

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Gašper KRANJEC

**STRIŽNA TRDNOST IN TRAJNOST SPOJEV LEPLJENIH Z
LEPILOM IZ UTEKOČINJENEGA LESA**

DIPLOMSKI PROJEKT

Univerzitetni študij - 1. stopnja

**SHEAR STRENGTH AND DURABILITY OF BONDS MADE
WITH ADHESIVE FROM LIQUEFIED WOOD**

B. SC. THESIS

Academic Study Programmes

Ljubljana, 2010

Diplomski projekt je zaključek univerzitetnega študija lesarstva prve stopnje. Opravljen je bil v laboratoriju Katedre za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin, Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, kjer so bile opravljene vse laboratorijske analize.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega projekta imenoval izr. prof. dr. Milana Šerneka, za recenzenta pa prof. dr. Marka Petriča.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Gašper Kranjec

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Du1
DK	UDK 630*824.89
KG	lepilni spoj/trajnost/strižna trdnost/utekočinjanje lesa/topol/lepilo
AV	KRANJEC, Gašper
SA	ŠERNEK, Milan (mentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2010
IN	STRIŽNA TRDNOST IN TRAJNOST SPOJEV LEPLJENIH Z LEPILOM IZ UTEKOČINJENEGA LESA
TD	Diplomski projekt (Univerzitetni študij – 1. stopnja)
OP	XI, 56 str., 9 pregl., 26 sl., 3 pril., 22 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Raziskovali smo možnost uporabe utekočinjenega lesa kot surovine za izdelavo lepil. Les smo utekočinili na osnovi že znanih postopkov utekočinjenja. Z namenom ugotavljanja vpliva dodatkov na povečanje stopnje zamreženja in posledično na trajnost lepilnega spoja smo pripravili 3 različne lepilne mešanice, in sicer lepilno mešanico iz utekočinjenega lesa in moke; lepilno mešanico iz utekočinjenega glicerola in moke; ter lepilno mešanico iz utekočinjenega lesa, melamin-urea-formaldehidnega (MUF) lepila in moke. Ker smo lepilne mešanice uporabili pri visokofrekvenčnem lepljenju, smo jim najprej izmerili dielektrične lastnosti v odvisnosti od frekvence. Lepila smo testirali po standardu SIST EN 12765, ki se nanaša na duromerna lepila za nekonstrukcijsko uporabo. Dvoslojne bukove lepljence smo razžagali v strižne preskušance in jih testirali s trgalnim strojem Zwick Roell Z005. Ugotovili smo, da strižna trdnost spojev, izdelanih z lepilom iz utekočinjenega lesa in moke, ni dosegla minimalne vrednosti po standardu, ki znaša 10 N/mm^2 . Najvišja povprečna strižna trdnost lepilnega spoja je pri teh preskušancih dosegla vrednost $7,8 \text{ N/mm}^2$. Strižna trdnost spojev, izdelanih z lepilom iz utekočinjenega lesa in moke, je v odvisnosti od časa zelo hitro padala, saj so se vrednosti že po enem tednu od zaključka lepljenja ustalile okoli 1 N/mm^2 . Lepilna mešanica iz utekočinjenega glicerola in moke je izkazovala podobne oziroma celo boljše rezultate glede strižne trdnosti kot lepilna mešanica iz utekočinjenega lesa in moke. Utekočinjen les z dodatkom MUF lepila in moke je pridobil tako na strižni trdnosti, kot tudi na trajnosti lepilnega spoja, saj so vrednosti presegle minimalne zahteve standarda.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Du1

DC UDC 630*824.89

CX adhesive bond/durability/shear strength/wood liquefaction/poplar/adhesive

AU KRANJEC, Gašper

AA ŠERNEK, Milan (supervisor)/PETRIČ, Marko (reviewer)

PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34

PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology

PY 2010

TI SHEAR STRENGTH AND DURABILITY OF BONDS MADE WITH ADHESIVE FROM LIQUEFIED WOOD

DT B. Sc. Thesis (Academic Study Programmes)

NO XI, 56 p., 9 tab., 26 fig., 3 ann., 22 ref.

LA sl

AL sl/en

AB We investigated the possibility of using liquefied wood as raw material for adhesive mixtures. The wood was liquefied by already known procedures of liquefaction. To determine the effect of additives on cross-linking, and thus to increase the durability of adhesive bond 3 different adhesive mixtures: mixture of liquefied wood and flour, mixture of liquefied glycerin and flour, and mixture of liquefied wood, melamine-urea formaldehyde (MUF) adhesive and flour were prepared. Since the adhesive mixtures were used for bonding in high frequency electromagnetic field, we have first measured the dielectric properties as a function of frequency. According to SIST EN 12765 standard, referring to the thermosetting wood adhesives for the non-structural applications, new adhesives were studied. Double-layered beech bonded samples were tested on the Zwick Roell Z005 universal testing machine. We found out that the shear strength of bonds made with adhesive from liquefied wood did not reach 10 N/mm^2 minimum value of the standard. The highest average shear strength of adhesive bond in these specimens reached the value of $7,8 \text{ N/mm}^2$. Shear strength of bonds made with adhesive from liquefied wood as a function of time dropped very quickly, as the values became stable around value of 1 N/mm^2 already 1 week after the completion of the bonding. Adhesive mixture of liquefied glycerin and flour showed similar or even better results for the shear strength than a mixture of liquefied wood and flour. With the addition of MUF adhesive, liquefied wood obtained the strong shear strength, as well as the durability of adhesive bond.

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	1
1.2 CILJI NALOGE	2
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 DEFINICIJA LESA.....	3
2.2 KEMIČNA ZGRADBA LESA	3
2.2.1 Celuloza	4
2.2.2 Hemiceluloze	4
2.2.3 Lignin.....	5
2.2.4 Ekstraktivne snovi.....	5
2.3 UTEKOČINJEN LES.....	6
2.3.1 Utekočinjenje s polihidričnimi alkoholi.....	7
2.3.2 Utekočinjenje s fenoli	7
2.3.3 Mehanizem utekočinjenja.....	8
2.3.4 Uporaba utekočinjenega lesa.....	9
2.3.4.1 Fenol-formaldehidne smole.....	9
2.3.4.2 Epoksidne smole.....	9
2.3.4.3 Poliuretanske pene.....	10
2.3.4.4 Lepila.....	10
2.4 VISOKOFREKVENČNO SEGREVANJE.....	11

2.4.1	Splošno o segrevanju z visoko frekvenco.....	11
2.4.2	Električne lastnosti snovi	12
2.4.2.1	Dielektrična vrednost snovi.....	12
2.4.2.2	Izgubni faktor	13
2.4.2.3	Faktor intenzivnosti segrevanja.....	13
2.4.3	Porazdelitev temperature skozi presek lesa pri segrevanju	14
3	MATERIAL IN METODE	15
3.1	MATERIALI	15
3.1.1	Les	15
3.1.1.1	Topol (<i>Populus</i> spp.)	15
3.1.1.2	Bukev (<i>Fagus sylvatica</i> L.)	16
3.1.2	Kemikalije	17
3.1.2.1	Glicerol	17
3.1.2.2	Žveplova(VI) kislina	17
3.1.2.3	Melamin-urea-formaldehidno lepilo	18
3.2	METODE	19
3.2.1	Utekočinjenje lesa	19
3.2.2	Termokemična pretvorba glicerola	21
3.2.3	Izdelava lepilnih mešanic	21
3.2.4	Ugotavljanje dielektričnih lastnosti lepilnih mešanic	22
3.2.5	Nanos lepila in lepljenje lamel v visokofrekvenčni stiskalnici.....	23
3.2.6	Izdelava preskušancev za testiranje lepilnih spojev.....	24
3.2.6.1	Standard SIST EN 12765:2002 – Razvrstitev duromernih lepil za les za nekonstrukcijsko uporabo.....	24
3.2.6.2	Standard SIST EN 205:2003 – Lepila – Lepila za les za nekonstrukcijsko uporabo – Ugotavljanje natezno strižne trdnosti spojev s preklopom.....	26
3.2.6.3	Izdelava preskušancev	27
3.2.6.4	Testiranje natezno strižne trdnosti lepilnih spojev	29
4	REZULTATI.....	32
4.1	TEMPERATURA LEPILNEGA SPOJA MED VF SEGREVANJEM.....	32
4.2	DIELEKTRIČNE LASTNOSTI LEPILNIH MEŠANIC	34
4.2.1	Dielektrične lastnosti lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa in moke	34
4.2.2	Dielektrične lastnosti lepilne mešanice iz utekočinjenega glicerola in moke	35

4.2.3 Dielektrične lastnosti lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke	36
4.3 PRIMERJAVA DIELEKTRIČNIH LASTNOSTI VSEH TREH LEPILNIH MEŠANIC	37
4.3.1 Dielektrična vrednost lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence EM polja	37
4.3.2 Izgubni faktor lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence EM polja.....	38
4.3.3 Dielektrični faktor izgub lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence EM polja	39
4.4 REZULTATI MERITEV STRIŽNE TRDNOSTI IN TRAJNOSTI LEPILNEGA SPOJA TER OCENJEVANJA LOMA PO LESU	40
4.4.1 Strižna trdnost lepilnega spoja ter ocena loma po lesu lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa in moke	40
4.4.2 Strižna trdnost lepilnega spoja ter ocena loma po lesu lepilne mešanice iz utekočinjenega glicerola in moke	42
4.4.3 Strižna trdnost lepilnega spoja ter ocena loma po lesu lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke.....	44
4.5 PRIMERJAVA STRIŽNE TRDNOSTI LEPILNEGA SPOJA TER OCENE LOMA PO LESU VSEH TREH LEPILNIH MEŠANIC	46
5 RAZPRAVA IN SKLEPI.....	49
5.1 RAZPRAVA.....	49
5.2 SKLEPI.....	52
VIRI	53

ZAHVALA

PRILOGE

KAZALO PREGLEDNIC

str.

Preglednica 1: Trajnostni razredi in primeri uporabe lepil za nekonstrukcijsko uporabo	25
Preglednica 2: Pogoji priprave preskušancev in zahteve za posamezen trajnostni razred	25
Preglednica 3: Temperatura lepilnega spoja med VF stiskanjem	32
Preglednica 4: Povprečne vrednosti ϵ , $\tan \delta$ in ϵ'' za lepilno mešanico iz utekočinjenega lesa in moke v odvisnosti od frekvence	34
Preglednica 5: Povprečne vrednosti ϵ , $\tan \delta$ in ϵ'' za lepilno mešanico iz utekočinjenega glicerola in moke v odvisnosti od frekvence	35
Preglednica 6: Povprečne vrednosti ϵ , $\tan \delta$ in ϵ'' za lepilno mešanico iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke v odvisnosti od frekvence	36
Preglednica 7: Povprečne vrednosti strižnih trdnosti ter loma po lesu pri lepilni mešanici iz utekočinjenega lesa in moke	40
Preglednica 8: Povprečne vrednosti strižnih trdnosti ter loma po lesu pri lepilni mešanici iz utekočinjenega glicerola in moke	42
Preglednica 9: Povprečne vrednosti strižnih trdnosti ter loma po lesu pri lepilni mešanici iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke	44

KAZALO SLIK

str.

Slika 1: Toplotni profil skozi presek lesa pri klasičnem (levo) in pri VF (desno) segrevanju.....	14
Slika 2: Kemijska formula glicerola.....	17
Slika 3: Kemijska formula žveplove(VI) kisline.....	18
Slika 4: Topolovina v stekleni reaktorski posodi	19
Slika 5: Reaktorska posoda, mehansko mešalo ter hladilnik za odvajanje reakcijske vode	20
Slika 6: Sonda za merjenje dielektričnih lastnosti tekočin (Agilent 16452 Liquid Test Fixture)	22
Slika 7: Postavitev lepljencev v visokofrekvenčno stiskalnico	24
Slika 8: Oblika preskušancev za ugotavljanje natezno strižne trdnosti lepljenih spojev	26
Slika 9: Zažagovanje utorov do lepilnega spoja.....	28
Slika 10: Postavitev preskušancev v klima komoro za kondicioniranje lesa v standardni klimi.....	28
Slika 11: Testirni stroj Zwick Roell Z005	29
Slika 12: Merjenje dolžine (levo) ter širine(desno) strižne ploskve preskušanca	30
Slika 13: Vpetje preskušanca v čeljusti trgalnega stroja	30
Slika 14: Ocena loma po lesu; 100 % lom po lesu (zgoraj) in 0 % lom po lesu (spodaj)	31
Slika 15: Temperatura lepilnega spoja med VF stiskanjem	33
Slika 16: Primerjava dielektričnih vrednosti vseh treh lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence	37
Slika 17: Primerjava izgubnih faktorjev vseh treh lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence	38
Slika 18: Primerjava dielektričnih faktorjev izgub vseh treh lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence	39
Slika 19: Časovna sprememba strižne trdnosti lepilnega spoja iz lepilne mešanice, sestavljene iz utekočinjenega lesa in moke.....	41
Slika 20: Lom po lesu pri preskušancih, zlepljenih z lepilno mešanico iz utekočinjenega lesa in moke	41
Slika 21: Časovna sprememba strižne trdnosti lepilnega spoja iz lepilne mešanice, sestavljene iz utekočinjenega glicerola in moke	43

Slika 22: Lom po lesu pri preskušancih, zlepljenih z lepilno mešanico iz utekočinjenega glicerola in moke	43
Slika 23: Časovna sprememba strižne trdnosti lepilnega spoja iz lepilne mešanice, sestavljene iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke	45
Slika 24: Lom po lesu pri preskušancih, zlepljenih z lepilno mešanico iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke.....	45
Slika 25: Primerjava spremembe strižne trdnosti lepilnega spoja vseh treh lepilnih mešanic v odvisnosti od časa.....	47
Slika 26: Primerjava ocen loma po lesu pri preskušancih, zlepljenih z lepilnimi mešanicami v odvisnosti od časa.....	48

KAZALO PRILOG

Priloga A: Strižne trdnosti lepilnega spoja lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa in moke

Priloga B: Strižne trdnosti lepilnega spoja lepilne mešanice iz utekočinjenega glicerola in moke

Priloga C: Strižne trdnosti lepilnega spoja lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke

1 UVOD

Pri proizvodnji pohištva in lesnih kompozitov v Evropi letno porabimo več kot 5 milijonov ton sintetičnih lepil. Večina teh lepil vsebuje fenol, rezorcinol, ureo ali melamin ter formaldehid. Poleg tega ta lepila vsebujejo tudi določene količine toksičnih komponent in hlapnih organskih spojin. Zaradi tega so sintetična lepila na osnovi formaldehida problematična iz več vidikov. V zadnjih desetletjih so z namenom zmanjšanja emisije formaldehida iz lepil razvijali in uvajali lepila iz naravnih obnovljivih virov v lesno industrijo. Na žalost pa so ti poskusi večinoma spodleteli zaradi drage proizvodnje in neustreznih lastnosti, kar je posledica pomanjkanja znanja in ustrezne tehnologije. Dandanes je situacija drugačna, saj so bili razviti in patentirani postopki proizvodnje različnih polimerov iz naravnih obnovljivih surovin.

Sintetična lepila v osnovi proizvajamo iz nafte, ki je neobnovljiv vir, poleg tega pa cena te surovine na daljši rok neprestano raste. Posledice tega bodo velike in bodo zmanjšale konkurenčnost sintetičnih lepil na trgu. Razvoj novih lepil tako predstavlja velik ekonomski izziv v želji po manjši odvisnosti od nafte ter težnji k uporabi naravnih, obnovljivih in ekološko prijaznih virov za proizvodnjo lepil.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Utekočinjen les je primerna surovina za izdelavo lepil, saj je polimerne narave in lahko pri določenih pogojih zamreži. Lepljenje z lepili na osnovi utekočinjenega lesa daje spoje, ki imajo takoj po lepljenju zadostno trdnost, nato pa trdnost s časom pada, lepilni spoj pa popusti. Eden izmed problemov lepljenja z lepili na osnovi utekočinjenega lesa je trajnost lepilnih spojev.

1.2 CILJI NALOGE

Cilji diplomske naloge so:

- ugotoviti strižno trdnost spojev, izdelanih z lepilom iz utekočinjenega lesa, z uporabo visokofrekvenčnega segrevanja,
- proučiti vpliv časa na spremembe strižne trdnosti lepilnega spoja in
- ugotoviti vpliv dodatkov lepilu iz utekočinjenega lesa na zamreženje in trajnost lepilnega spoja.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Predvidevamo, da:

- bo z uporabo visokofrekvenčnega segrevanja mogoče hitro utrditi lepilo iz utekočinjenega lesa in
- bomo z dodatki povečali stopnjo zamreženja ter posledično trdnost in trajnost lepilnega spoja.

2 PREGLED OBJAV

2.1 DEFINICIJA LESA

Tehnično gledano je les mogoče definirati kot trdo, vlakneno snov pod skorjo debel in vej dreves in grmov. Botanično pa je les sekundarni ksilem, ki ga kambij v procesu sekundarne debelitvene rasti proizvaja navznoter, v smeri stržena.

Njegova zgradba je zelo pestra. Sestavljajo ga različna tkiva in celice kot so: osnovno vlakneno tkivo in razni tipi vlaken, trahejni členi, aksialni in trakovni parenhim itd. Kemično ga sestavljajo celuloza, hemiceluloze, lignin, ekstraktivne snovi in neorganske mineralne snovi, ki jih skupaj označujemo kot pepel (Čufar, 2006).

Največje prednosti lesa kot materiala so njegova obnovljivost, biološka razgradljivost, razširjenost, majhna energijska potratnost pri izdelavi proizvodov, vsestranska uporabnost, visoka trdnost glede na gostoto, relativna enostavnost in čistost pridobivanja, predelave in obdelave.

2.2 KEMIČNA ZGRADBA LESA

Celična stena sestoji iz makromolekulskih spojin in spojin z nizko molekulsko maso. Osnovne stenske sestavine so celuloza, hemiceluloze in lignin, v manjših količinah pa nastopajo še pektini, ekstraktivne in mineralne snovi.

Les je sestavljen iz približno 50 % ogljika, 44 % kisika, 6 % vodika in majhne količine anorganskih sestavin. Kemijsko se pojavljajo razlike med iglavci in listavci. V splošnem imajo iglavci višji delež lignina in nižji delež pentozanov v primerjavi z listavci, medtem ko je delež celuloze pri iglavcih in listavcih približno enak (Fengel in Wegener, 1984).

2.2.1 Celuloza

Celuloza je najbolj razširjen polimer na svetu. Odkrijemo jo v najbolj razvitih drevesnih vrstah, pa tudi v enostavnejših organizmih kot so bakterije. Celuloza tvori ogrodje celične stene lesa.

V normalnem zrelem lesu iglavcev in listavcev je delež celuloze precej stalen (42 ± 2 %). Celuloza je homopolisaharid iz β -D-glukopiranoznih enot, povezanih z (1 $\rightarrow$ 4)-glikozidnimi vezmi. Od drugih rastlinskih polisaharidov se razlikuje po tem, da (a) sestoji iz zelo dolgih molekulskih verig, (b) vsebuje le en ponavljajoči se heksozni ostanek in (c) je sestavljena iz kristalov. Zaradi svojih kemičnih in fizikalnih lastnosti, kot tudi supramolekularne zgradbe, predstavlja glavno sestavino rastlinskih celični sten in tako tudi lesa. Polimerizacijska stopnja celuloze je v sekundarni steni do 10.000 (približno 5 μ m) v primarni pa 2.000 do 4.000. Linearne celulozne molekule močno težijo k tvorbi intra- in inter-molekularnih vezi, zato se združujejo v mikrofibrile, v katerih se menjavajo kristali, kjer celulozne molekule potekajo paralelno, z amorfnimi regijami. Mikrofibrile so debele 1-2 nm v primarni in približno 10 nm v sekundarni steni (Fengel in Wegener, 1989).

2.2.2 Hemiceluloze

Tudi hemiceluloze predstavljajo oporni material v celični steni lesa. So necelulozni polisaharidi. Za razliko od celuloze jih sestavljajo različne sladkorne enote. Njihove molekularne verige so precej krajše od celuloze in razvejane. Polioze se relativno hitro hidrolizirajo v svoje monomerne komponente: D-glukozo, D-manozo, D-ksilozo, D-arabinozo, L-ramnozo, D-glukuronsko kislino, 4-O-metil-D-glukuronsko kislino in D-galakturonsko kislino. Polimerizacijska stopnja polioz je le okrog 200.

2.2.3 Lignin

Poleg celuloze je lignin najbolj razširjen in najpomembnejši organski polimer v rastlinskem svetu. Lignin je polimer aromatskega značaja. Z ogljikovimi hidrati celične stene tvori oleseneli del rastline, ki je specializiran za transport tekočin in mehansko oporo.

Lignin je mešan polimerizat iz treh osnovnih gradnikov, p-kumaril alkohola, koniferil alkohola in sinapil alkohola. Lignini niso kemične spojine v klasičnem smislu, ker nimajo enotne strukture niti določljive relativne molekularne mase. Potem ko sta se odložili celuloza in hemiceluloze, lignini prepojuje medcelične prostore in prostore v celični steni. Po končani lignifikaciji (olesenitvi) kot tridimenzionalne tvorbe zapolnjujejo prostore med fibrilami celične stene. Lignini so tridimenzionalni polimeri iz fenil propanskih enot z različno sestavo pri iglavcih in listavcih. Normalni zreli les večine iglavcev vsebuje 25 % - 35 % lignina, les listavcev pa 18 % - 25 % lignina (Fengel in Wegener, 1989).

2.2.4 Ekstraktivne snovi

Ekstraktivne snovi se nahajajo v stenah ali lumnih lesnih celic in predstavljajo zelo širok spekter kemičnih spojin. Najvažnejši so polifenoli, ki vključujejo tanine, antocianine, flavone, katehine, lignate itd. Pogosto se pojavljajo še maščobe, maščobne kisline, voski in hlapljivi ogljikovodiki. Njihov delež navadno predstavlja le nekaj odstotkov, vendar je njihov vpliv na lastnosti lesa zelo velik. Prispevajo k značilnemu vonju lesa, povečujejo njegovo odpornost proti glivam in insektom ter lahko vplivajo na gostoto, trdnost in trdoto lesa. Ekstraktivne snovi so lahko dražeče ali škodljive za zdrave ljudi, ki se ukvarjajo z obdelavo in predelavo lesa (Fengel in Wegener, 1989).

2.3 UTEKOČINJEN LES

Če si predstavljamo, da je les po strukturi kompleksen trden material, sestavljen v glavnem iz polimernih molekul celuloze, hemiceluloz in lignina, potem z utekočinjanjem to razgradimo na bolj enostavne, manjše gradnike, ki so seveda tekoči. Produkt reakcije je gosta temnorjava tekočina, ki ji pravimo utekočinjen les. Ta surovina je izjemno uporabna na veliko področjih.

Če les segrevamo brez pristopa kisika, se njegova razgradnja pričenja med 270 °C in 280 °C, ko nastopijo eksotermne reakcije. Nad 380 °C pridobimo s suho destilacijo lesa predvsem očetno kislino, metanol, katran in plinske produkte. Preostanek je oglje. Tako lahko rečemo, da pri pirolitski razgradnji lesa dobimo tekočo frakcijo, čeprav je glavni namen karbonizacija in nastanek oglja (Tišler, 2002).

Če pogoje spremenimo in les v ustreznem topilu in v vodikovi atmosferi segrejemo na 250 °C - 400 °C pri tlaku 280 barov, se ob uporabi katalizatorjev utekočini. Tekoči les vsebuje poleg plinov težka olja, velik delež ogljikovodikov in fenolov. V drugi polovici 20. stoletja je bilo objavljeno mnogo raziskav, ki opisujejo utekočinjenje lesa pod sorodnimi, vendar vedno zahtevnimi pogoji. Tako je uspelo pri 230 barih in v temperaturnem območju med 150 °C in 360 °C utekočiniti 94,1 % topolovine in 82,5 % smrekovine. Nekateri so ta postopek imenovali kar "oljenje", saj so bila najpomembnejši produkt olja, ki lahko rabijo kot izhodna surovina za pridobivanje raznih proizvodov in lahko rabijo kot nadomestek petrokemičnim izdelkom oz. naftnim derivatom (Tišler, 2002).

Negativen pojav utekočinjenja lesa je ponovna kondenzacija že razgrajenih komponent lesa, ki poteka predvsem ob uporabi kislinskih katalizatorjev. Izkazalo se je, da je reakcija rekondenzacije značilna za utekočinjenje mešanice celuloze in lignina, ki hkrati predstavljata glavni komponenti lesa, medtem ko pri utekočinjenju same celuloze ali lignina do rekondenzacije ne pride. Domnevno do rekondenzacije pride zaradi medsebojne reakcije med depolimerizirano celulozo in aromatskimi derivati lignina (Kobayashi in sod., 2004).

Prevladujoča načina utekočinjenja lesa pod normalnim tlakom in pri povišani temperaturi sta utekočinjenje s poliolami (polihidričnimi alkoholi) in utekočinjenje s fenoli.

2.3.1 Utekočinjenje s polihidričnimi alkoholi

Najpogosteje opisana metoda utekočinjanja lesa s polihidričnimi alkoholi je ta, da lesne sekance ali lesno moko utekočinimo pri 150 °C. Kot reagent za utekočinjanje uporabimo polietilen glikol s povprečno molsko maso 400 in glicerol. Kot katalizator služi žveplove(VI)kislina (Tišler, 2002).

Pogoje utekočinjenja so različni raziskovalci spreminjali tako, da je mogoče utekočinjanje lesa tudi pri 150 °C in v časovnem intervalu od 15 do 180 minut z uporabo polihidričnih alkoholov, kot sta 1,6-heksandiol in 1,4-butandiol ter glicerol, kot tudi z hidroksi etri, kot so npr. dieten glikol, trieten glikol in polietilen glikol (Tišler, 2002).

Na splošno so postopki utekočinjenja lesa s poliolami enostavni. Njihova izvedba ni zahtevna, saj ne potrebujemo visokih tlakov niti zelo visokih temperatur, kar delo bistveno olajša (Tišler, 2002).

2.3.2 Utekočinjenje s fenoli

Utekočinjanje lesa s fenoli lahko poteka v alkalnem ali kislem mediju. NaOH je v primerjavi z drugimi kemikalijami na osnovi anorganskih soli, ki so jih tudi preizkusili, najboljši katalizator. Nekateri avtorji trdijo, da je ta način utekočinjenja ugodnejši, ker uporabljene kemikalije ne vplivajo v tolikšni meri na onesnaževanje okolja in ne povzročajo korozije na kovinskih delih naprav. Poleg lesa je s fenoli mogoče utekočiniti tudi celulozo, bombaž in juto. Ugotovili so, da je za uspešno utekočinjenje potrebno ugotoviti pravilna razmerja med količinami lesne moke, fenola in NaOH. Druga metoda utekočinjenja lesa s fenolom je z uporabo H_3PO_4 kot katalizatorja (Tišler, 2002).

2.3.3 Mehanizem utekočinjenja

Mehanizem utekočinjenja lesa in sorodnih spojin še vedno ni popolnoma pojasnjen, čeprav so dokazane nekatere hipoteze:

- Utekočinjenje polisaharidov, ki predstavljajo glavnino lesne mase, poteka z alkoholi oziroma s fenolom ob uporabi H_2SO_4 z alkoholizo oziroma fenolizo glukozidne vezi.
- Hitrost utekočinjenja polisaharidov je odvisna od lastnosti topila. Utekočinjenje amorfne polisaharida, kot je škrob, je zelo hitro, medtem ko je utekočinjenje kristalinične celuloze dosti počasnejše.
- Pri utekočinjenju polisaharidov z alkoholi ali fenoli najprej nastanejo ustrezni glukozidi. Yamada in Ono (2001) sta proučevala potek mehanizma utekočinjenja celuloze z etilen glikolom in ugotovila, da celuloza med utekočinjenjem najprej razpade na monomerne glukozide, ki s časom reakcije še naprej razpadejo na 2-hidroksietil levulinat. Hidroliza 2-hidroksietil levulinata pripelje do nastanka levulinske kisline. V začetku utekočinjenja tako nastane veliko glukozidov, katerih delež se s časom reakcije zmanjšuje, medtem ko se količina levulinske kisline veča.
- Reakcija med polisaharidi in fenoli je bolj zapletena kot reakcija med polisaharidi in alkoholi. Vzrok je v lastnostih fenola. Ob njegovi uporabi nastanejo substance z višjo molsko maso, kar tudi podaljšuje reakcijske čase.
- Mehanizem utekočinjenja lignina ob uporabi fenola so proučevali s kislinskimi katalizatorji kot tudi brez njih. Izbrali so modelno substanco, in sicer gvajacilglicerol-gvajacil eter (GG). Ugotovili so, da GG pri povišani temperaturi brez katalizatorja homolitsko razpade v različne radikale.
- Ocetna kislina kot katalizator močno pospeši homolizo. Če jo dodamo modelni substanci GG, reakcija poteče že pri 150 °C; reakcijski produkti so podobni tistim, ki jih dobimo pri visoki temperaturi brez katalizatorja. Če kot katalizator uporabimo H_2SO_4 , nastopajo razgradne reakcije in kondenzacijske reakcije razgradnih produktov z dodanim fenolom (Tišler, 2002).

- Hemiceluloze med procesom utekočinjenja lesa s hidrolizo razpadejo v očetno kislino, sladkorje in furfural (Bouvier in sod., 1988).

2.3.4 Uporaba utekočinjenega lesa

2.3.4.1 Fenol-formaldehidne smole

Če les utekočinimo s fenolom v kislem mediju in mu dodamo formaldehid, dobimo odlično novolak smolo. Prednost te sinteze je, da formaldehid deluje tako, da v smoli nimamo nezreagiranega fenola. Obnašanje teh smol je v tekočem stanju podobno obnašanju komercialne novolak smole. Mehanske lastnosti utrjenih produktov iz utekočinjenega lesa fenol-formaldehidnih smol celo prekašajo komercialne fenolne smole (Tišler, 2002).

Utekočinjenje lesa s fenolom v alkalnem mediju vodi do tega, da v reakcijski zmesi ostane velika količina nezreagiranega fenola. Lastnosti smol se zelo spreminjajo odvisno od razmerij med fenolom in vodno raztopino NaOH. Če vsebujejo več fenola, imajo nižjo molsko maso in tališče, vendar boljše mehanske lastnosti (Tišler, 2002).

2.3.4.2 Epoksidne smole

Kadar utekočinjen les reagira z epoksidnimi spojinami, dobimo nove vrste smol. Kobayashi in sodelavci (2000) so proučili pogoje utrjevanja in lastnosti dobljenih produktov. Les so utekočinjali z mešanico polietilen glikola in glicerola ter dodatkom katalizatorja H_2SO_4 . Epoksidne komponente, ki so jih izbrali, so bile tetraeten glikol diglicidil eter (TEGDGE), dieten glikol diglicidil eter (DEGDGE), eten glikol diglicidil eter (EGDGE) in diglicidil eter bisfenola A (DGEBA). Utrjevalec je bil trieten tetramin (TETA). Pod pogoji, ki so jih spreminjali, so dobili smole, za katere so ugotovili, da se njihove lastnosti izboljšajo s povečanjem deleža utekočinjenega lesa.

Sorodne ugotovitve veljajo za smole, ki so jih Nonaka in sodelavci (1997) pridobili iz lignina namesto iz lesa. V tem primeru so uporabili lignin, ki je stranski produkt pridobivanja celuloze po sulfatnem postopku. Lignina niso utekočinili, pač pa le raztopili v 1 % raztopini NaOH pri 60 °C, mešali z epoksi spojinami in dodali utrjevalec.

2.3.4.3 Poliuretanske pene

Iz utekočinjenega lesa iglavcev in listavcev je Shirashiju in Yoshioki (1998) uspela izdelava trpežnih pen z gostoto okoli 0,04 g/cm³, ki kažejo zadovoljivo vračanje v prvotno obliko po deformaciji. Komponente lesa niso le vmešane v strukturo pene, pač pa igrajo pomembno vlogo pri doseganju dimenzijske stabilnosti pen.

2.3.4.4 Lepila

Tohmura in sodelavci (2005) so izdelali izocianatna lepila na osnovi utekočinjenega lesa, ki zagotavljajo varno uporabo, trajnost ter reciklažo in tako lahko učinkovito nadomestijo lepila na osnovi formaldehida. Les so utekočinili z mešanico polietilen glikola in glicerola ob dodatku katalizatorja (H₂SO₄) in dodali diizocianat (pMDI). Pridobljeno lepilo so uporabili za izdelavo vezane plošče. Testi suhih vzorcev so pokazali dobro strižno trdnost, saj so vse vrednosti dosegle zahteve japonskega kmetijskega standarda za vezan les. Testi so prav tako pokazali majhne emisije formaldehida in acetaldehida.

Izdelali so nova lepila na osnovi utekočinjenega lesa v kombinaciji z melaminskimi smolami. Lepilo so pripravili iz zaestrenega utekočinjenega lesa – poliestra in melaminske smole v razmerju 1:1. Zlepljenim preskušancem so nato določili natezno strižno trdnost lepilnih spojev. Po standardu o razvrstitvi duromernih lepil za les za nekonstrukcijsko uporabo za razred C1 sta lepilni mešanici iz melaminske smole ter utekočinjenega lesa zadovoljili zahteve standarda, medtem ko zahtev razreda C2 ni dosegla nobena smola (Cesar, 2007).

2.4 VISOKOFREKVENČNO SEGREVANJE

2.4.1 Splošno o segrevanju z visoko frekvenco

Proces obdelave lesa je zelo raznolik. Ena izmed pogostejših potreb v tehnologiji obdelave je segrevanje lesa do določene temperature. Les tako segrevamo na primer pri sušenju, pri hidrotermični pripravi hlodovine za izdelavo furnirja, pri parjenju elementov za krivljenje itd. Pogost primer pa je tudi lepljenje lesa, kjer moramo lepilni spoj segreti, da lepilo utrdi. Zaradi tako pogoste uporabe segrevanja lesa so začeli intenzivno razvijati različne postopke segrevanja, med katere spada tudi uporaba visoke frekvence.

V industriji se uporabljata dva načina visokofrekvenčnega segrevanja, in sicer induktivni način, kjer magnetno polje nastane z uporabo posebne tuljave ter kapacitivni način, kjer je predmet segrevanja v visokofrekvenčnem električnem polju, ki nastane z uporabo elektrod kondenzatorja. Prvi način je uporaben za prevodnike električnega toka, drugi pa za boljše ali slabše električne izolatorje.

Dielektrično segrevanje se pojavi, če med dve vzporedni kovinski plošči (elektrodi) določene površine (S) postavimo kos lesa z dielektrično vrednostjo (ϵ) oziroma relativno dielektrično vrednostjo (ϵ'), z izgubnim faktorjem ($\tan \delta$) in debelino (d). Ko elektrodi priključimo na visokofrekvenčno električno napetost, lahko sistem elektrod in lesa obravnavamo kot kondenzator. Tak kondenzator je sposoben akumulirati del energije, ki bo tem večja, čim večja bo razlika v napetosti med ploščama. Lastnost kondenzatorja, da v določenih razmerah akumulira določeno količino energije, je njegova kapaciteta in je odvisna od površine elektrod, razdalje med elektrodama in materiala med elektrodama (Resnik in sod., 1995).

Prednosti visokofrekvenčnega segrevanja so v kratkih časih stiskanja, primernosti za različne oblike ter večje debeline, v praktično enakomernem segrevanju ter v možnosti selektivnega segrevanja. Pomanjkljivosti pa se kažejo v visoki investiciji, dragem obratovanju (električna energija), v težji regulaciji parametrov (soodvisnost), v zahtevnosti (izvedba in delo) ter v neželenih pojavih (preboji) (Šernek, 2008).

2.4.2 Električne lastnosti snovi

2.4.2.1 Dielektrična vrednost snovi

Če v homogeno polje vstavimo kakršnokoli snov, električno polje prodre v snov, na atome snovi pa deluje električna sila. V snovi se influirajo naboji. Influenca je seveda bolj izrazita pri elektro prevodnih snoveh, njen pojav povzroči spremembo električnega polja, saj influirani naboji v snovi oslabijo električno poljsko jakost znotraj snovi za faktor ϵ (ali ϵ'), ki se imenuje dielektričnost (Resnik in sod., 1995):

$$E = E_0 / \epsilon \quad \dots (1)$$

E_0 ... prvotna električna poljska jakost (N/As)

E ... električna poljska jakost v snovi (N/As)

ϵ ... dielektričnost snovi

Dielektričnost snovi (ϵ) definiramo kot število, za katero se poveča kapaciteta nekega kondenzatorja, če vakuum med njegovima elektrodama nadomestimo s to snovjo. Dielektrična vrednost je tudi mera za električno energijo, ki se absorbira in shrani v obliki električne polarizacije v neki snovi, ko je ta v električnem polju (Resnik in sod., 1995).

2.4.2.2 Izgubni faktor

Poleg dielektrične vrednosti dielektrika v visokofrekvenčnem polju poznamo še en faktor, ki opredeljuje dielektrik in vpliva na dielektrično obnašanje snovi, imenuje se faktor izgub. Za faktor izgub se uporablja oznaka " $\tan \delta$ ". Ta faktor je mera za del energije, absorbirane v dielektriku, ki se bo spremenila v toploto. Definiran je kot razmerje med uporovnim (I_R) in kapacitivnim (I_C) tokom:

$$\tan \delta = I_R / I_C \quad \dots (2)$$

2.4.2.3 Faktor intenzivnosti segrevanja

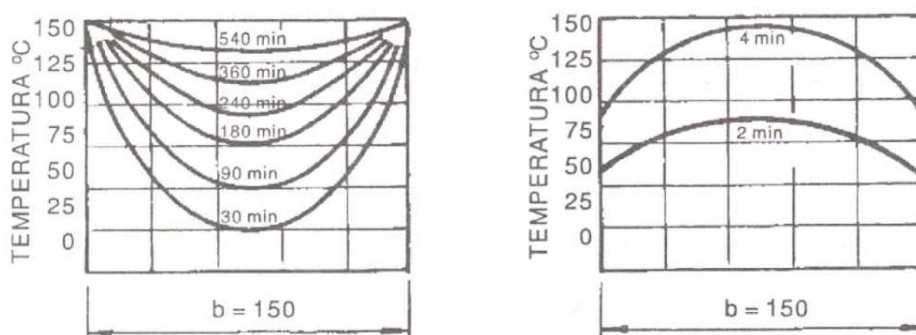
Faktor intenzivnosti segrevanja (ϵ'') je produkt obeh osnovnih dielektričnih lastnosti lesa, to je dielektrične vrednosti (ϵ') in izgubnega faktorja ($\tan \delta$). Naraščanje faktorja pomeni naraščanje intenzivnosti segrevanja dielektrika, kar v primeru dielektričnega segrevanja pomeni dejansko koristne izgube električne energije, ki se pretvarja v toploto v segrevanem materialu (Resnik in sod., 1995).

$$\epsilon'' = \epsilon' * \tan \delta \quad \dots (3)$$

2.4.3 Porazdelitev temperature skozi presek lesa pri segrevanju

Pri dielektričnem segrevanju toplota nastaja v samem predmetu segrevanja in ni odvisna od debeline in toplotne prevodnosti lesa. Pri tem načinu segrevanja lesa bi les moral imeti enako temperaturo v notranjosti in na površini, a je zaradi izgub toplote, ki so posledica sevanja toplote v okolico in prehoda toplote na elektrode, temperatura v notranjosti lesa višja kot na površini.

Na sliki 1 je prikazana porazdelitev temperature skozi 150 mm debel prerez lesa v odvisnosti od časa tako pri klasičnem načinu kot tudi pri visokofrekvenčnem (VF) načinu segrevanja. Prehod toplote pri klasičnem segrevanju je opazno počasnejši kot pri VF segrevanju. Čas, ki je potreben, da se doseže želena temperatura po celotnem prerezu, je pri klasičnem segrevanju 540 minut, medtem ko pri VF segrevanju ta znaša le 4 minute. Ugotovimo tudi, da je porazdelitev toplote po prerezu popolnoma različna. Pri klasičnem segrevanju ima zunanje območje lesa bistveno višjo temperaturo kot sredinski del. Pri VF segrevanju pa se les hitreje segreva v sredini, kar je posledica izgube toplote v okolico in s prevajanjem toplote na plošče stiskalnice.



Slika 1: Toplotni profil skozi presek lesa pri klasičnem (levo) in pri VF (desno) segrevanju (Backović, 1996)

3 MATERIAL IN METODE

Raziskavo smo zastavili tako, da smo najprej utekočinili les in izvedli termokemično pretvorbo glicerola, sledila je priprava treh lepilnih mešanic in sicer lepilne mešanice utekočinjenega lesa in moke, lepilne mešanice zreagiranega glicerola in moke ter lepilne mešanice utekočinjenega lesa, melamin-urea-formaldehidnega lepila in moke. Vsem trem lepilnim mešanicam smo izmerili dielektrične lastnosti. Sledil je nanos lepila in lepljenje lamel v visokofrekvenčni stiskalnici. Iz lamel smo nato po standardu izdelali preskušance za testiranje strižne trdnosti lepilnega spoja. Po ugotavljanju strižne trdnosti smo preskušancem vizualno ocenili tudi lom po lesu.

3.1 MATERIALI

3.1.1 Les

V raziskavi smo za ugotavljanje strižne trdnosti in trajnosti lepilnih spojev uporabili lepljence iz bukovine. Za utekočinjanje lesa pa smo uporabili topolovino.

3.1.1.1 Topol (*Populus* spp.)

Med naše domače vrste spadajo beli topol (*Populus alba* L.), črni topol (*Populus nigra* L.) in trepetlika (*Populus tremula* L.). Topol je zelo razširjena drevesna vrsta. Po gostoti spada les med najredkejše domače lesne vrste (410 kg/m^3). Zaradi homogene strukture se le malo krči, stabilnost je dobra, obrabna trdnost je visoka, posebno les z zelo širokimi branikami ima pogosto vlaknato površino (tenzijski les). Naprodaj je v glavnem kot luščen furnir in žagan les, občasno tudi kot rezan furnir. Rezanje in luščenje furnirja je možno brez predhodnega parjenja po 3 do 4 -mesečnem skladiščenju hlodovine. Pri sušenju ni nagnjen k pokanju, pogosto pa se zvija (tenzijski les). Lepi se dobro, dobro pa se tudi luži (Čufar, 2006).

Uporablja se v splošnem mizarstvu, pri nevidnih delih pohištva, za srednje in manj obremenjene notranje konstrukcije, za letalsko industrijo, proteze, svinčnike, luščen furnir, vezan les, sredice, les za rezljanje in struženje, modele, lesno volno, embalažo, vžigalice, kot les za kemično predelavo, vlaknene in iverne plošče (Čufar, 2006).

3.1.1.2 Bukev (*Fagus sylvatica* L.)

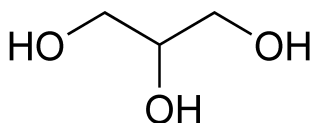
Bukev je naš najbolj razširjen listavec in naša najpomembnejša lesna vrsta. Do sredine 19. stoletja so jo uporabljali skoraj izključno za kurjavo. Dosega višine do 30 m, priložnostno tudi preko 40 m, in premere 100 cm - 150 cm. Les bukve ima visoko gostoto (720 kg/m^3), je trd in se zelo krči in nabreka. Stabilnost je neugodna, trdnostne lastnosti so glede na gostoto nadpovprečno visoke, elastičnost je nižja. Dobro se cepi in predvsem po parjenju se dobro upogiba. Nezaščitena bukovina je podvržena okužbi z glivami in insekti in je le zmerno trajna, zato je potrebna hitra in pravilna manipulacija po poseku. Z izjemo rdečega srca se dobro impregnira (Čufar, 2006).

Ročno in strojno je bukovino mogoče lepo obdelati, vendar sta zaradi visoke gostote lesa krhanje orodij in poraba energije nekoliko večja. Lepo se lušči in reže v furnirje. Dobro se struži in polira. Z lahkoto se žeblija, vijači in lepi. Uporaba lesa je zelo raznovrstna kot npr. za gradbeno mizarstvo, stopnice, opaže, parket, pohištvo, pri čemer se uporablja masiven, krivljen ali vezan les (Čufar, 2006).

3.1.2 Kemikalije

3.1.2.1 Glicerol

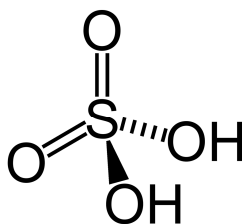
Glicerol je gosta, brezbarvna in nehlapna tekočina, brez vonja in sladkega okusa. Ima vrelišče pri temperaturi 290 °C in tališče pri temperaturi 18 °C. Z vodo se meša v poljubnem razmerju. Pridobivajo ga iz rastlinskih in živalskih maščob ali z razgradnjo glukoze. Uporabljajo ga v papirni, kozmetični in farmacevtski industriji, v proizvodnji tiskarskih barv, v sredstvih proti zmrzovanju hladilne vode, in kot zavorno tekočino ter v proizvodnji nitroglicerina, lakov in epoksidnih smol (Schröter in sod., 1993; Leksikon kemije, 2001).



Slika 2: Kemijska formula glicerola (Glycerol, 2010)

3.1.2.2 Žveplova(VI) kislina

Žveplova(VI) kislina je brezbarvna, oljnata tekočina brez vonja in z gostoto 1,84 g/cm³ (20 °C). Vrelišče ima pri temperaturi 338 °C, tališče pri temperaturi 10,4 °C. Uporabili smo 95 % - 97 % raztopino. Je zelo higroskopska, odteguje vodo lesu, tekstilu, papirju, sladkorju, ki zato pooglenijo, močno razjeda tudi kožo. Z vodo se pri razredčenju meša v vseh razmerjih in se pri tem močno segreje. Je zelo močna kislina in sodi med najpomembnejše kemijske surovine. Uporabljajo jo za izdelovanje umetnih mas, gnojil, eksplozivov, pralnih sredstev, emulgatorjev, nekaterih barvil, zdravil, sulfatov, etrov, estrov, za luženje kovin, galvanske elektrolite, svinčene akumulatorje in še marsikje. (Schröter in sod., 1993; Leksikon kemije, 2001).



Slika 3: Kemijska formula žveplove(VI) kisline (Sulfuric acid, 2010)

3.1.2.3 Melamin-urea-formaldehidno lepilo

Uporabili smo melamin-urea-formaldehidno (MUF) lepilo, tip MELDUR H97.

Specifikacije lepila:

Lastnost	Vrednost
Suha snov:	$(63 \pm 2) \%$
Viskoznost:	80 s - 200 s
Prosti HCHO:	maks. 0,5 %
pH:	9,2 – 9,5
Stabilnost pri 20 °C:	2 meseca
Pogoji za utrjevanje lepila:	
Temperatura:	125 °C – 135 °C
Tlak:	1,8 N/mm ² – 2,5 N/mm ²
Odprti čas (pri 25 °C):	15 min – 30 min

3.2 METODE

3.2.1 Utekočinjenje lesa

Za pripravo utekočinjenega lesa smo uporabili les topola (*Populus spp.*). Iveri smo najprej posušili do absolutno suhega stanja pri temperaturi 103 °C. Iveri smo pridobili s sejalo analizo, saj smo želeli utekočinjati iveri podobnih dimenzij. Iverje smo sejali v vertikalnem laboratorijskem sejalniku skozi sita različnih odprtin. Ker je največ iverja ostalo na situ z odprtino 0,237 mm, smo se odločili, da uporabimo le tega.

Topolovino smo utekočinjali v 1000 mL stekleni reaktorski posodi (slika 4). Pokrov reaktorja je imel odprtine za mehansko mešalo, za dodajanje reagentov ter hladilnik za odvajanje reakcijske vode. V posodo smo dodali 130 g iverja topolovine, 390 g glicerola in 11,7 g katalizatorja – žveplove(VI) kisline (3 % glede na maso glicerola). Reakcijsko zmes smo kuhali 90 minut pri temperaturi 180 °C (slika 5). Zmes smo konstantno mešali z mešalno napravo IKA RW20 Digital. Temperaturo v reaktorju smo kontrolirali z analognim kemijskim termometrom s skalo do 200 °C. Po končanem segrevanju smo utekočinjen les med mešanjem ohladili. Filtriranje utekočinjenega lesa ni bilo potrebno, saj so bile frakcije oz. mikrodenci dovolj majhni za vključitev v lepilno mešanico.



Slika 4: Topolovina v stekleni reaktorski posodi



Slika 5: Reaktorska posoda, mehansko mešalo ter hladilnik za odvajanje reakcijske vode

Receptura:

130 g iverja topolovine,
390 g glicerola in
11,7 g žveplove(VI)kisline.

Po utekočinjenju smo stehali nastale produkte, iz razlike mas pred in po reakciji pa izračunali še maso plinov; vrednosti so znašale:

453,39 g utekočinjenega lesa,
60,2 g stranskih produktov (reakcijske vode) in
18,11 g plinov.

3.2.2 Termokemična pretvorba glicerola

Glicerol smo izpostavili reakciji, oz. smo ga »utekočinjali« pri enakih pogojih in z istimi napravami kot topolovino. Celotna reakcija je trajala 90 minut.

Receptura:

390 g glicerola in

11,7 g žveplove(VI)kisline (3 % glede na maso glicerola).

Po utekočinjenju smo stehtali nastale produkte, iz razlike mas pred in po reakciji pa izračunali še maso plinov; vrednosti so znašale:

307,73 g utekočinjenega glicerola,

84,03 g stranskih produktov in

9,94 g plinov.

3.2.3 Izdelava lepilnih mešanic

Z namenom ugotavljanja vpliva dodatkov na povečanje stopnje zamreženja in posledično trajnost lepilnega spoja smo pripravili 3 različne lepilne mešanice:

- utekočinjen les : moka ("UL + moka") v masnem razmerju 100 : 5,
- (utekočinjen glicerol + žveplove kisline) : moka ("UG + moka") v masnem razmerju 100 : 5,
- utekočinjen les : MUF : moka ("UL + MUF + moka") v masnem razmerju 25 : 75 : 5.

3.2.4 Ugotavljanje dielektričnih lastnosti lepilnih mešanic

Dielektrične lastnosti lepilnih mešanic smo ugotavljali tako, da smo vsaki lepilni mešanici izmerili dielektrične lastnosti pri 26-ih različnih frekvencah. Pri vsaki lepilni mešanici smo opravili po 3 meritve.

Dielektrične lastnosti lepilnih mešanic smo merili s pomočjo sonde Agilent 16452A Liquid Test Fixture (slika 6). Premer sonde je 38 mm, uporabili pa smo 1 mm razmik med elektrodama. Sonda je bila priključena na Agilent 4285A Precision LCR Meter, ki je namenjen merjenju različnih električnih in dielektričnih veličin. Naprava lahko izvaja meritve na frekvenčnem območju od 75 kHz do 30 Mhz, natančnost meritev pa je 0,01 %.



Slika 6: Sonda za merjenje dielektričnih lastnosti tekočin (Agilent 16452 Liquid Test Fixture)

Postopek meritve dielektričnih lastnosti lepilnih mešanic:

1. sestava sonde in priključitev s povezovalnimi vodniki na LCR meter (Agilent 4282A),
2. meritev kapacitivnosti (C_0) prazne sonde – zraka,
3. vbrizganje lepilne mešanice v sondo, dokler lepilo popolnoma ne zapolni sonde,
4. meritev kapacitivnosti (C_p) in upornosti (R_p) sonde z lepilom,
5. praznjenje in čiščenje sonde.

Z merilno napravo smo izmerili kapacitivnost prazne sonde (kapacitivnost zraka (C_0)) in lepila (C_p) ter upornost (R_p) pri vsaki od 26 izbranih frekvenc (f). Računalniški program je nato na osnovi dobljenih vrednosti izračunal dielektrično vrednost (ϵ), izgubni faktor ($\tan \delta$) in dielektrični faktor izgub (ϵ'').

3.2.5 Nanos lepila in lepljenje lamel v visokofrekvenčni stiskalnici

Uporabili smo predhodno pripravljene lamele, ki so bile en teden klimatizirane v standardni klimi ($T = (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in $\phi = (65 \pm 5) \%$) ter tik pred lepljenjem skobljane na debelinskem skobeljnem stroju do debeline 5 mm. Nanos lepila je bil 200 g/m^2 , nanos za posamezen lepljenec pa smo preračunali s formulo za nanos lepila (4). Lepilne mešanice smo nanašali z nanašalnim valjem, nanos pa preverjali z elektronsko tehtnico.

$$d = \frac{m}{S} \Rightarrow m = d \times S$$

$$m = 200 \text{ g/m}^2 \times \left(\frac{500 \times 120}{10^6} \right) \text{m}^2 \quad \dots (4)$$

$$m = 12 \text{ g}$$

d ... količina nanosa lepila [g/m^2]

m ... masa lepila [g]

S ... lepilna površina [m^2]

Ko smo pripravili po 2 lepljenca, smo ju takoj vstavili v visokofrekvenčno stiskalnico (slika 7), ter jo zaprli s tlakom 15 barov. Da smo dosegli tolikšen tlak, smo morali pred stiskanjem nastaviti tlak olja, kar smo izračunali z enačbo (5). Moč generatorja je bila nastavljena na stopnjo številka 1, anodni tok je znašal 1 A, mrežni pa 0,5 A. Med samim stiskanjem smo imeli težave s prebojem električnega toka, ki smo ga omejili z dvema

slojema teflonske folije. Čas stiskanja je bil (10 ± 2) minuti. Med stiskanjem smo izmerili tudi temperaturo v lepilnem spoju s temperaturno sondo TESTO 720 od začetka do konca visokofrekvenčnega segrevanja (10 minut) ter nato še 2 minuti brez visoke frekvence (ohlajanje) v intervalih po 30 sekund.

$$S_{lepljenca} \times p_{lepljenca} = S_{bata} \times p_{olja}$$

$$(2 \times 0,12m \times 0,5m) \times 15bar = p_{olja} \times \frac{\pi \times 0,159m^2}{4} \quad \dots (5)$$

$$p_{olja} = 90,65bar$$



Slika 7: Postavitev lepljencev v visokofrekvenčno stiskalnico

3.2.6 Izdelava preskušancev za testiranje lepilnih spojev

3.2.6.1 Standard SIST EN 12765:2002 – Razvrstitev duromernih lepil za les za nekonstrukcijsko uporabo.

Duromerna lepila za nekonstrukcijsko uporabo razvrščamo v razrede C1, C2, C3 in C4. Področja uporabe lepil in pogoji, katerim so le ti lahko izpostavljeni, so prikazani v preglednici 1.

Preglednica 1: Trajnostni razredi in primeri uporabe lepil za nekonstrukcijsko uporabo

TRAJNOSTNI RAZRED	PODROČJE UPORABE IN PRIMER KLIMATSKIH POGOJEV
C1	Notranja uporaba , kjer je ravnovesna vlažnost lesa $u_r < 15\%$
C2	Notranja uporaba , z občasnimi kratkotrajnimi izpostavitvami kondenzirani vodi in/ali občasno visoki RZV, kjer je $u_r < 18\%$
C3	Notranja uporaba , s pogostimi kratkotrajnimi izpostavitvami tekoči in kondenzirani vodi in/ali visoki RZV. Zunanja uporaba v pokritih prostorih
C4	Notranja uporaba , s pogostimi dolgotrajnimi izpostavitvami tekoči ali kondenzirani vodi. Zunanja uporaba , kjer so izdelki izpostavljeni neposrednim vremenskim vplivom, so pa površinsko zaščiteni

Za vsak trajnostni razred morajo biti zlepljeni preskušanci ustrezno pripravljeni, lepila določenega trajnostnega razreda pa morajo izpolnjevati zahtevano minimalno trdnost lepilnega spoja – f_v (preglednica 2).

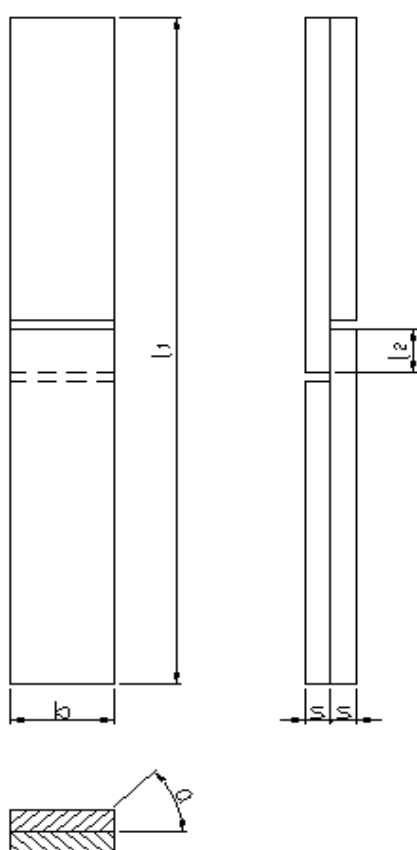
Preglednica 2: Pogoji priprave preskušancev in zahteve za posamezen trajnostni razred

NAČIN PRIPRAVE		TRDNOST LEPILNEGA SPOJA f_v (N/ mm ²)			
		TRAJNOSTNI RAZRED			
Št.	Trajanje in pogoji	C1	C2	C3	C4
1	7 dni v standardni klimi	≥ 10	≥ 10	≥ 10	≥ 10
2	7 dni v standardni klimi 1 dan v vodi (20±5) °C	-	≥ 7	≥ 7	≥ 7
3	7 dni v standardni klimi 3 h v vodi (67±2) °C 2 h v vodi (20±5) °C	-	-	≥ 4	-
4	7 dni v standardni klimi 3 h v vreli vodi 2 h v vodi (20±5) °C	-	-	-	≥ 4

3.2.6.2 Standard SIST EN 205:2003 – Lepila – Lepila za les za nekonstrukcijsko uporabo – Ugotavljanje natezne strižne trdnosti spojev s preklopom

Standard predpisuje naslednjo metodo, s katero preizkušamo natezno strižno trdnost spoja:

Dve 5 mm debeli polradialni oz. radialni bukovi lameli, ki imata povprečno gostoto $\approx 700 \text{ kg/m}^3$ in 12 % vlažnost, ploskovno zlepimo pri pogojih, ki jih predpiše proizvajalec lepila. Po dokončni utrditvi lepila, zlepljeni lameli razžagamo v preskušance dolžine 150 mm in širine 20 mm (slika 8).



α ... 30° do 90° : kot med letnicami in površino lepljenja;

b ... $(20,0 \pm 0,2)$ mm: širina preskušanca;

l_1 ... (150 ± 5) mm: dolžina preskušanca;

l_2 ... $(10,0 \pm 0,2)$ mm: dolžina testne površine preskušanca;

s ... $(5,0 \pm 0,1)$ mm: debelina lamele.

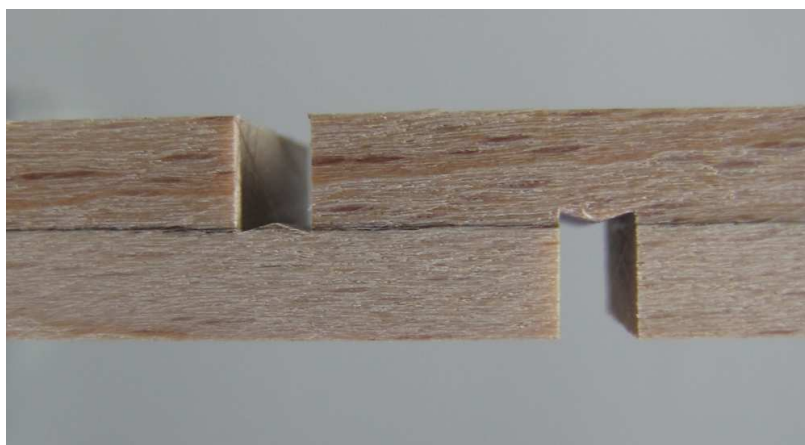
Slika 8: Oblika preskušancev za ugotavljanje natezne strižne trdnosti lepljenih spojev

Sledi priprava preskušancev po predpisanih pogojih priprave (preglednica 2), nato pa natezna obremenitev preskušanca do porušitve. Kot rezultat podajamo povprečno strižno trdnost (f_v) najmanj 10-ih preskušancev v N/mm^2 in povprečni delež loma po lesu v %.

3.2.6.3 Izdelava preskušancev

Strižno trdnost lepilnega spoja za vsako izmed treh lepilnih mešanic smo testirali pri 8 različnih časih od zaključka lepljenja. Prvič takoj po pripravi preskušancev, nato pa v časovnih intervalih 1, 2, 3, 4, 7, 14 in 28 dni. Ob vsakem navedenem časovnem intervalu smo morali za vsako izmed treh različnih lepilnih mešanic testirati 10 preskušancev. Tako je skupno število preskušancev, ki smo jih morali pripraviti, znašalo 240. Iz dveh zlepljenih lamel smo dobili 20 preskušancev za testiranje strižne trdnosti. Za testiranje ene vrste lepilne mešanice smo načeloma potrebovali 80 preskušancev, torej bi morali pripraviti po 4 lepljence za posamezno lepilno mešanico. Na voljo smo imeli več lamel, zato smo se odločili, da za posamezno lepilno mešanico pripravimo po 6 lepljencev, kar nam je omogočalo večjo testno skupino in posledično statistično natančnejše rezultate. Tako smo za testiranje ene lepilne mešanice in za vsak časovni interval namesto desetih preskušancev uporabili 12.

Preskušanci za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnega spoja so bili izdelani po standardu SIST EN 205:2003. Izdelani preizkusni kosi so bili dolgi 150 mm, široki 20 mm, strižna površina pa je bila dolga 10 mm. Strižna površina je bila izdelana tako, da smo v predpisanih razdaljah prečno na vlakna lesa zažagali na vsaki strani po en utor širok 4 mm in globok do lepilnega spoja (slika 9). Preskušance smo med razžagovanjem označili ter jih razvrstili po tipu lepilne mešanice. Nato smo jih postavili v klima komoro za kondicioniranje lesa v standardni klimi ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 65\text{ }\%$) (slika 10).



Slika 9: Zažagovanje utorov do lepilnega spoja



Slika 10: Postavitev preskušancev v klima komoro za kondicioniranje lesa v standardni klimi

3.2.6.4 Testiranje natezno strižne trdnosti lepilnih spojev

Testiranje strižne trdnosti je potekalo na testirnem stroju Zwick Roell Z005, opremljenim z opremo za vpenjanje preskušancev (slika 11). Delovanje stroja je bilo računalniško podprto.

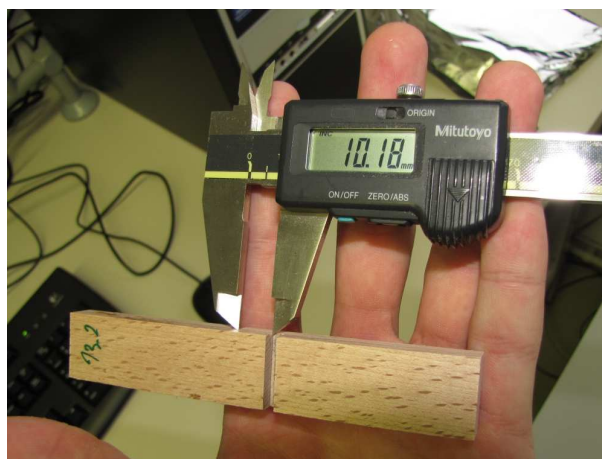
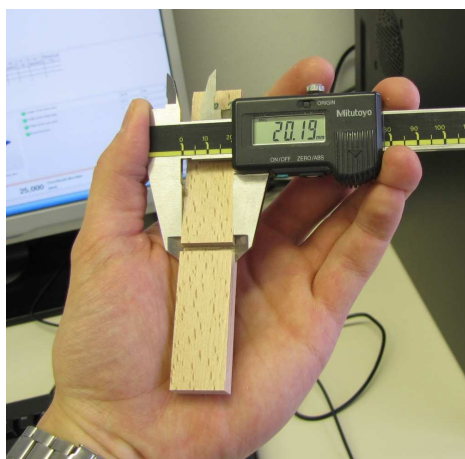


Slika 11: Testirni stroj Zwick Roell Z005

Za vsak izbran časovni termin testiranja smo iz klima komore za vsako izmed treh lepilnih mešanic naključno izbrali po 12 preskušancev, skupno 36 preskušancev. Vključili smo računalnik, ki podpira testirni stroj, nato pa zagnali program "testXpert II" za preizkušanje strižne trdnosti po standardu SIST EN 12765:2002. Vsakemu preskušancu smo pred testiranjem z digitalnim kljunastim merilom izmerili dolžino ter širino strižne ploskve, ter v računalniški program vnesli te podatke (slika 12). Nato smo preskušanec vpeli v vpenjalne čeljusti stroja in ga obremenili z natezno silo do porušitve (slika 13). Računalniški program je strižno trdnost izračunal na podlagi enačbe (6):

$$f_v = \frac{F_{\max}}{A} = \frac{F_{\max}}{l_2 \times b} \quad \dots (6)$$

- f_v ... strižna trdnost (N/mm²)
 $F_{\max}$... maksimalna sila (N)
 A ... površina strižne ploskve (mm²)
 l_2 ... dolžina strižne ploskve (mm)
 b ... širina strižne ploskve (mm)



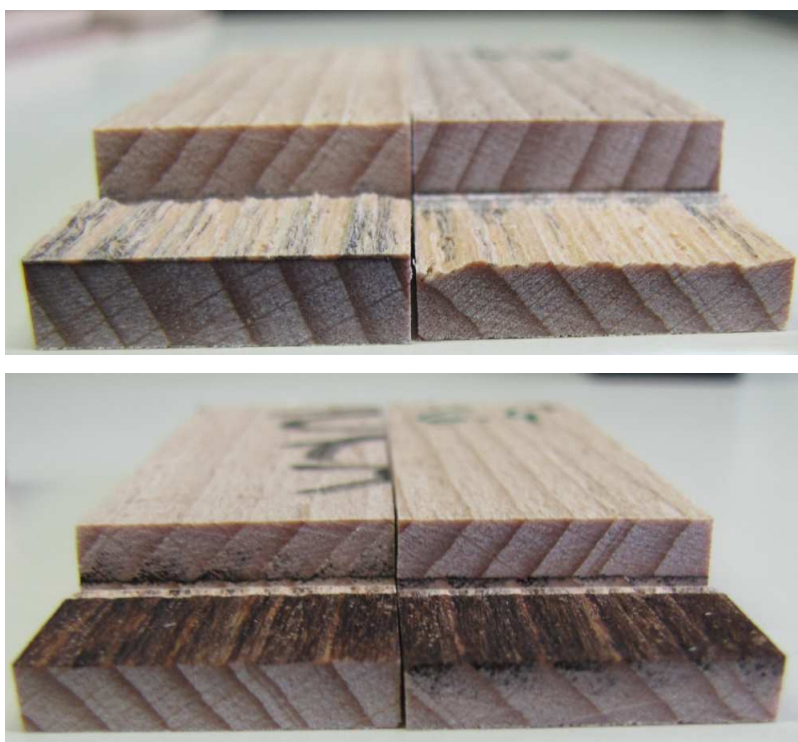
Slika 12: Merjenje dolžine (levo) ter širine(desno) strižne ploskve preskušanca



Slika 13: Vpetje preskušanca v čeljusti trgalnega stroja

Po preskusu smo vizualno ocenili še lom po lesu v odstotkih od 0 % do 100 % v 25 % - ih intervalih (0, 25, 50, 75, 100 %) (slika 14).

Rezultate smo na koncu testiranja zbrali ter statistično uredili ter izločili osamelce, katerih vrednosti kasneje nismo vključili v izračune. Kot končni rezultat pa smo podali povprečno strižno trdnost (f_v) najmanj 10-ih preskušancev v N/mm^2 in povprečni delež loma po lesu v %.



Slika 14: Ocena loma po lesu; 100 % lom po lesu (zgoraj) in 0 % lom po lesu (spodaj)

4 REZULTATI

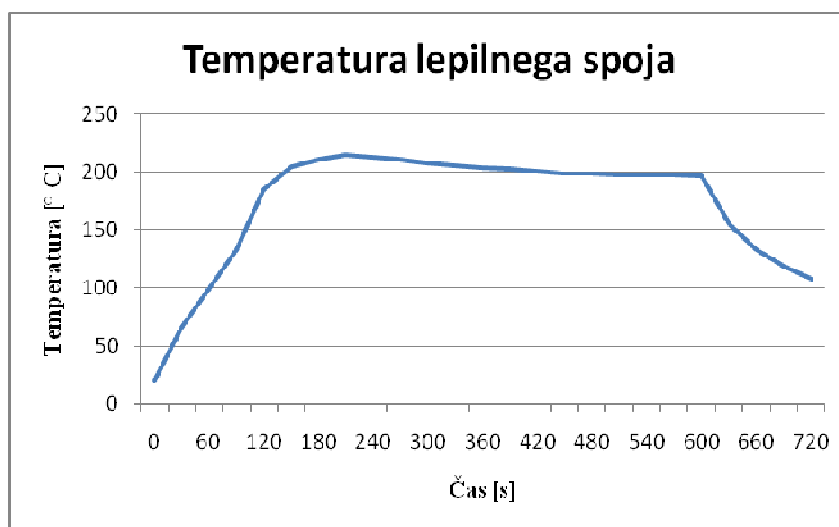
V eksperimentu pridobljene podatke smo prenesli v program Microsoft Excel in jih v njem obdelali ter jih ponazorili z grafi.

4.1 TEMPERATURA LEPILNEGA SPOJA MED VF SEGREVANJEM

V preglednici 3 ter na sliki 15 je prikazano spreminjanje temperature lepilnega spoja od začetka do konca visokofrekvenčnega segrevanja (10 minut) ter nato še 2 minuti brez visoke frekvence (ohlajanje) v intervalih po 30 sekund.

Preglednica 3: Temperatura lepilnega spoja med VF stiskanjem

Čas (s)	Temperatura (°C)
0	20
30	66
60	100
90	133
120	185
150	205
180	211
210	215
240	213
270	211
300	208
330	206
360	204
390	203
420	201
450	199
480	198,5
510	198
540	198
570	197,5
600	197
630	155
660	133
690	119
720	108



Slika 15: Temperatura lepilnega spoja med VF stiskanjem

Kot je razvidno s slike 15, je temperatura lepilnega spoja ob vklopu visoke frekvence skokovito narasla in v 210 sekundah dosegla vrh pri 215 °C. Nato je sledilo rahlo upadanje temperature vse do časa 10-ih minut, ko smo izklopili visoko frekvenco. Takrat je temperatura začela hitro upadati in po dveh minutah dosegla vrednost 108 °C.

4.2 DIELEKTRIČNE LASTNOSTI LEPILNIH MEŠANIC

4.2.1 Dielektrične lastnosti lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa in moke

V preglednici 4 so prikazane povprečne dielektrične vrednosti (ϵ), izgubni faktorji ($\tan \delta$) in dielektrični faktorji izgub (ϵ'') za lepilno mešanico iz utekočinjenega lesa in moke v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja (f).

Preglednica 4: Povprečne vrednosti ϵ , $\tan \delta$ in ϵ'' za lepilno mešanico iz utekočinjenega lesa in moke v odvisnosti od frekvence

f [MHz]	ϵ	$\tan \delta$	ϵ''
0,079	42,740	16,901	722,369
0,100	41,207	13,962	575,349
0,126	39,825	11,520	458,773
0,159	38,541	9,498	366,077
0,200	37,319	7,838	292,502
0,251	36,166	6,468	233,911
0,316	35,054	5,344	187,332
0,398	33,971	4,425	150,333
0,501	32,892	3,676	120,921
0,631	31,822	3,066	97,581
0,794	30,749	2,570	79,013
1,000	29,670	2,165	64,247
1,259	28,582	1,836	52,491
1,585	27,506	1,568	43,139
1,995	26,438	1,349	35,673
2,512	25,384	1,170	29,708
3,162	24,320	1,026	24,960
3,981	23,361	0,904	21,125
5,012	22,522	0,794	17,875
6,310	21,583	0,714	15,403
7,943	20,667	0,649	13,410
10,000	19,761	0,597	11,801
12,589	18,863	0,556	10,491
15,849	17,967	0,524	9,407
19,953	17,048	0,499	8,503
25,119	16,105	0,484	7,793

4.2.2 Dielektrične lastnosti lepilne mešanice iz utekočinjenega glicerola in moke

V preglednici 5 so prikazane povprečne dielektrične vrednosti (ϵ), izgubni faktorji ($\tan \delta$) in dielektrični faktorji izgub (ϵ'') za lepilno mešanico iz utekočinjenega glicerola in moke v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja (f).

Preglednica 5: Povprečne vrednosti ϵ , $\tan \delta$ in ϵ'' za lepilno mešanico iz utekočinjenega glicerola in moke v odvisnosti od frekvence

f [MHz]	ϵ	$\tan \delta$	ϵ''
0,079	42,214	32,254	1361,571
0,100	40,352	26,823	1082,335
0,126	38,890	22,139	861,000
0,159	37,586	18,229	685,148
0,200	36,433	14,977	545,676
0,251	35,419	12,273	434,680
0,316	34,455	10,058	346,549
0,398	33,527	8,249	276,563
0,501	32,602	6,778	220,988
0,631	31,690	5,583	176,926
0,794	30,775	4,612	141,928
1,000	29,828	3,828	114,168
1,259	28,860	3,193	92,148
1,585	27,865	2,681	74,700
1,995	26,834	2,268	60,856
2,512	25,773	1,935	49,870
3,162	24,611	1,672	41,150
3,981	23,598	1,450	34,213
5,012	22,722	1,253	28,475
6,310	21,622	1,112	24,033
7,943	20,523	0,997	20,465
10,000	19,425	0,905	17,572
12,589	18,339	0,829	15,204
15,849	17,268	0,766	13,233
19,953	16,200	0,714	11,573
25,119	15,129	0,675	10,213

4.2.3 Dielektrične lastnosti lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke

V preglednici 6 so prikazane povprečne dielektrične vrednosti (ϵ), izgubni faktorji ($\tan \delta$) in dielektrični faktorji izgub (ϵ'') za lepilno mešanico iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke v odvisnosti od frekvence elektromagnetnega polja (f).

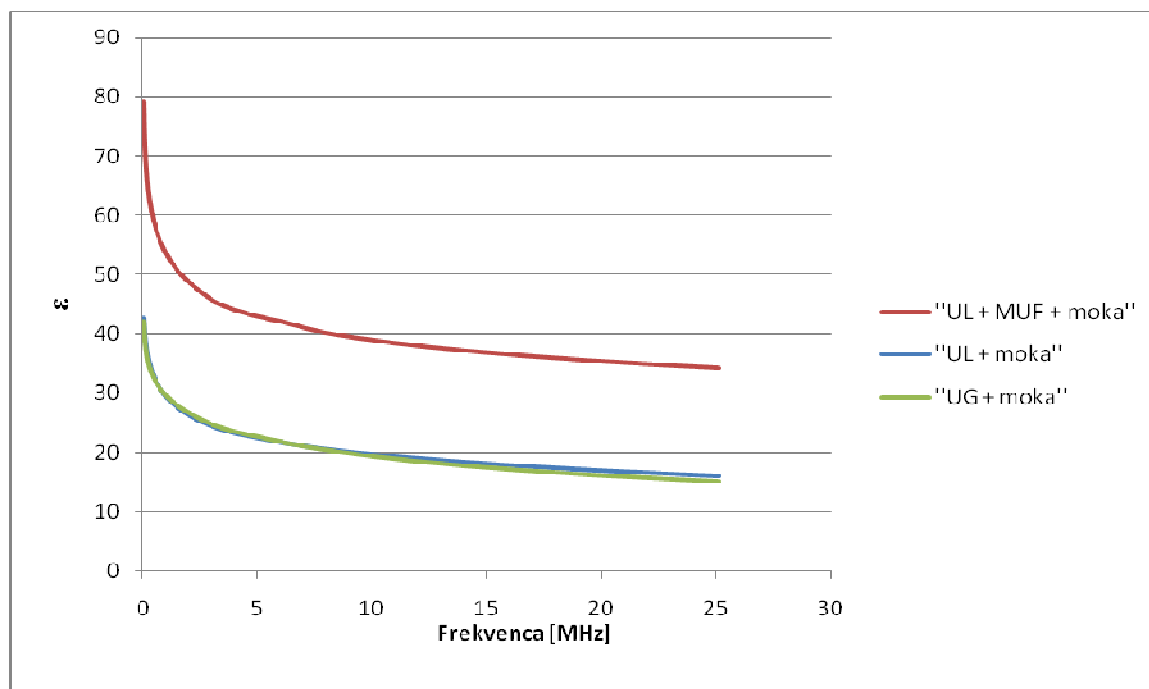
Preglednica 6: Povprečne vrednosti ϵ , $\tan \delta$ in ϵ'' za lepilno mešanico iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke v odvisnosti od frekvence

f [MHz]	ϵ	$\tan \delta$	ϵ''
0,079	79,330	28,677	2274,942
0,100	75,185	24,059	1808,911
0,126	71,920	20,015	1439,456
0,159	69,146	16,573	1145,950
0,200	66,766	13,673	912,917
0,251	64,603	11,261	727,488
0,316	62,683	9,256	580,198
0,398	60,839	7,613	463,148
0,501	59,061	6,267	370,124
0,631	57,316	5,169	296,288
0,794	55,606	4,273	237,581
1,000	53,917	3,541	190,898
1,259	52,239	2,943	153,763
1,585	50,572	2,457	124,246
1,995	48,935	2,058	100,729
2,512	47,323	1,732	81,964
3,162	45,510	1,473	67,016
3,981	44,214	1,244	54,990
5,012	43,080	1,044	44,965
6,310	41,937	0,889	37,272
7,943	40,331	0,763	30,788
10,000	39,050	0,655	25,585
12,589	37,833	0,563	21,282
15,849	36,672	0,482	17,668
19,953	35,512	0,411	14,609
25,119	34,350	0,352	12,094

4.3 PRIMERJAVA DIELEKTRIČNIH LASTNOSTI VSEH TREH LEPILNIH MEŠANIC

4.3.1 Dielektrična vrednost lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence EM polja

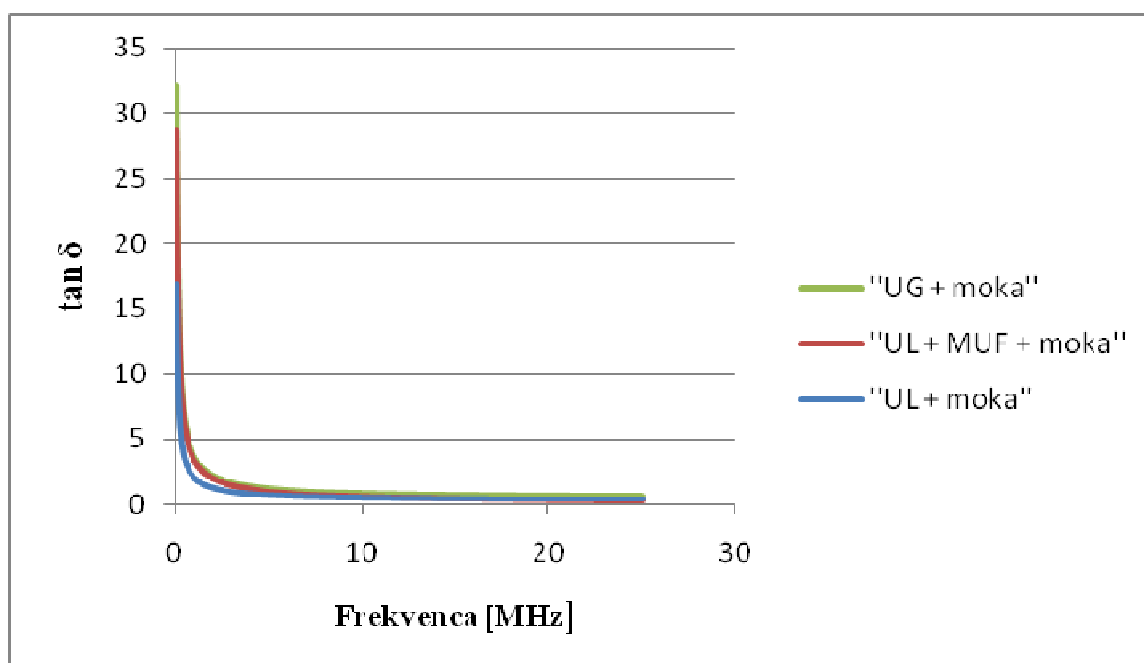
Na sliki 16 so prikazane spremembe povprečnih dielektričnih vrednosti vseh treh lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence. Z naraščanjem frekvence elektromagnetnega polja se je dielektrična vrednost vseh treh lepilnih mešanic zmanjševala v celotnem frekvenčnem razponu. Z višanjem frekvence in s tem krajšanjem nihajnih časov imajo molekule namreč manj časa za poravnavo s smerjo električnega polja. Dielektrične vrednosti so se preko celotnega frekvenčnega razpona zmanjševale logaritemsko. Zmanjševanje je bilo zelo izrazito pri nižjih frekvencah, pri frekvencah nad 5 MHz pa veliko bolj umirjeno in skoraj linearno. Najvišje vrednosti je dosegla lepilna mešanica utekočinjenega lesa, MUF lepila ter moke. Ostali dve mešanici sta dosegli praktično enake vrednosti, ki pa so bile približno 2 krat manjše od lepilne mešanice utekočinjenega lesa, MUF lepila ter moke.



Slika 16: Primerjava dielektričnih vrednosti vseh treh lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence

4.3.2 Izgubni faktor lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence EM polja

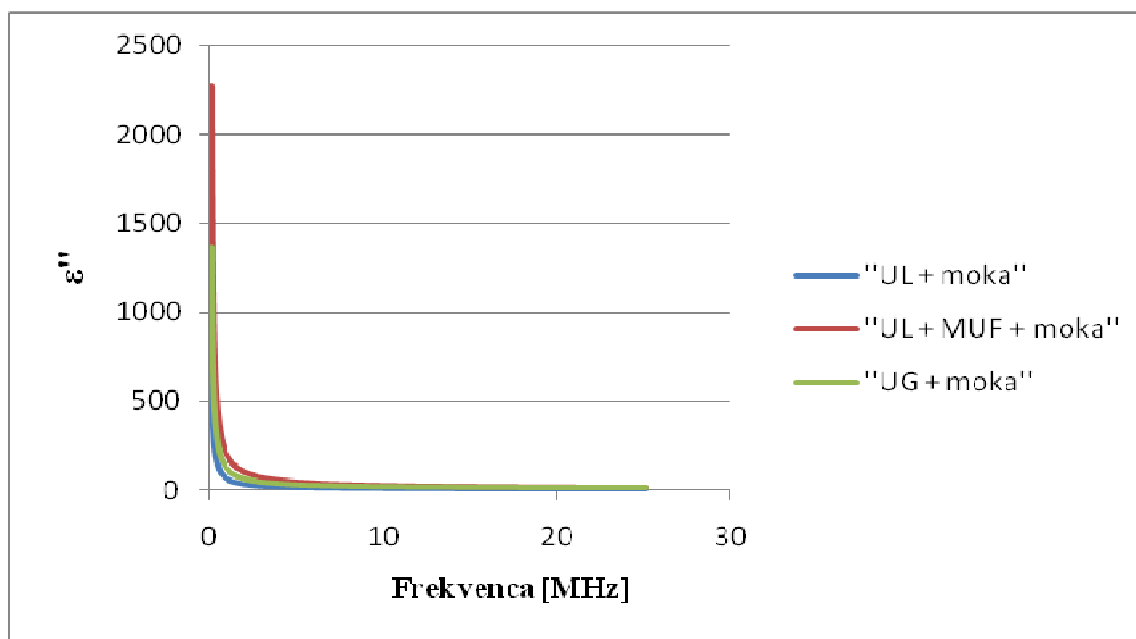
Na sliki 17 so prikazane spremembe povprečnih izgubnih faktorjev vseh treh lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence. Povprečne vrednosti izgubnega faktorja vseh treh lepilnih mešanic so se zmanjševale preko celotnega frekvenčnega razpona. Zmanjševanje je bilo zelo intenzivno pri nižjih frekvencah, pri frekvencah nad 3 MHz pa skoraj linearno. Lepilna mešanica utekočinjenega glicerola ter moke in lepilna mešanica utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke sta dosegli najvišje vrednosti. Lepilna mešanica utekočinjenega lesa in moke pa je dosegla približno 2 krat manjše povprečne vrednosti izgubnega faktorja.



Slika 17: Primerjava izgubnih faktorjev vseh treh lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence

4.3.3 Dielektrični faktor izgub lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence EM polja

Na sliki 18 so prikazane spremembe povprečnih dielektričnih faktorjev izgub vseh treh lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence. Povprečne vrednosti dielektričnega faktorja izgub vseh treh lepilnih mešanic so se zmanjševale preko celotnega frekvenčnega razpona. Zmanjševanje je bilo logaritemsko ter zelo intenzivno pri nižjih frekvencah. Najvišje povprečne vrednosti dielektričnega faktorja izgub je dosegla lepilna mešanica utekočinjenega lesa, MUF lepila in moka. Približno 2 krat manjše vrednosti je dosegla lepilna mešanica "utekočinjenega" glicerola ter moka. Najmanjše povprečne vrednosti pa je tudi tu ponovno dosegla lepilna mešanica utekočinjenega lesa in moka.



Slika 18: Primerjava dielektričnih faktorjev izgub vseh treh lepilnih mešanic v odvisnosti od frekvence

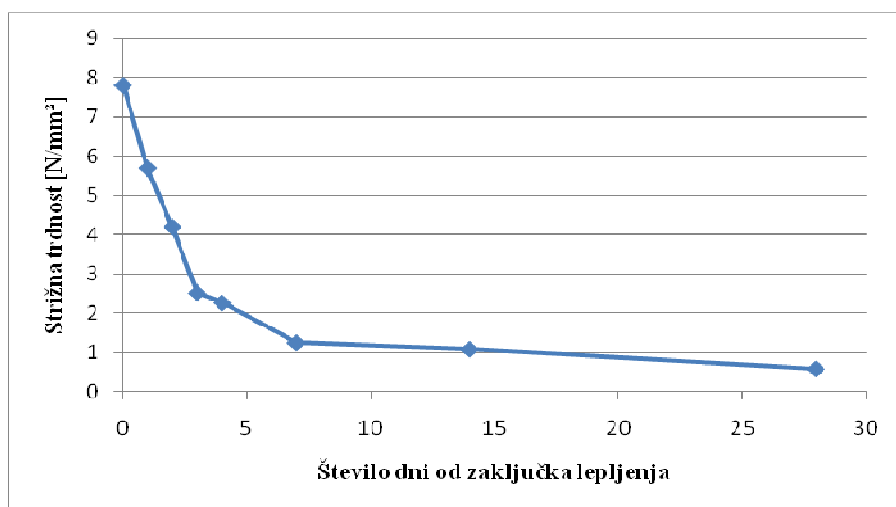
4.4 REZULTATI MERITEV STRIŽNE TRDNOSTI IN TRAJNOSTI LEPILNEGA SPOJA TER OCENJEVANJA LOMA PO LESU

4.4.1 Strižna trdnost lepilnega spoja ter ocena loma po lesu lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa in moke

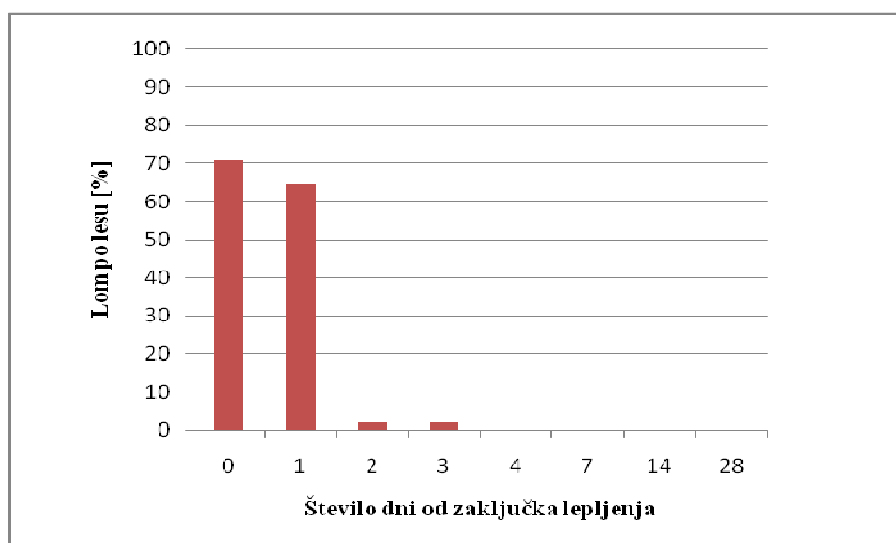
V preglednici 7 so prikazane povprečne vrednosti strižnih trdnosti ter loma po lesu pri lepilni mešanici iz utekočinjenega lesa in moke v odvisnosti od časa. Vrednosti so ponazorjene tudi grafično (slika 19 in slika 20).

Preglednica 7: Povprečne vrednosti strižnih trdnosti ter loma po lesu pri lepilni mešanici iz utekočinjenega lesa in moke

Število dni od zaključka lepljenja	"UL + moka"	
	f_v [N/mm ²]	Ocena loma [%]
0	7,8	71
1	5,7	65
2	4,2	2
3	2,5	2
4	2,3	0
7	1,3	0
14	1,1	0
28	0,6	0



Slika 19: Časovna sprememba strižne trdnosti lepilnega spoja iz lepilne mešanice, sestavljene iz utekočinjenega lesa in moke



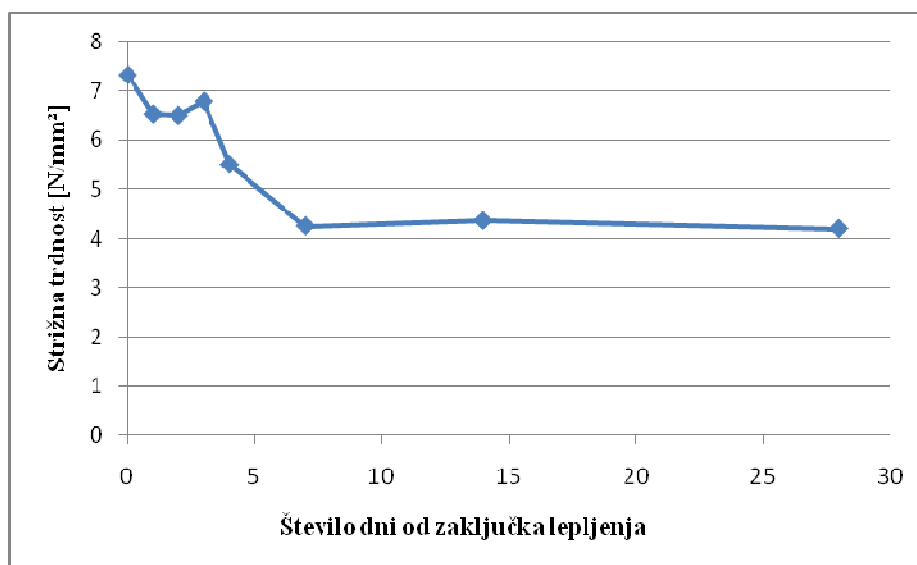
Slika 20: Lom po lesu pri preskušancih, zlepljenih z lepilno mešanico iz utekočinjenega lesa in moke

4.4.2 Strižna trdnost lepilnega spoja ter ocena loma po lesu lepilne mešanice iz utekočinjenega glicerola in moke

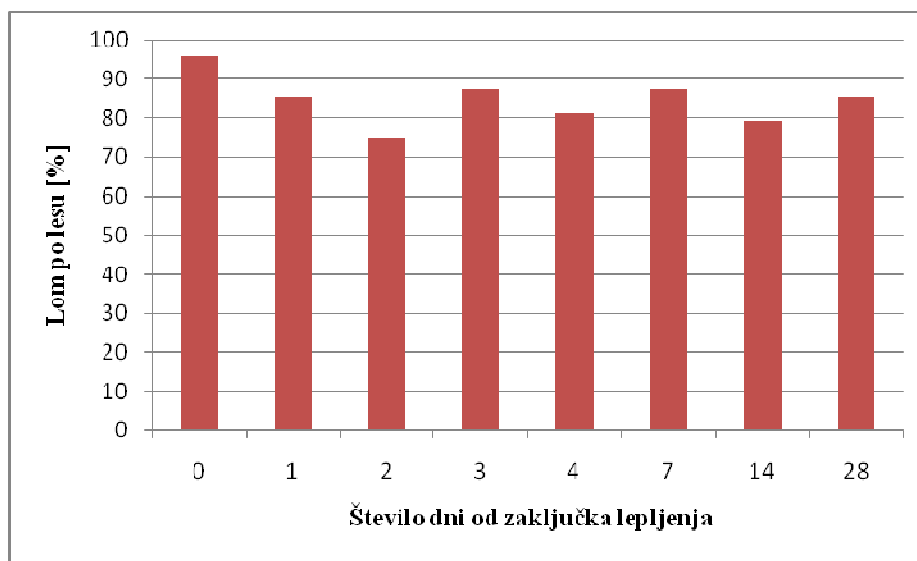
V preglednici 8 so prikazane povprečne vrednosti strižnih trdnosti ter loma po lesu pri lepilni mešanici iz utekočinjenega glicerola in moke v odvisnosti od časa. Vrednosti so ponazorjene tudi grafično (slika 21 in slika 22).

Preglednica 8: Povprečne vrednosti strižnih trdnosti ter loma po lesu pri lepilni mešanici iz utekočinjenega glicerola in moke

Število dni od zaključka lepljenja	"UG + moka"	
	f_v [N/mm ²]	Ocena loma [%]
0	7,3	96
1	6,5	85
2	6,5	75
3	6,8	88
4	5,5	81
7	4,2	88
14	4,4	79
28	4,2	85



Slika 21: Časovna sprememba strižne trdnosti lepilnega spoja iz lepilne mešanice, sestavljene iz utekočinjenega glicerola in moke



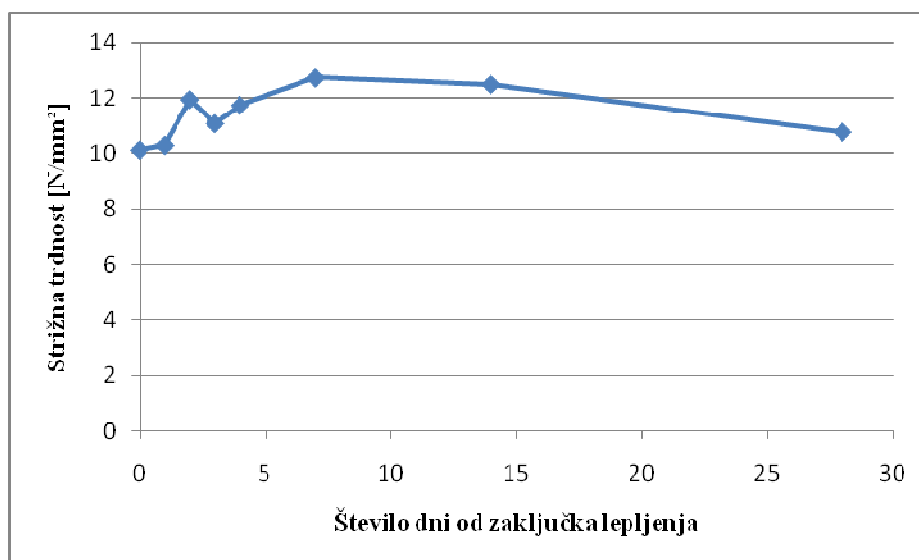
Slika 22: Lom po lesu pri preskušancih, zlepljenih z lepilno mešanico iz utekočinjenega glicerola in moke

4.4.3 Strižna trdnost lepilnega spoja ter ocena loma po lesu lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moka

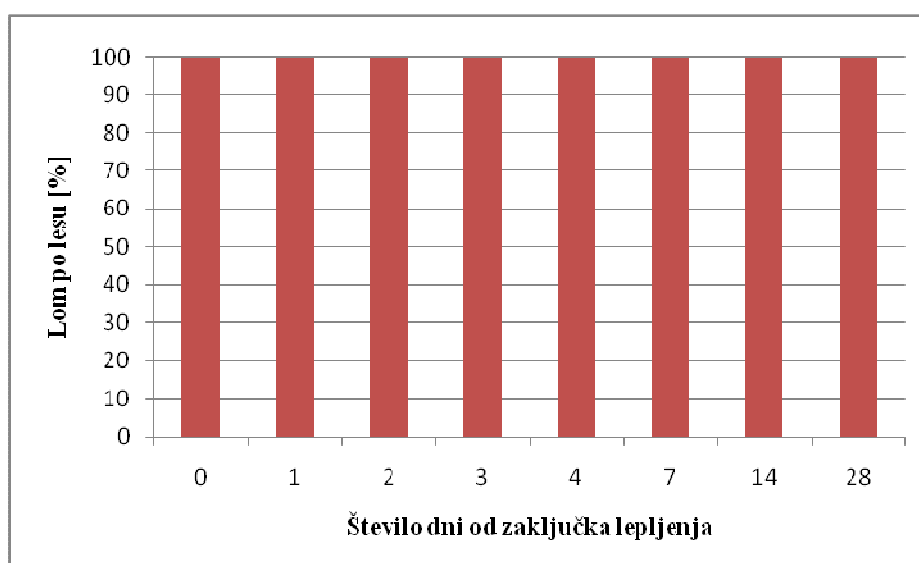
V preglednici 9 so prikazane povprečne vrednosti strižnih trdnosti ter loma po lesu pri lepilni mešanici iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moka v odvisnosti od časa. Vrednosti so ponazorjene tudi grafično (slika 23 in slika 24).

Preglednica 9: Povprečne vrednosti strižnih trdnosti ter loma po lesu pri lepilni mešanici iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moka

Število dni od zaključka lepljenja	"UL + MUF + moka"	
	f_v [N/mm ²]	Ocena loma [%]
0	10,1	100
1	10,3	100
2	12,0	100
3	11,1	100
4	11,7	100
7	12,7	100
14	12,5	100
28	10,8	100



Slika 23: Časovna sprememba strižne trdnosti lepilnega spoja iz lepilne mešanice, sestavljene iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke



Slika 24: Lom po lesu pri preskušancih, zlepljenih z lepilno mešanico iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke

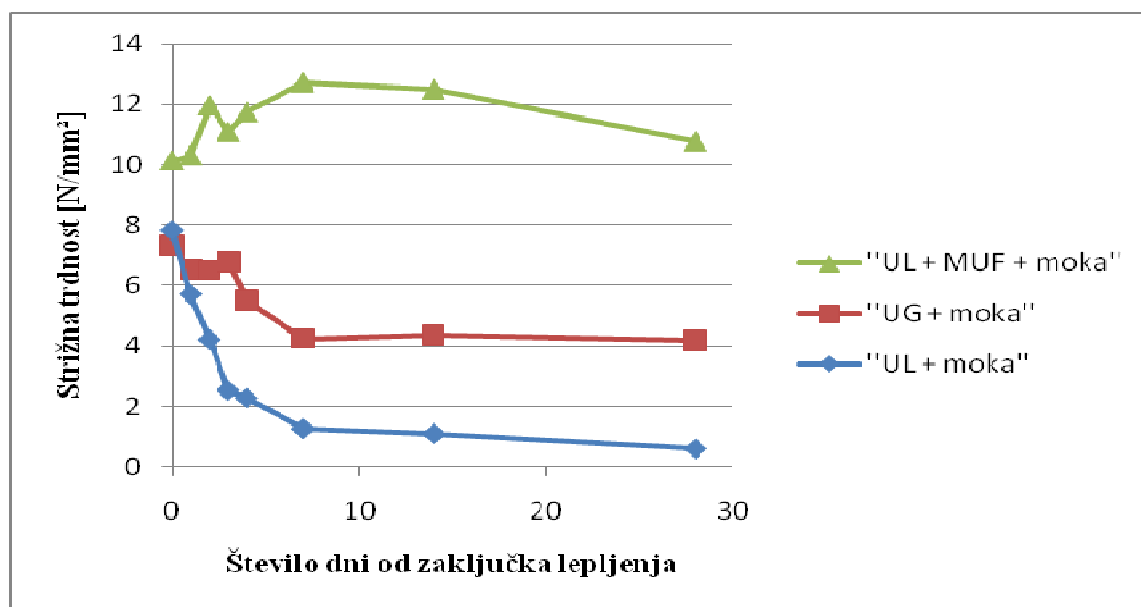
4.5 PRIMERJAVA STRIŽNE TRDNOSTI LEPILNEGA SPOJA TER OCENE LOMA PO LESU VSEH TREH LEPILNIH MEŠANIC

Na sliki 25 so prikazane povprečne vrednosti strižne trdnosti vseh treh lepilnih mešanic v odvisnosti od časa. Po standardu SIST EN 12765:2002 mora strižna trdnost lepilnega spoja (f_v) dosegati vrednost 10 N/mm^2 ali več.

S slike 25 je razvidno, da je zahteve zadovoljila le ena mešanica in sicer mešanica utekočinjenega lesa, MUF lepila ter moke. Vrednost povprečne strižne trdnosti je pri tej mešanici prvi dan testiranja znašala $10,1 \text{ N/mm}^2$, nato pa začela naraščati ter svoj vrh dosegla 7 dni po začetku testiranja, ko je povprečna strižna trdnost znašala $12,7 \text{ N/mm}^2$. Od tu naprej so vrednosti začele s časom upadati. Zadnji dan testiranja, 28 dni od začetka testiranja je vrednost še vedno presegala minimalno mejo 10 N/mm^2 .

Ostali dve lepilni mešanici sta dosegli manjše trdnosti od zahtevane. Lepilna mešanica iz utekočinjenega glicerola ter moke je dosegla najvišjo vrednost prvi dan testiranja, ko je ta znašala $7,3 \text{ N/mm}^2$. Od tu naprej so vrednosti pričele upadati in se ustalile okoli vrednosti 4 N/mm^2 .

Najmanjše vrednosti je izkazovala lepilna mešanica iz utekočinjenega lesa ter moke. Najvišja povprečna strižna trdnost lepilnega spoja je tu dosegala vrednost $7,8 \text{ N/mm}^2$, potem pa začela strmo upadati ter se ustalila pod vrednostjo 1 N/mm^2 .



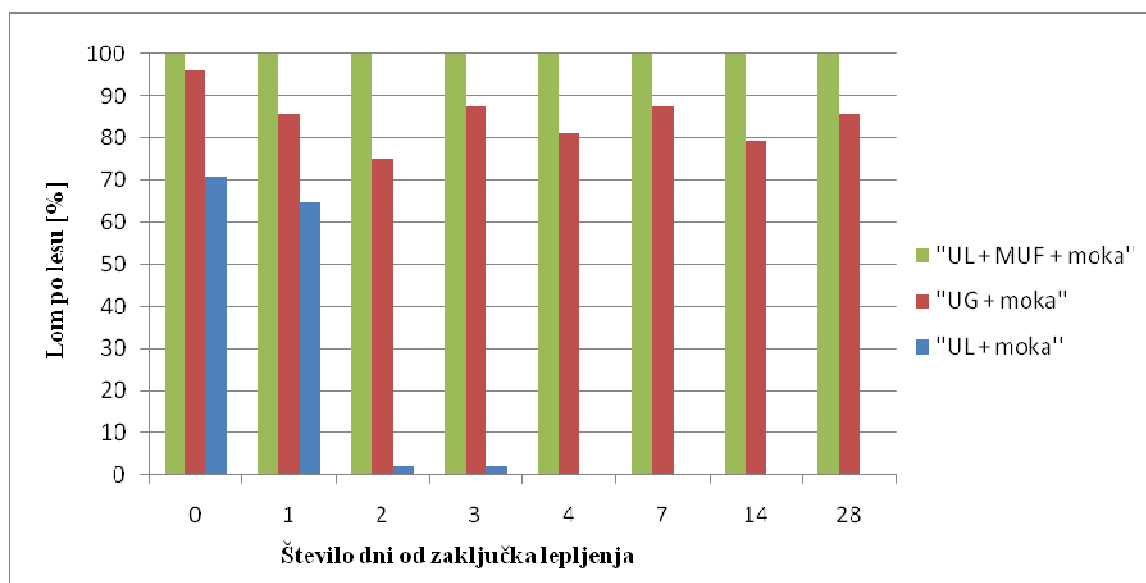
Slika 25: Primerjava spremembe strižne trdnosti lepilnega spoja vseh treh lepilnih mešanic v odvisnosti od časa

Na sliki 26 so prikazane povprečne vrednosti ocene loma po lesu vseh treh lepilnih mešanic v odvisnosti od časa. Kot je razvidno iz grafa so te vrednosti tesno povezane z vrednostmi strižnih trdnosti lepilnih mešanic.

Povprečen odstotek loma po lesu je bil pri lepilni mešanici iz utekočinjenega lesa, MUF lepila ter moke tekom celotnega časa od zaključka lepljenja naprej 100 %.

Lepilna mešanica iz utekočinjenega glicerola ter moke je dosegala manjše vrednosti. Od najvišje povprečne vrednosti prvi dan testiranja, ko je ta znašala 96 %, je vrednost začela padati ter se ustalila okoli vrednosti 80 %.

Lepilna mešanica iz utekočinjenega lesa ter moke pa je tudi tu dosegala najmanjše vrednosti. Najvišjo povprečno vrednost loma po lesu je lepilna mešanica dosegla prvi dan testiranja, ko je ta znašala 71 %, drugi dan 65 %, nato pa so vrednosti strmo padle in končale pri vrednosti 0 %, kar pomeni, da so prav vsi preskušanci popustili po lepilnem spoju.



Slika 26: Primerjava ocen loma po lesu pri preskušancih, zlepljenih z lepilnimi mešanici v odvisnosti od časa

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Raziskali smo možnost uporabe utekočinjenega lesa kot surovine za izdelavo lepilnih smol. Les smo utekočinili na osnovi že znanih postopkov utekočinjanja lesa. Za utekočinjanje smo uporabili les topola, kot reagent smo uporabili glicerol, kot katalizator pa žveplovo(VI) kislino. Reakcijsko zmes smo kuhali 90 minut pri temperaturi 180 °C. Sledilo je "utekočinjanje" glicerola pri enakih pogojih in z istimi napravami kot utekočinjanje lesa.

Po utekočinjanju smo izdelali lepilne mešanice. Z namenom ugotavljanja vpliva dodatkov na povečanje zamreženja in posledično trajnost lepilnega spoja smo pripravili 3 različne lepilne mešanice in sicer:

- utekočinjen les : moka v masnem razmerju 100 : 5,
- (utekočinjen glicerol + žveplova kislina) : moka v masnem razmerju 100 : 5 in
- utekočinjen les : MUF : moka v masnem razmerju 25 : 75 : 5.

Vsem trem lepilnim mešanicam smo izmerili dielektrične lastnosti v odvisnosti od frekvence. Ugotovili smo, da se je z naraščanjem frekvence elektromagnetnega polja dielektrična vrednost vseh treh lepilnih mešanic zmanjševala logaritemsko. Zmanjševanje je bilo zelo izrazito pri nižjih frekvencah, pri frekvencah nad 5 MHz pa veliko bolj umirjeno in skoraj linearno. Najvišje vrednosti je dosegla lepilna mešanica iz utekočinjenega lesa, MUF lepila ter moke. Ostali dve mešanici sta dosegli praktično enake vrednosti, ki pa so bile približno 2 krat manjše od vrednosti lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa, MUF lepila ter moke (slika 16).

Prav tako smo ugotovili, da so se povprečne vrednosti izgubnega faktorja vseh treh lepilnih mešanic zmanjševale preko celotnega frekvenčnega razpona. Zmanjševanje je bilo zelo intenzivno pri nižjih frekvencah, pri frekvencah nad 3 MHz pa skoraj linearno. Lepilna mešanica iz utekočinjenega glicerola ter moke in lepilna mešanica iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke sta dosegli najvišje vrednosti. Lepilna mešanica iz utekočinjenega lesa in moke pa je dosegla približno 2 krat manjše povprečne vrednosti izgubnega faktorja (slika 17).

Povprečne vrednosti dielektričnega faktorja izgub vseh treh lepilnih mešanic so se zmanjševale preko celotnega frekvenčnega razpona. Zmanjševanje je bilo logaritemsko ter zelo intenzivno pri nižjih frekvencah. Najvišje povprečne vrednosti dielektričnega faktorja izgub je dosegla lepilna mešanica iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke. Približno 2 krat manjše vrednosti je dosegla lepilna mešanica iz utekočinjenega glicerola ter moke. Najmanjše povprečne vrednosti pa je tudi tu ponovno dosegla lepilna mešanica iz utekočinjenega lesa in moke. V praksi to pomeni, da bi se pri VF segrevanju lepilna mešanica iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke segrevala najhitreje (slika 18).

Sledil je glavni del raziskave in sicer ugotavljanje strižne trdnosti in trajnosti lepilnih spojev. Za vsak izbran časovni termin testiranja smo iz klime komore za vsako izmed treh lepilnih mešanic naključno izbrali po 12 preskušancev, skupno 36 preskušancev. Preskušance smo vpeli v vpenjalne čeljusti stroja in ga obremenili z natezno silo do porušitve (slika 13). Po preizkusu smo vizualno ocenili še lom po lesu.

Ugotovili smo, da je zahteve po standardu SIST EN 12765:2002, ki narekuje, da mora strižna trdnost lepilnega spoja (f_v) dosegati vrednost 10 N/mm^2 ali več, zadovoljila le ena mešanica in sicer mešanica iz utekočinjenega lesa, MUF lepila ter moke. Vrednost povprečne strižne trdnosti je pri tej mešanici prvi dan testiranja znašala $10,1 \text{ N/mm}^2$, nato pa začela naraščati ter svoj vrh dosegla 7 dni po začetku testiranja, ko je povprečna strižna trdnost znašala $12,7 \text{ N/mm}^2$. Od tu naprej so vrednosti začele s časom upadati. Zadnji dan testiranja, 28 dni od začetka testiranja je vrednost še vedno presegala minimalno mejo 10 N/mm^2 . Ostali dve lepilni mešanici sta dosegli manjše trdnosti od zahtevane. Lepilna mešanica iz "utekočinjenega" glicerola ter moke je dosegla najvišjo vrednost prvi dan testiranja, ko je ta znašala $7,3 \text{ N/mm}^2$. Od tu naprej so vrednosti pričele upadati in se ustalile okoli vrednosti 4 N/mm^2 . Najmanjše vrednosti je dosegla lepilna mešanica iz utekočinjenega lesa ter moke. Najvišja povprečna strižna trdnost lepilnega spoja je tu dosegla vrednost $7,8 \text{ N/mm}^2$, potem pa začela strmo upadati ter se ustalila pod vrednostjo 1 N/mm^2 . Povprečne vrednosti ocene loma po lesu vseh treh lepilnih mešanic so bile tesno povezane z vrednostmi strižnih trdnosti le-teh.

Iz dobljenih vrednosti lahko sklepamo, da je sam utekočinjen les zelo malo dodal k zamreženju lepilnih mešanic oz. k temu sploh ni prispeval, saj je topilo glicerol, uporabljeno pri utekočinjenju lesa v "utekočinjeni" obliki doseglo večje vrednosti strižne trdnosti. Možni vzroki za to so neoptimizirana razmerja reaktantov pri utekočinjanju, neoptimiziranost lepilnih mešanic, neoptimizirani parametri VF stiskanja ali pa zaradi same narave utekočinjenja lesa, pri katerem pride do razbitja polimernih verig do tolikšne mere, da produkti depolimerizacije ne morejo več dosegati zadostne stopnje zamreženja.

5.2 SKLEPI

Na podlagi rezultatov opravljene raziskave lahko oblikujemo naslednje sklepe:

- Strižna trdnost spojev, izdelanih z lepilom iz utekočinjenega lesa z uporabo visokofrekvenčnega segrevanja ni dosegla minimalnih vrednosti po standardu SIST EN 12765:2002.
- Strižna trdnost spojev izdelanih z lepilom iz utekočinjenega lesa je v odvisnosti od časa zelo hitro padala.
- Utekočinjen les z dodatkom melamin-urea-formaldehidnega lepila je močno pridobil tako na strižni trdnosti, kot tudi na trajnosti lepilnega spoja.
- »Utekočinjen« glicerol je kot lepilna mešanica dosegel večje vrednosti strižne trdnosti, kot lepilna mešanica v kombinaciji z utekočinjenim lesom.
- Z uporabo visokofrekvenčnega segrevanja je sicer bilo mogoče hitro utrditi lepilo iz utekočinjenega lesa, vendar je bila trdnost nezadostna in se je s časom hitro zmanjševala.

Raziskave na tem področju so nakazale nove izzive in naloge, ki bi jih bilo potrebno podrobneje raziskati. Predvidevamo, da bi z drugimi dodatki in optimizacijo lepilnih mešanic iz utekočinjenega lesa dosegli višjo trdnost ter trajnost lepilnih spojev.

VIRI

Backović M. 1996. Lijepljenje u tehnologijama prerade drveta. Sarajevo, Bosna public: 396 str.

Bouvier J.M., Gelus M., Maugendre S. 1988. Wood liquefaction - an overview. Applied energy, 30, 2: 85-98

Cesar B. 2007. Lepila na osnovi utekočinjenega lesa za lepljen les. Diplomaska naloga (visokošolski strokovni študij). Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 42-44

Čufar K. 2006. Anatomija lesa; študijsko gradivo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 185 str.

Fengel D., Wegener G. 1984. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin, Walter de Gruyter: 613 str.

Fengel D., Wegener G. 1989. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin, Walter de Gruyter: 319-344

Glycerol. Wikipedia.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol> (2.8.2010)

Kobayashi M., Asano T., Kajiyama M., Tomita B. 2004. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. Journal of wood science, 50, 5: 407-414

Kobayashi M., Tukamoto K., Tomita B. 2000. Application of liquefied wood to a new resin system - synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. Holzforshung, 54, 1: 93-97

Leksikon kemije. 2001. Ljubljana, Mladinska knjiga: 245 str.

Nonaka Y., Tomita B., Hatano Y. 1997. Synthesis of lignin/epoxy resins in aqueous systems and their properties. *Holzforschung*, 51: 193-187

Resnik J., Berčič S., Cikač B. 1995. Visokofrekvenčno segrevanje in lepljenje lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 109 str.

Schröter W., Lautenschläger K., Bibrack H. 1993. Kemija: splošni priročnik. Ljubljana, Tehniška založba Slovenije: 712 str.

Shirashi N., Yoshioka M. 1998. Liquefaction of wood and its application. V: *Sci. Technol. Polym. Adv. Mater., Proc. Int. Conf. Front. Polym. Adv. Mater.*, 4 th, Meeting Date 1997, Edited by: Prasad, Paras N. Plenum: New York: 699-707

SIST EN 12765. Razvrstitev duromernih lepil za les za nekonstrukcijsko uporabo. 2002: 1-8

SIST EN 205. Lepila – Lepila za les za nekonstrukcijsko uporabo – Ugotavljanje natezno strižne trdnosti spojev s preklopom. 2003: 1-13

Sulfuric acid. Wikipedia.

http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur_oxoacids (2.8.2010)

Šernek M. 2008. Lepila in lepljenje lesa; študijsko gradivo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Tišler V. 2002. Utekočinjen les in njegova uporaba. *Les*, 54, 9: 281-284

Tohmura S., Li G., Qin T. 2005. Preparation and characterization of wood polyalcoholbased isocyanate adhesives. *Journal of applied polymer science*, 98, 2: 791-795

Yamada T., Ono H. 2001. Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. Journal of wood science, 47, 6: 458-464

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorju izr. prof. dr. Milanu Šerneku za pomoč pri nastajanju in oblikovanju diplomskega dela.

Hvala recenzentu prof. dr. Marku Petriču za strokovno recenzijo diplomske naloge.

Velika zahvala gre tudi sodelavcem s Katedre za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin Alešu Ugovšku, Mirku Karižu in Francu Budiji.

Iskrena hvala tudi moji družini za vzpodbudo in podporo.

PRILOGE

- ❖ Vrednosti, označeni z rumenim ozadjem ter znakom "*" sta osamelca, katerih vrednosti nista vključeni v izračune povprečij.

Priloga A: Strižne trdnosti lepilnega spoja lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa in moke

Št. preskušanca	Število dni od zaključka lepljenja							
	0	1	2	3	4	7	14	28
1	9,49	0,00	5,55	1,06	3,25	2,00	0,44	0,75
2	8,32	1,96	4,28	0,52	3,51	2,51	0,72	0,00
3	7,44	0,97	4,58	0,76	0,76	1,39	0,27	1,18
4	4,98	8,39	1,57	0,52	0,00	0,00	0,00	0,82
5	5,55	6,72	4,95	5,27	3,34	1,38	0,92	1,78
6	6,77	5,85	2,87	1,12	0,00	0,72	1,53	0,00
7	11,19	11,16	8,65	4,93	2,24	2,39	2,72	0,08
8	8,12	7,11	6,87	6,89	4,86	0,68	2,02	1,35
9	7,71	3,85	2,26	1,75	1,33	1,01	1,15	0,52
10	6,56	5,97	1,13	0,72	1,63	0,44	0,51	0,00
11	8,71	7,29	3,20	3,55	3,02	1,23	1,58	0,00
12	8,80	9,16	4,51	3,17	3,30	1,32	1,20	3,99 *
Povprečje (N/mm ²)	7,80	5,70	4,20	2,52	2,27	1,26	1,09	0,59

Priloga B: Strižne trdnosti lepilnega spoja lepilne mešanice iz utekočinjenega glicerola in moke

Št. vzorca	Število dni od začetka testiranja							
	0	1	2	3	4	7	14	28
1	6,73	2,84	4,73	6,58	6,12	5,78	6,91	5,17
2	7,74	6,39	6,26	3,69	5,38	3,52	5,61	4,56
3	6,34	3,95	4,29	7,00	1,55	2,99	0,01	1,09
4	8,13	8,55	7,61	4,87	2,49	3,34	0,92	6,18
5	6,32	4,47	6,22	6,63	7,05	0,86	3,09	4,17
6	5,69	7,53	6,67	7,61	8,69	3,35	5,81	1,38
7	7,83	9,40	8,85	6,80	1,25	3,49	0,75	1,93
8	7,57	7,36	2,61	6,02	0,00	1,50	1,03	2,25
9	8,57	8,40	8,12	8,83	8,82	6,14	4,33	3,47
10	6,62	7,22	6,16	8,19	10,26	6,65	6,07	5,77
11	8,54	6,64	7,74	5,77	6,90	6,27	7,47	6,88
12	7,78	5,63	8,78	9,43	7,51	7,09	10,24	7,49
povprečje (N/mm²)	7,32	6,53	6,50	6,79	5,50	4,25	4,35	4,20

Priloga C: Strižne trdnosti lepilnega spoja lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa, MUF lepila in moke

Št. vzorca	Število dni od začetka testiranja							
	0	1	2	3	4	7	14	28
1	10,25	10,40	11,29	10,56	9,54	9,74	11,56	8,28
2	9,14	8,79	12,05	12,21	11,23	12,28	9,98	9,40
3	12,96	11,56	13,43	12,93	12,55	16,40	15,96	16,62
4	11,93	9,52	11,39	11,49	15,59	16,04	14,35	17,48
5	14,04	12,62	11,27	12,35	14,46	12,97	12,54	8,04
6	9,49	12,10	12,75	12,42	8,32	13,86	13,63	13,52
7	8,85	7,51	12,73	7,96	13,00	10,32	12,45	7,68
8	9,88	11,21	8,76 *	8,96	8,33	11,15	11,76	11,37
9	7,17	6,22	10,90	8,78	12,18	11,84	9,28	7,93
10	6,60	9,75	11,74	8,20	10,26	8,21	13,60	7,35
11	10,97	11,34	11,89	11,78	13,32	13,29	12,06	10,20
12	10,34	12,60	12,04	15,31	12,12	16,54	12,70	11,43
povprečje (N/mm²)	10,14	10,3	11,95	11,08	11,74	12,72	12,49	10,8

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Gašper KRANJEC

**STRIŽNA TRDNOST IN TRAJNOST SPOJEV
LEPLJENIH Z LEPILOM IZ UTEKOČINJENEGA
LESA**

DIPLOMSKI PROJEKT

Univerzitetni študij - 1. stopnja

Ljubljana, 2010