost strižnega modula FF lepila, temveč pozitivno. Strižni modul NS-HT doseže pri lepljenju s FF lepilom celo višjo vrednost kot pri lepljenju z UF lepilom. Enako se zgodi tudi pri NS-HyT. Boljše rezultate pri lepljenju z UF smo zaznali le pri NS.

4.4 TEMPERATURA MED LEPLJENJEM

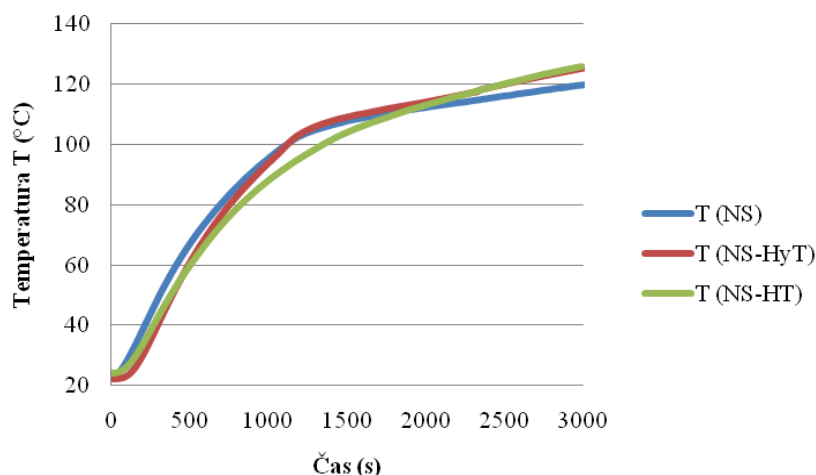
Temperaturo v lepilnem spoju smo merili s pomočjo v spoj vstavljenega termočlena. Meritve temperature so potekale vsako sekundo lepljenja.

Za uspešno vroče lepljenje z UF lepilom je potrebno lepilni spoj segreti na določeno temperaturo. Za lepilo LENDUR 200 je priporočena temperatura od 90 do 110 °C. Pri lepljenju dveh lamel debeline 20 mm z UF lepilom je pri temperaturi stiskalnice 120 °C temperatura v spoju dosegla priporočljivo raven 90 °C po času 1800 s pri NS in NS-HT, in pri NS-HyT po času 2200 s. Med lesovi ni opaziti bistvenih razlik v višini temperature. Malenkost nižja temperatura je bila le pri NS-HyT (slika 23).



Slika 23: Temperatura v lepilnem spoju med lepljenjem z UF lepilom v odvisnosti od časa

Pri lepljenju dveh lamel s FF lepilom pri temperaturi stiskalnice 180 °C je temperatura v spoju po času 3000 s dosegla le okoli 125 °C. Za uporabljeno lepilo BOROFEN je sicer priporočena temperatura 140 do 160 °C. Tudi pri lepljenju s FF lepilom ni opaziti bistvenih razlik v višini temperature glede na uporabljene vrste lesa (slika 24).



Slika 24: Temperatura v lepilnem spoju med lepljenjem s FF lepilom v odvisnosti od časa

Omeniti je potrebno, da so bili lesovi predhodno uravnovešeni v različnih klimah, da bi zagotovili podobno ravnovesno vlažnost, saj je imel termično modificiran les manjšo higroskopnost kot nemodificiran les. Lamlele NS so dosegle končno vlažnost 10,4 %, lamlele NS-HyT 9,1 % in lamlele NS-HT 9,0 %. Preglednica 9 prikazuje povprečne vlažnosti lamel pred klimatiziranjem in po njem v različnih klimah. Zaradi preglednosti so navedene le povprečne vlažnosti klimatiziranih lamel. Več podrobnosti je razvidnih v prilogah G – I.

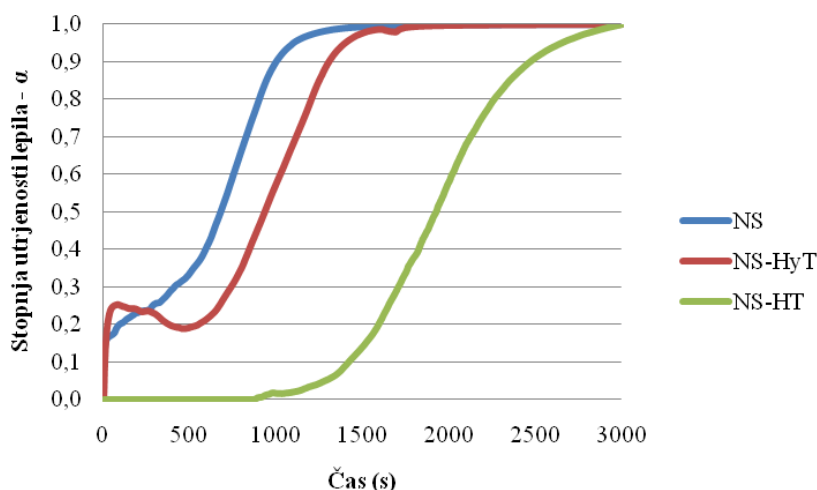
Preglednica 9: Vlažnosti lamel pred klimatiziranjem in po njem ter relativna zračna vlažnost v izpostavljeni klimi

Vrsta lesa	u_z (%)	u_k (%)	RZV (%)
NS	10,9	10,4	44
NS-HyT	7,8	9,1	65
NS-HT	6,3	9,0	87

4.5 DIELEKTRIČNA ANALIZA

Utrjenost lepilnega spoja smo med stiskanjem spremljali z dielektrično analizo. Naprava s pomočjo termočlena in IDEX senzorja vsako sekundo beleži spremembe temperature, induktivnosti, izgubnega faktorja, prevodnosti in kapacitivnosti v lepilnem spoju. Na osnovi podatkov o prevodnosti smo izračunali stopnjo utrjenosti UF lepila.

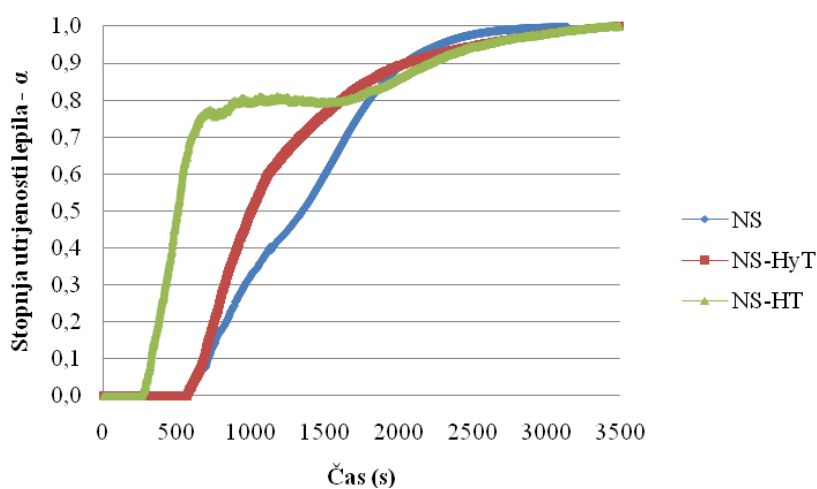
Opazimo lahko, da je UF lepilo najprej in najhitreje začelo utrjevati pri lepljenju NS-HyT lesa, vendar le na začetku. Kasneje zaznamo nekaj odstopanj pri utrjevanju teh vzorcev, saj je stopnja utrjenosti celo upadala do 500. sekunde in zatem spet hitro naraščala. Najprej je lepilo utrnilo pri lepljenju NS (po preteku okoli 1400 sekund), najkasneje pa pri lepljenju NS-HT (še le po preteku 3000 sekund) (slika 25).



Slika 25: Stopnja utrjenosti UF lepila v odvisnosti od časa

Pričakovali bi, da bo lepilo najprej utrnilo pri lepljenju NS-HT, saj je njegov pH najnižji, kar je pri lepljenju z UF lepilom zaželeno, vendar je bila situacija ravno obratna. Najprej je utrnilo pri lepljenju NS, nato NS-HyT in najkasneje pri lepljenju NS-HT. Vzrok za tak rezultat je verjetno počasnejša absorpcija vode iz lepila v termično modificiran les.

Iz podatkov o prevodnosti smo izračunali stopnjo utrjenosti FF lepila. Pri utrjevanju FF lepila smo zasledili ravno obratno situacijo. Najhitreje je začelo lepilo utrjevati pri lepljenju NS-HT (že po preteku 350 sekund). Utrjevanje FF lepila pri lepljenju NS in NS-HyT pa se je začelo okoli 600. sekunde, vendar je bilo utrjevanje pri lesu NS-HyT hitrejše. Med utrjevanjem so se hitrosti utrjevanja spremenile, tako da je na koncu najhitreje utrdilo lepilo pri lepljenju NS, pri lepljenju obeh modificiranih lesov pa je lepilo na koncu utrdilo skoraj sočasno. (slika 26).



Slika 26: Stopnja utrjenosti FF lepila v odvisnosti od časa

4.6 REZULTATI UGOTAVLJANJA STRIŽNE TRDNOSTI

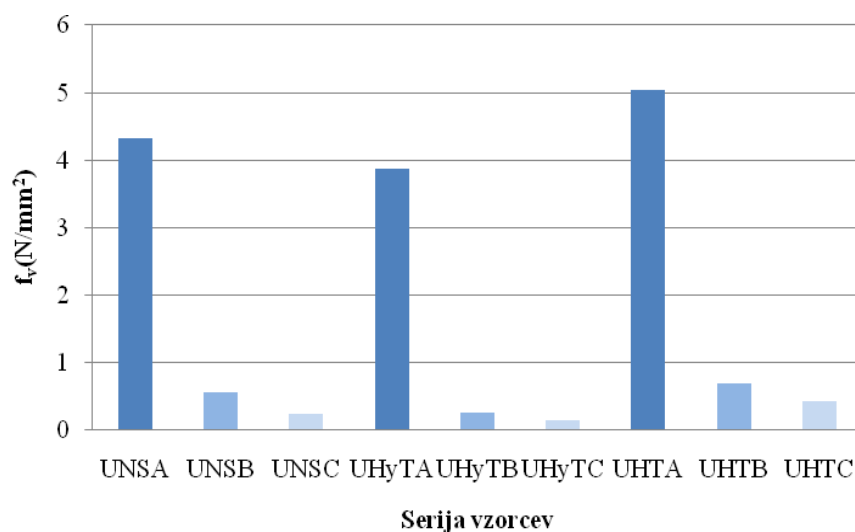
S strižnim testom ugotovimo, kakšno silo prenese lepilni spoj ter do kakšnega loma je pri sami porušitvi prišlo. Glede na maksimalno silo, ki jo je prenesel lepilni spoj, in površino lepilnega spoja smo izračunali strižno trdnost spoja. Lom po lesu pa smo ocenili vizualno. Vrednosti so izračunane na podlagi enajstih meritev in ocen.

Pri lepljenju z UF lepilom smo najboljšo trdnost spoja, 5,03 MPa, izmerili pri NS-HT, pri 75 % lomu po lesu. Največji delež loma po lesu pa smo zabeležili pri NS, 94 % (preglednica 10).

Preglednica 10: Strižna trdnost in delež loma po lesu za UF lepilo

UF	Statistični parameter	Strižna trdnost (MPa)			Lom po lesu (%)		
		Priprava A.	Priprava B	Priprava C	Priprava A	Priprava B	Priprava C
NS	Minimum	3,66	0,00	0,00	70	0	0
	Povprečje	4,32	0,55	0,24	94	0	2
	St. odklon	0,74	0,41	0,38	10	0	2
NS-HyT	Minimum	3,05	0,00	0,00	45	0	0
	Povprečje	3,88	0,26	0,15	82	0	1
	St. odklon	0,52	0,31	0,22	23	0	4
NS-HT	Minimum	4,51	0,00	0,00	30	0	0
	Povprečje	5,03	0,70	0,42	75	0	5
	St. odklon	0,39	0,29	0,66	22	0	9

Iz rezultatov za preskušance, namenjene uporabi v suhih pogojih (A), je razvidno, da smo največjo trdnost pri lepljenju z UF lepilom izmerili pri NS-HT (5,03 MPa), nekoliko nižjo pri NS (4,32 MPa), najnižjo pa pri NS-HyT (3,88 MPa). Največji lom po lesu smo zabeležili pri NS, pri obeh modificiranih oblikah je bila ta vrednost nekoliko manjša. Iz tega lahko zaključimo, da je UF lepilo dokaj dobro opravilo svojo funkcijo, saj je lom po lesu dokaj visok. Povsem drugačno sliko zasledimo pri ostalih pripravah preskušancev. Tu je lom po lesu bolj ali manj enak 0, kar pomeni, da je UF lepilo popustilo večinoma po spoju (slika 27).



Slika 27: Grafični prikaz povprečnih strižnih trdnosti serij lepljenih z UF lepilom

Rezultati so bolj ali manj pričakovani; najboljše rezultate smo dobili pri lepljenju HT, kar je glede na najnižji pH logično, saj je UF lepilo hitreje in bolje utrilo. Slabšo trdnost bi lahko izpostavili le pri NS-HyT, kjer bi lahko vzrok zmanjšane trdnosti bila variabilnost lesa.

Pri lepljenju s FF lepilom smo najboljšo trdnost spoja, 5,33 MPa, zopet izmerili pri NS-HT, tokrat pri nekoliko slabšem lomu po lesu, 53 %. Največji delež loma po lesu smo zabeležili pri NS, kar 99 % (preglednica 11).

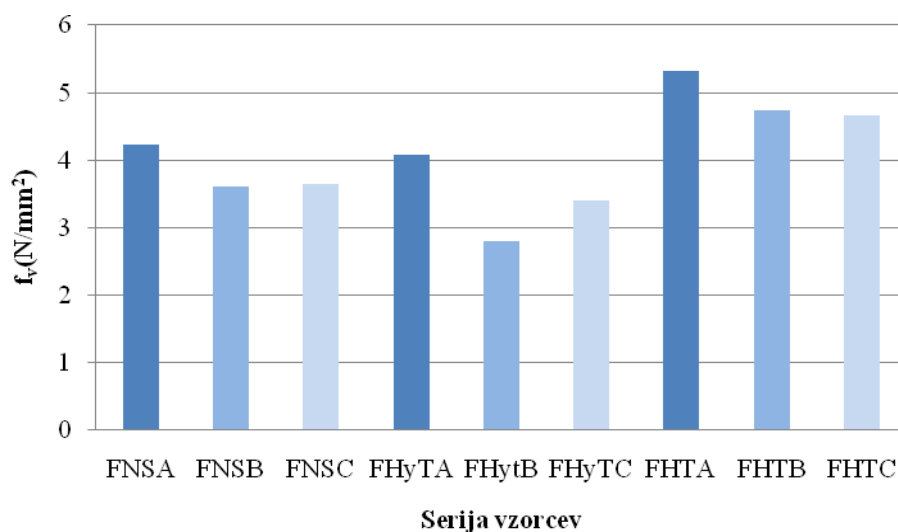
Preglednica 11: Strižna trdnost in delež loma po lesu za FF lepilo

FF	Statistični	Strižna trdnost (MPa)			Lom po lesu (%)		
		Priprava	Priprava	Priprava	Priprava	Priprava	Priprava
Preskušanci	parameter	A	B	C	A	B	C
NS	Minimum	3,79	3,19	3,28	60	90	35
	Povprečje	4,23	3,60	3,64	94	99	88
	St. odklon	0,28	0,20	0,27	12	3	22
NS-HyT	Minimum	1,53	0,96	3,09	70	55	50
	Povprečje	4,07	2,81	3,41	91	81	80
	St. odklon	0,92	0,79	0,25	11	17	20
NS-HT	Minimum	3,56	3,45	3,75	15	15	5
	Povprečje	5,33	4,74	4,66	53	37	20
	St. odklon	0,94	0,59	0,54	36	31	27

Podobno kot pri lepljenju z UF lepilom smo tudi pri lepljenju s FF lepilom najboljše rezultate dobili pri NS-HT (5,33 MPa), slabšo trdnost smo ugotovili za NS (4,23 MPa), najslabšo pa za NS-HyT (4,07). Velja omeniti, da sta obe obliki modificiranega lesa boljše trdnost pokazali pri lepljenju s FF lepilom, nemodificiran les pa pri lepljenju z UF lepilom. Opazili smo tudi, da se je FF lepilo dokaj dobro obneslo tudi po večurnem kuhanju preskušancev v vreli vodi (C), saj se trdnost ni bistveno poslabšala (slika 28).

Nepričakovano se je lepljenje s FF lepilom najboljše obneslo pri NS-HT, kar je v nasprotju z našo hipotezo, saj je bil ta les najbolj kisel med proučevanimi (slika 28).

Trdnost pri lepljenju se tudi kljub nižjemu pH, ki je posledica modifikacije, ni poslabšala. Opazili smo celo rahlo povišanje strižne trdnosti lepilnega spoja glede na kontrolne preskušance (slika 28).



Slika 28: Grafični prikaz povprečnih strižnih trdnosti serij lepljenih s FF lepilom

Zaključimo lahko, da lahko termično modificiran les brez težav lepimo tako z UF lepilom kot s FF lepilom. Pri lepljenju z UF lepilom predstavlja povečana kislost termično modificiranega lesa ugodno situacijo za utrjevanje in lepilo utrdi hitreje in bolje. FF lepilo pa ima tovarniško dodane dovolj baze oziroma pufrov, ki preprečijo potencialno spremembo kislosti okolja med lepljenjem zaradi kislin, ki so posledica termične modifikacije. Smiselno bi bilo poskus ponoviti tudi z drugimi lesnimi vrstami in več različnimi lepili, saj bi tako dobili celovito sliko vpliva termične modifikacije lesa na lepljenje z lepili za les.

5 SKLEPI

V raziskavi za diplomsko nalogo smo ugotovili, da je ravnovesna vlažnost termično modificiranega lesa nižja od nemodificiranega lesa. Razlika v ravnovesni vlažnosti se s trajanjem termične modifikacije povečuje. Razlika v vlažnosti med nemodificiranim in termično modificiranim lesom, ki sta bila predhodno klimatizirana v standardni klimi, je bila kar 4,6 %.

Ugotovili smo tudi, da se vrednost pH zmanjšuje s termično modifikacijo lesa. Daljša in intenzivnejša ko je modifikacija, nižja je vrednost pH. Vrednost pH nemodificiranega lesa je znašala 4,74, termično modificiranega do hidrotermolize 4,08 in termično modificiranega 3,93 enote. Reološke lastnosti so se pri lepljenju z UF lepilom najbolj razlikovale v začetni fazi. V končni fazi utrjevanja ni bilo opaznih večjih razlik v elastičnem in viskoznem modulu, iz česar lahko sklenemo, da sprememba pH vrednosti ni bistveno vplivala na utrjevanje UF lepila.

Nekoliko drugače se je obnašalo FF lepilo, pri katerem so bile opazne večje razlike v končnih vrednostih prej omenjenih modulov. Najboljše rezultate smo zabeležili pri termično modificiranem lesu, slabše pri lesu, modificiranem do hidrotermolize, in najslabše pri nemodificiranem lesu. Ta rezultat je v nasprotju z našimi pričakovanji.

Z dielektrično analizo smo ugotovili, da sta obe lepili izkazovali večjo začetno hitrost utrjevanja pri lepljenju modificiranega lesa. Končna stopnja utrjenosti pa je bila za obe lepili najprej dosežena pri lepljenju nemodificiranega lesa.

S testiranjem strižne trdnosti lepilnega spoja smo ugotovili, da je lepljenje termično modificiranega lesa primerljivo oziroma celo boljše od lepljenja nemodificiranega lesa.

Zaključimo lahko, da zmanjšana vrednost pH termično modificiranega lesa ni vplivala na kvaliteto lepljenja z uporabljenima UF in FF lepiloma.

6 POVZETEK

Termično modificiran les se večinoma uporablja za samostojne elemente. Zaradi težav pri lepljenju, se manj uporabljajo lepljeni elementi iz termično modificiranega lesa. Največje težave so prisotne pri lepljenju s fenol- in resorcinol-formaldehidnimi lepili. V diplomskem delu smo to hipotezo preverili.

V ta namen smo dve vrsti termično modificiranega lesa in nemodificiran les smreke (*Picea abies* L.) zlepili z dvema konstrukcijskima lepiloma, urea-formaldehidnim (UF) in fenol-formaldehidnim (FF) lepilom. Za UF lepilo je značilno, da hitreje in bolje utrjuje v kislem pH območju, za utrjevanje FF lepila pa je potrebno bazično pH območje.

Najprej smo v raziskavi ugotavljali vlažnost in merili pH vrednost lesa. Med utrjevanjem smo reološke lastnosti spremljali s pomočjo reometra, dielektrične lastnosti sistema les-lepilo pa smo merili s pomočjo dielektrične analize. Mehanske lastnosti lepilnih spojev smo ugotavljali s strižnim testom po standardu SIST-TS CEN/TS 13354:2004

Ugotovili smo, da trajanje termične modifikacije lesa vpliva na znižanje ravnovesne vlažnosti lesa. Razlika v ravnovesni vlažnosti nemodificiranega in termično modificiranega lesa, klimatiziranega v standardni klimi, je bila kar 4,6 %.

Merjenje vrednosti pH je pokazalo, da se vrednost pH zmanjšuje s trajanjem in intenzivnostjo termične modifikacije lesa. Vrednost pH nemodificiranega lesa je znašala 4,74, termično modificiranega do hidrotermolize 4,08 in termično modificiranega lesa 3,93 enote.

Reološke lastnosti so se pri lepljenju z UF najbolj razlikovale v začetni fazi, v končni fazi utrjevanja pa ni bilo opaznih večjih razlik v elastičnem in viskoznem modulu. Večje razlike med omenjenimi moduli smo med utrjevanjem opazili pri lepljenju s FF lepilom.

Dielektrična analiza nam je razkrila, da sta obe lepili izkazovali večjo začetno hitrost utrjevanja pri lepljenju modificiranega lesa. Končna stopnja utrjenosti pa je bila kljub temu najprej dosežena pri lepljenju nemodificiranega lesa.

S testom strižne trdnosti smo ugotovili, da je lepljenje termično modificiranega lesa z UF in FF lepilom primerljivo oziroma celo boljše od lepljenja nemodificiranega lesa.

Zaključimo lahko, da lahko z uporabljenim FF lepilom brez težav lepimo termično modificiran les. Seveda pa se poraja vprašanje, kakšen bi bil rezultat pri lepljenju z enako vrsto lepila drugih proizvajalcev. To vprašanje bi bilo lahko izhodišče za naslednje raziskave.

7 VIRI

- Boonstra M. J., Rijdsdijk J. F., Sander C., Kegel E., Tjeerdsma B., Militz H., Van Acker J., Stevens M. 2006. Microstructural and physical aspects of heat treated wood – part 1. Softwoods. Ciencia y tecnología. Maderas, 8, 3: 193–208
- Boonstra M. J., Tjeerdsma B. 2006. Chemical analysis of heat treated softwoods. Holz als Roh- und Werkstoff, 64, 3: 204–211
- Dwianto W., Tanaka F., Inoue M., Norimoto M. 1996. Crystallinity changes of wood by heat or steam treatment. V: 46th Annual Meeting of the Japan Wood Research Society in Kumamoto
<http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/53214/1/KJ00002498057.pdf>
- Fengel D., Wegener G. 1989. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin, Walter de Gruyter: 613 str.
- Gérardin P., Petrič M., Petrissans M. 2007. Evolution of wood surface free energy after heat treatment. Polymer Degradation and Stability, 92, 4: 653–657
- Gorišek Ž. 2007. Modifikacija lesa. Korak, 8, 6: 26–29
- Hill C. 2006. Wood modification. Chemical, thermal and other processes. Chichester, John Wiley & Sons: 239 str.
- Kariž M., Šernek M. 2008. Lepljenje termično modificiranega lesa. Les, 60, 7/8: 275–282
- Kortelainen Metsä S., Antikainen T., Viitaniemi P. 2006. The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pine and Norway spruce heat-treated at 170 °C, 190 °C, 210 °C and 230 °C. Holz als Roh- und Werkstoff, 64, 3: 192–197
- Bois perdure
http://www2.spm.slu.se/bitwon/prodmeths/Leboisperdure_process.doc

- 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
- Rapp A. O. 2001. Review on heat treatments of wood. V: Proceedings of the special seminar held in Antibes, France, 9 February 2001, COST Action E22, Environmental optimisation of wood protection
- Rep G., Pohleven F. 2002. Wood modification – a promising method for wood preservation – Modifikacija drva – obečavajuča metoda za zaščito drva. *Drvena industrija*, 52, 2: 71–76
- Rep G., Pohleven F., Bučar B. 2004. Characteristics of thermally modified wood in vacuum. International Research Group on Wood Preservation. IRG 35, 6-10 June 2004 Ljubljana, Slovenia. IRG/WP 04-40287: 9 str.
- Sailer M., Rapp A. O., Leithoff H. 2000. Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil heat treatment. IRG/W 00-40162: 12 str.
- SIST-TS CEN/TS 13354:2004. Masivne lesne plošče – Kakovost zlepljenosti – Preskusna metoda. Solid wood panels – Bonding quality – Test method
- Stamm A. J. 1961. Three methods for determining the pH of wood and paper. *Forest Product Journal*, 11, 7: 310–312
- 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
- Šega B. 2003. Osnove lepljenja lesa (študijsko gradivo). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 62 str.
- Šegedin P. 1996. Osnove kemijskega računanja. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 149 str.

- Šernek M., Boonstra M., Pizzi A., Despres A., Gerardin P. 2008. Bonding performance of heat treated wood with structural adhesives. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 66, 3: 175–180
- 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. September 6th. 2007, 31–37
- Šušteršič Z., Dimitrievski I. 2002. Razpad sekundarne mreže in disipacija energije v polarnih polimerih. *Materiali in tehnologije*, 36, 5: 237–241
- Thermo Wood Handbook 2003. Finnish Thermowood Association, Helsinki, Finland
http://www.thermowood.fi/data.php/200312/795460200312311156_tw_handbook.pdf
- Tišler V., Malnarič A. 2002. pH vrednosti lesa. *Les*, 54, 10: 320–324
- Torelli N., Čufar K. 1995. Mexican tropical hardwoods. pH value. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 53: 133–134
- Torkar S. 1999. Spreminjanje pH vrednosti lesa v postopku sušenja. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 32 str.
- Yildiz S., Gezer E. D., Yildiz U. C. 2006. Mechanical and chemical behavior of spruce modified by heat. *Building and Environment*, 41: 1762–1766
- Zupančič Valant A. 2007. Uvod v reologijo. Ljubljana, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 98 str.

ZAHVALA

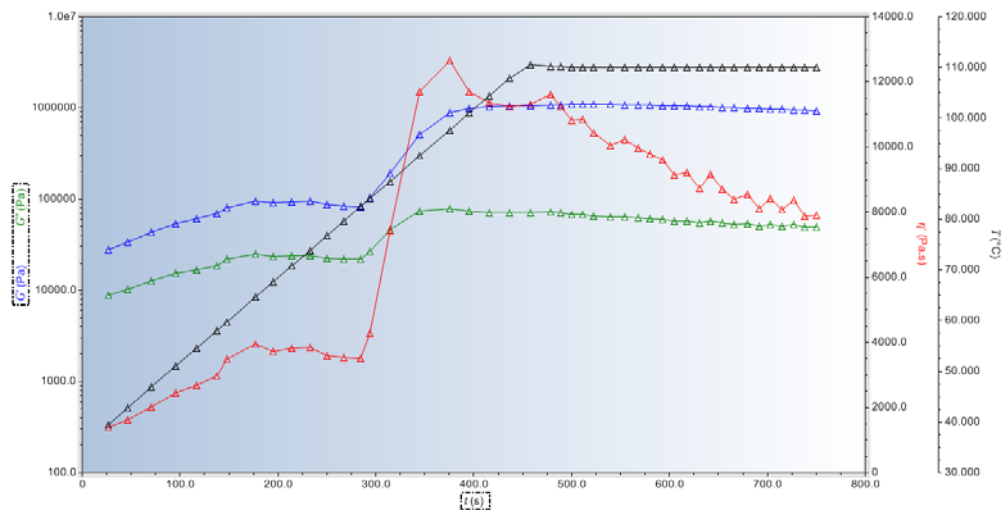
Iskrena zahvala mentorju, izr. prof. dr. Milanu Šerneku, za pomoč in usmerjanje pri eksperimentih in pisanju diplomske naloge.

Najlepša hvala recenzentu, prof. dr. Francu Pohlevnu, za strokovno recenzijo diplomskega dela.

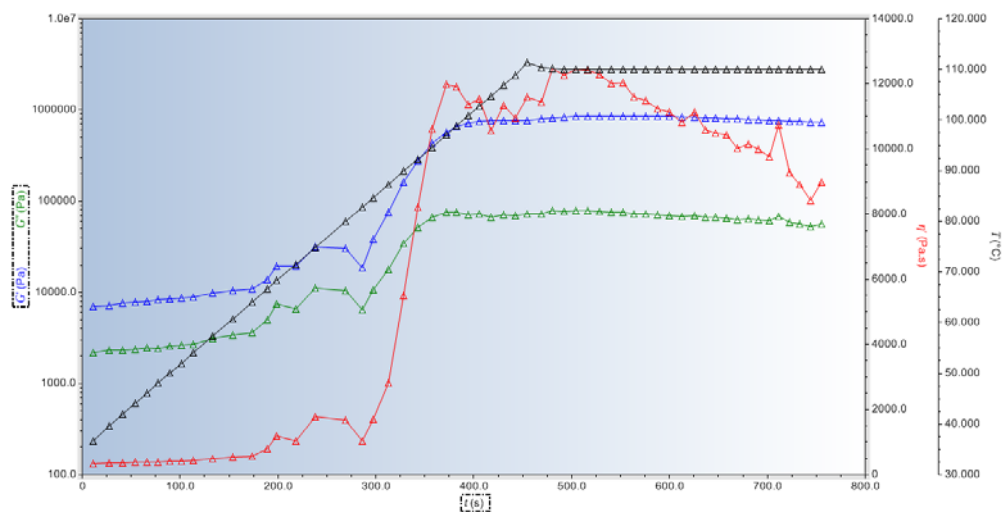
Zahvaljujem se tudi asistentu Mirku Karižu za pomoč pri izvajanju poskusov, iskanju virov ter za nasvete. Zahvala tudi tehničnemu sodelavcu Janezu Renku za vso pomoč pri poskusih ter asistentu mag. Alešu Stražetu za pomoč pri izvedbi klimatiziranja lesa.

PRILOGE

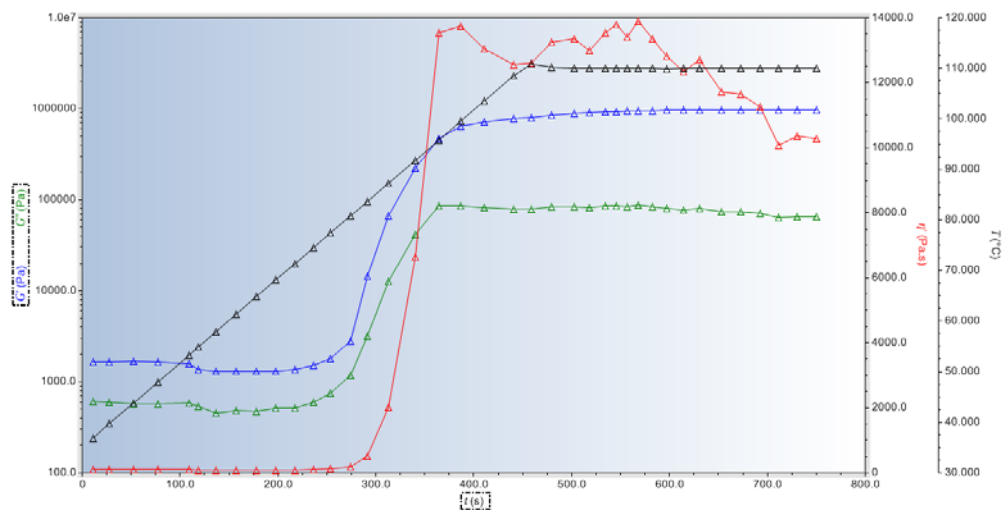
Priloga A: Karakteristična krivulja reoloških lastnosti za NS pri lepljenju z UF lepilom



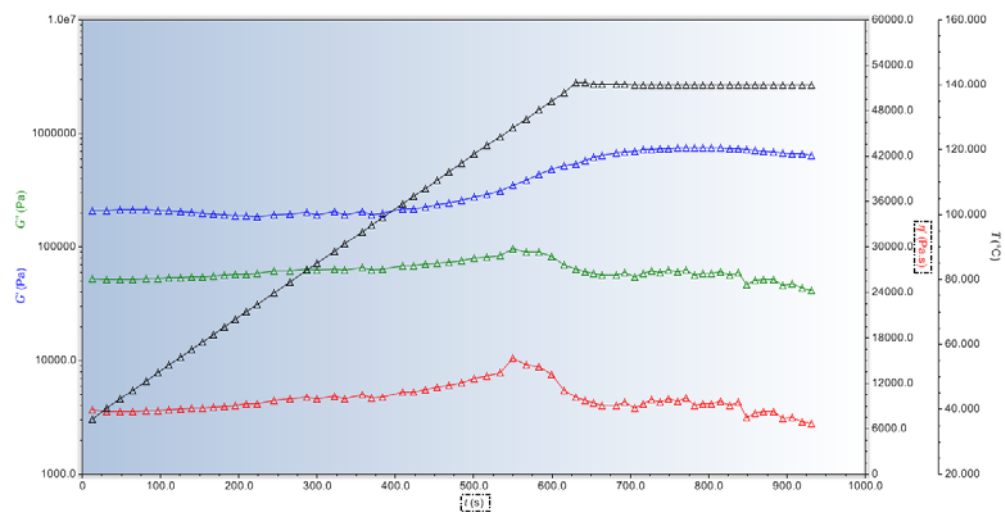
Priloga B: Karakteristična krivulja reoloških lastnosti za NS-HyT pri lepljenju z UF lepilom



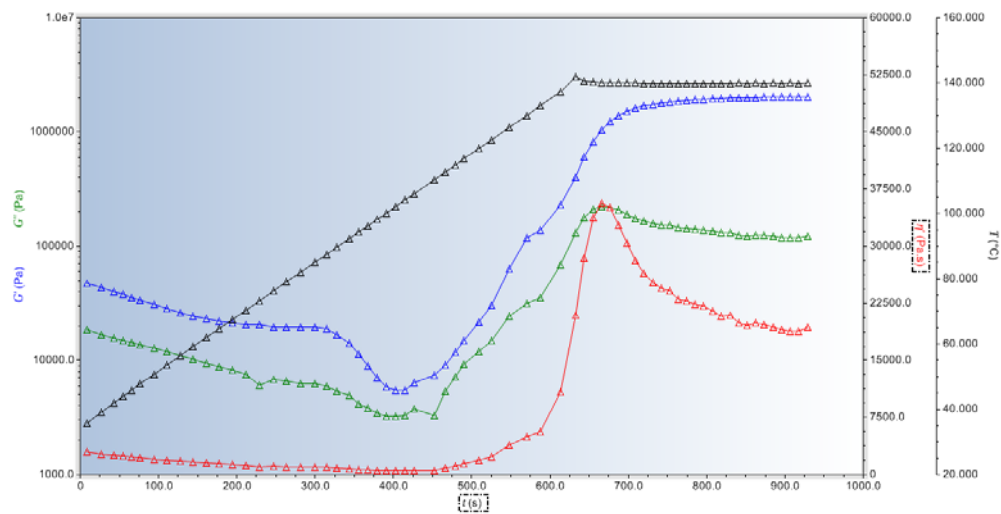
Priloga C: Karakteristična krivulja reoloških lastnosti za NS-HT pri lepljenju z UF lepilom



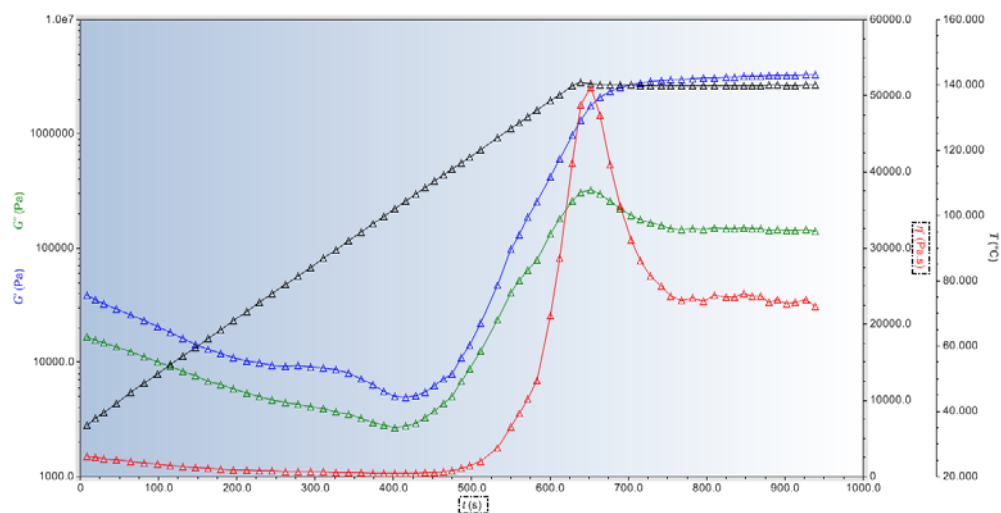
Priloga D: Karakteristična krivulja reoloških lastnosti za NS pri lepljenju s FF lepilom



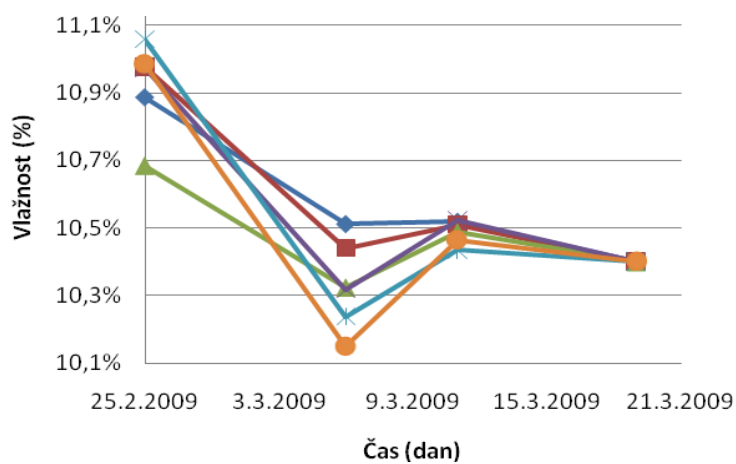
Priloga E: Karakteristična krivulja reoloških lastnosti za NS-HyT pri lepljenju s FF lepilom



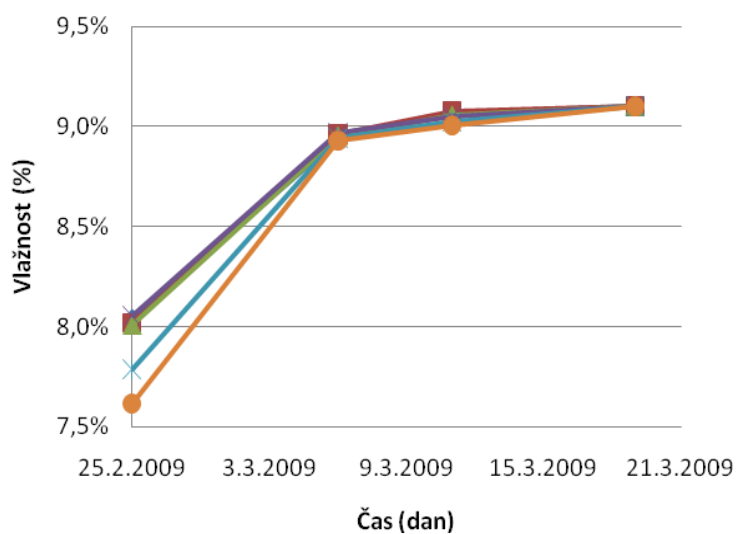
Priloga F: Karakteristična krivulja reoloških lastnosti za NS-HT pri lepljenju s FF lepilom



Priloga G: Vlažnost med klimatiziranjem za NS



Priloga H: Vlažnost med klimatiziranjem za NS-HyT



Priloga I: Vlažnost med klimatiziranjem za NS-HT

