

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Miha JERAJ

**KEMIJSKI IN MEHANSKI VIDIK UTRJEVANJA
UREA-FORMALDEHIDNEGA LEPILA**

DIPLOMSKI PROJEKT
Visokošolski strokovni študij – 1. stopnje

Ljubljana, 2012

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Miha JERAJ

**KEMIJSKI IN MEHANSKI VIDIK UTRJEVANJA UREA-
FORMALDEHIDNEGA LEPILA**

DIPLOMSKI PROJEKT
Visokošolski strokovni študij – 1. stopnja

**CHEMICAL AND MECHANICAL ASPECTS OF CURING OF UREA-
FORMALDEHYDE ADHESIVE**

B.Sc Thesis
Professional Study Programmes

Ljubljana, 2012

Diplomski projekt je zaključek Visokošolskega strokovnega študija Tehnologije lesa in vlaknatih kompozitov – 1. stopnja. Delo je bilo opravljeno na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelovalne površine ter Delovni skupini za kemijo lesa, Oddelka za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega projekta imenoval izr. prof. dr. Milana Šerneka, za recenzentko pa doc. dr. Ido Poljanšek

Mentor: izr. prof. dr. Milan Šernek

Recenzent: doc. dr. Ida Poljanšek

Komisija za oceno in predstavitev:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Diplomski projekt je rezultat lastnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svojega diplomskega projekta na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je projekt, ki sem ga oddal v elektronski obliki, identičen tiskani verziji.

.

Miha Jeraj

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dv1
DK	UDK 630*824.8
KG	urea-formaldehid/reometer/DSC/točka želiranja
AV	JERAJ, Miha
SA	ŠERNEK, Milan (mentor)/POLJANŠEK, Ida (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolna, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2012
IN	KEMIJSKI IN MEHANSKI VIDIK UTRJEVANJA UREA-FORMALDEHIDNEGA LEPILA
TD	Diplomski projekt (visokošolski strokovni študij – 1 st.)
OP	X, 52 str., 24 sl., 4 pregl., 17 vir.
IJ	sl
Jl	sl/en
AI	Proučevali smo vpliv deleža katalizatorja in hitrost segrevanja na proces utrjevanja lepila, točneje na točko želiranja ter elastični strižni modul G'. Uporabili smo sintetično, polikondenzacijsko urea-formaldehidno lepilo (UF) tipa Prefere 10F102 s fizikalno-kemičnim načinom utrjevanja. Meritve smo izvedli z reometrom z oscilatorno metodo 2 vzporednih plošč ter diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Namen testiranja je bil iskanje morebitnih korelacij med rezultati obeh metod. Pri izvedbi eksperimenta z reometrom smo uporabili hitrosti segrevanja 5, 10 in 20 K/min in deleže katalizatorja 0,5 %, 1 %, 2 % in 3 %. Kot katalizator smo uporabili 25 % vodno raztopino amonijevega sulfata. Temperaturni obseg testiranja pri reometru je bil od 30 do 95 °C, pri metodi DSC pa od 30 do 100 °C. Za določanje točke želiranja smo uporabili kriterij sečišča elastičnega strižnega modula G' in viskoznostnega strižnega modula G''. Ugotovili smo, da z naraščanjem koncentracije utrjevalca in hitrosti segrevanja padata temperatura in čas točke želiranja UF lepila. Dokazali smo tudi, da so končne vrednosti modula G' približno enake ne glede na količino katalizatorja ali hitrost segrevanja. Z DSC »Model Free Kinetics« smo simulirali potrebne čase utrjevanja za doseganje določene stopnje utrjenosti UF lepila pri izbranih temperaturah.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dv1

DC UDC 630*824.8

CX urea-formaldehyde/rheometer/DSC/gelling point

AU JERAJ, Miha

AA ŠERNEK, Milan (supervisor)/POLJANŠEK, Ida (reviwer)

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

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

PY 2012

TI CHEMICAL AND MECHANICAL ASPECTS
OF CURING OF UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVES

DT B. Sc. Thesis (Professional Study Programmes)

NO X, 52 p., 24 fig., 4 tabs., 17 ref.

LA sl

AL sl/en

AB We studied the influence of the share of catalysts and heating rate on the curing process of an adhesive, specifically the gelling point and elastic shear modulus G' . Synthetic polymeric condensation adhesive Urea-formaldehyde (UF)-type Prefere 10F102 with physical and chemical way of curing was used. Measurements were performed with rheometer having 2 parallel plates and also by differential scanning calorimetrics (DSC). The purpose of the testing was to search possible correlations between the results of both methods. We used heating rate of 5, 10 and 20 K/min and fixtures shares of 0.5 %, 1 %, 2 % and 3 % with the rheometer. As a fixture agent we used 25 % aqueous solution of ammonium sulphate. The temperature rate testing with rheometer was from 30 up to 95 °C, we used temperature rate from 30 to 100 °C for DSC. To determine the gelling point we took the intersection of the elastic shear modulus G' and the viscosity shear modulus G'' . We found that by increasing the both, the concentration of fixtures and heating rate, diminishes the temperature and speeds the time of gelling point. We have shown that the final value of the module G' are about the same, regardless the amount of catalyst or heating rate. Using the DSC "Module Free kinetics" we simulated and determined the necessary time and temperature needed to achieve a certain level of hardness.

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
SLOVARČEK	X

1	UVOD.....	1
1.1	OPREDELITEV PROBLEMA	1
1.2	CILJI NALOGE	1
1.3	DELOVNE HIPOTEZE	2
2	PREGLED OBJAV	3
2.1	LEPILA V LESARSTVU	3
2.2	KEMIJSKI VIDIK UTRJEVANJA LEPIL.....	6
2.2.1	Reakcije pri utrjevanju lepil.....	7
2.2.2	Diferenčna dinamična kalorimetrija	7
2.3	MEHANSKI VIDIK UTRJEVANJA LEPIL.....	8
2.3.1	Reologija	8
2.3.1.1	Reometri	10
2.3.1.2	Senzorski sistemi pri rotacijskih reometrih	11
2.4	DOSEDANJE RAZISKAVE	13
3	MATERIALI IN METODE	15

3.1	MATERIALI	15
3.1.1	Uporabljen lepilo	15
3.1.2	Uporabljen katalizator	15
3.2	METODE	15
3.2.1	Priprava lepilne mešanice	15
3.2.2	Merjenje reoloških lastnosti z reometrom.....	16
3.2.3	DSC meritve	19
4	REZULTATI.....	23
4.1	REZULTATI REOLOŠKIH TESTOV	23
4.1.1	Točka želiranja	23
4.1.2	Spreminjanje elastičnega modula	29
4.1.2.1	Vpliv katalizatorja na spremembo elastičnega modula	29
4.1.2.2	Vpliv hitrosti segrevanja na elastični modul	31
4.2	REZULTATI DSC METODE.....	33
4.3	Vpliv hitrosti segrevanja na utrjevanje UF lepila	33
4.3.1	Vpliv deleža katalizatorja na utrjevanje UF lepila	34
5	RAZPRAVA.....	36
5.1	MEHANSKI VIDIK UTRJAVANJA UF LEPILA	36
5.2	KEMIJSKI VIDIK UTRJAVANJA UF LEPILA	37
6	SKLEPI.....	38
7	VIRI.....	39
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Sestava lepilnih mešanic in podatki o hitrosti segrevanja posamezne mešanice.	16
Preglednica 2: Mase posameznih vzorcev pri dsc analizi.	22
Preglednica 3: Čas in temperatura točke želiranja lepilnih mešanic z določenimi deleži katalizatorja in različnimi hitrostmi segrevanja.....	28
Preglednica 4: Simulacija časa utrjevanja lepila pri določeni temperaturi in stopnji utrjenosti.	35

KAZALO SLIK

Slika 1: Razdelitev lepil glede na surovinsko osnovo.....	4
Slika 2: Sinteza mono, di in trimetiloluree.	5
Slika 3: Grafični prikaz energijskih sprememb pri esotermni in endotermni reakciji.....	6
Slika 4: Tipična dsc krivulja v odvisnosti od temperature	8
Slika 5: Shematski prikaz rotacijskega reometra z nastavljivo strižno napetostjo	11
Slika 6: Geometrija senzorskega sistema dveh vzporednih plošč.	12
Slika 7: Reometer ARES G2	17
Slika 8: Nastavljanje parametrov preizkusa v programski opremi Trios.	18
Slika 9: Spremljanje poteka preizkusa v programu trios.....	19
Slika 10: DSC naprava STAR System HP DSC 1.	20
Slika 11: Tehtanje vzorca za dsc analizo. Masa lepilne mešanice je morala biti med 10,5 in 10,8 mg	21
Slika 12: Vstavljanje vzorca v DSC (levo je lonček z vzorcem, desno pa je prazen lonček)	21
Slika 13: Spremembe elastičnega in viskoznega strižnega modula med utrjevanjem UF lepilne mešanice z 0,5 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 10 k/min	24
Slika 14: Spremembe elastičnega in viskoznega strižnega modula med utrjevanjem UF lepilne mešanice s 1 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 10 k/min.....	25
Slika 15: Spremembe elastičnega in viskoznega strižnega modula med utrjevanjem UF lepilne mešanice s 2 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 10 k/min.....	25
Slika 17: Spremembe elastičnega in viskoznega strižnega modula med utrjevanjem uf lepilne mešanice z 1 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 5 k/min	27
Slika 18: Spremembe elastičnega in viskoznega strižnega modula med utrjevanjem UF lepilne mešanice z 1 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 20 k/min	28
Slika 19: Sprememba elastičnega strižnega modula pri utrjevanju različnih UF lepilnih mešanic z 0,5 %, 1 %, 2 % in 3 % katalizatorja pri hitrosti utrjevanja 10 k/min v odvisnosti od temperature	30
Slika 20: Sprememba elastičnega strižnega modula pri utrjevanju različnih UF lepilnih mešanic z 0,5 %, 1 %, 2 % in 3 % katalizatorja pri hitrosti utrjevanja 10 k/min v odvisnosti od časa	31

Slika 21: Sprememba elastičnega strižnega modula pri utrjevanju UF lepilne mešanice z 1 % deležem katalizatorja pri različnih hitrostih segrevanja (5, 10 in 20 k/min)	32
Slika 22: Sprememba elastičnega strižnega modula pri utrjevanju UF lepilne mešanice z 1 % deležem katalizatorja pri različnih hitrostih segrevanja (5, 10 in 20 k/min)	32
Slika 23: Vpliv hitrosti segrevanja na utrjevanje UF lepilne mešanice z 1 % katalizatorja	33
Slika 24: Vpliv deleža katalizatorja na utrjevanje lepila pri hitrosti segrevanja 10 k/min..	34

SLOVARČEK

UF	Urea-Formaldehid
DSC	Diferential Scanning Calorimetry-Diferenčna dinamična kalorimetrija
Reometer	Naprava za merjenje reoloških lastnosti snovi
Katalizator	Snov, ki sproži/pospeši kemično reakcijo
G'	Elastični strižni modul
G''	Viskozni strižni modul

1 UVOD

V lesni industriji se zelo pogosto uporabljajo urea-formaldehidna lepila (UF). Poznavanje njihovih lastnosti pozitivno vpliva na njihovo pravilno uporabo, doseganje kvalitete in kvantitete polizdelkov ter izdelkov. Pomembna je tudi optimizacija proizvodnih procesov, zato je nujno iskanje optimalnih pogojev in parametrov dela z UF lepili, preverjanje vstopne surovine ter kvalitete le-te. S temi aktivnostmi tako pozitivno vplivamo na proizvodnjo in posledično tudi na dobiček podjetja.

Preventivno preverjanje lastnosti vhodne surovine nam prihrani tudi poznejše odpravljanje skritih napak. To so na primer slabe mehanske lastnosti izdelkov, ki so posledica nepravilnega postopanja v procesu izdelave plošč, predvsem na račun procesa lepljenja.

Ponudba tehnologij in metod preizkušanja lepil je v današnjem času zelo velika. Izbira metode je zato odvisna predvsem od lastnih potreb in namena proučevanja.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

V praksi so za optimizacijo procesa lepljenja pomembni podatki o utrjenosti lepila v odvisnosti od časa in temperature stiskanja. Spremljanje utrjevanja UF lepila lahko poteka z različnimi metodami, s katerimi merimo mehanske, kemijske, električne ali druge pojave in odzive utrjajočih se materialov oziroma snovi. Rezultati, dobljeni s pomočjo različnih metod, so si v večini primerov različni. Posledica tega so različni pogoji pri utrjevanju lepila ali različni zamiki mehanizmov, ki jih posamezne metode zaznavajo.

1.2 CILJI NALOGE

Cilj diplomskega projekta je proučevanje utrjevanja UF lepila z oscilatorskim testom in DSC analizo, s tem dobiti vpogled v mehanski in kemijski vidik utrjevanja lepila ter iskanje morebitnih korelacij med dobljenimi rezultati obeh metod.

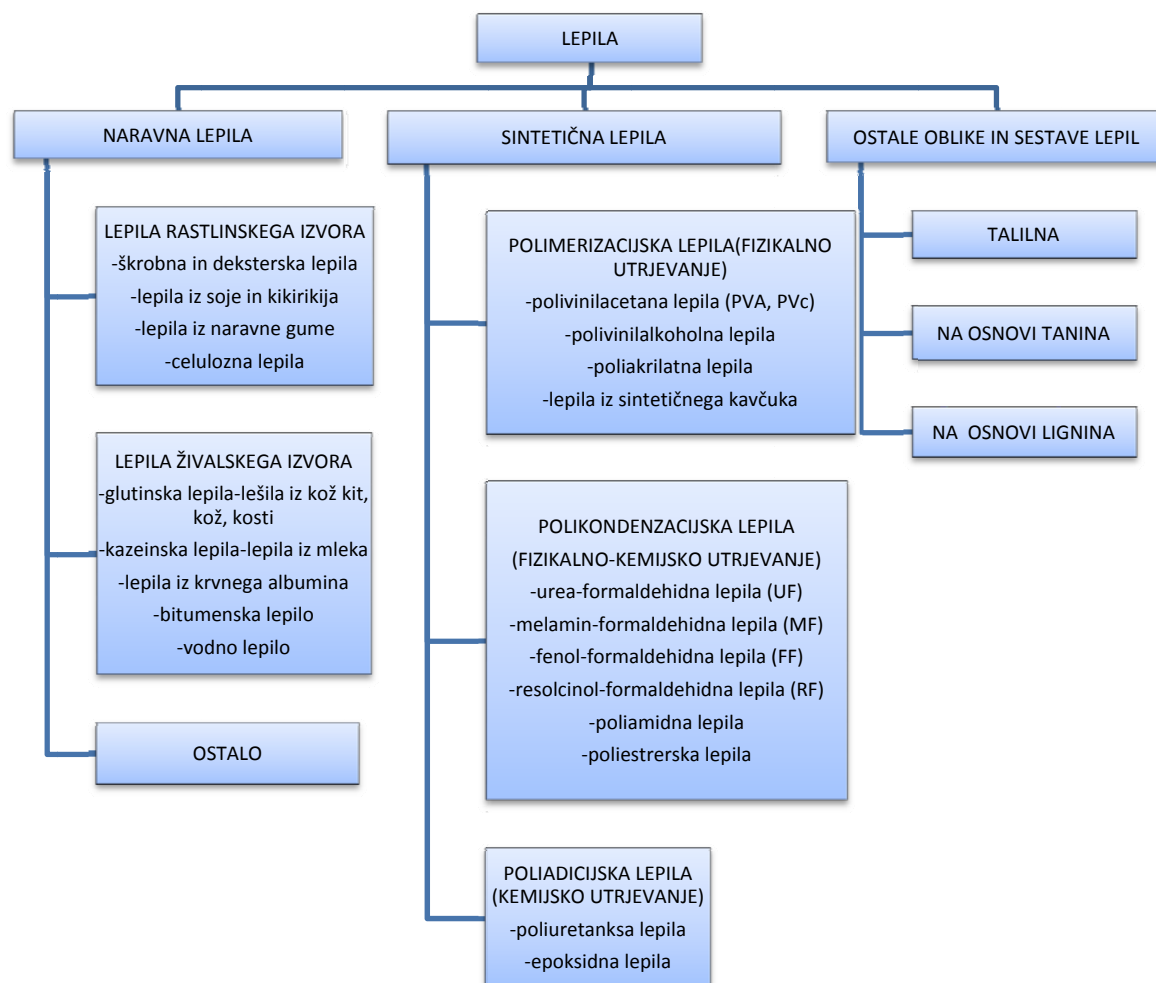
1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Predvidevamo, da je pri enakih pogojih utrjevanja UF lepila mogoče ugotoviti podoben časovni potek posameznih stopenj konverzij lepila kot sta želiranje in zamreženje, tako pri DSC analizi kot tudi pri testu z reometrom. Pri izbranih pogojih je tako možno iz podatkov predvideti stopnjo utrjenosti lepila. Predvidevamo, da na proces utrjevanja lepila vplivata tako delež katalizatorja v lepilni mešanici kot tudi hitrost segrevanja.

2 PREGLED OBJAV

2.1 LEPILA V LESARSTVU

Lesarstva si brez uporabe lepil ne moremo predstavljati, saj je lepilo poleg lesa ena najpomembnejših surovin. Lepila lahko delimo na več načinov. Glede na lastnost filma jih razdelimo na duromerna in plastomerna lepila. Po namenu uporabe jih delimo na lepila za montažo in konstrukcijska lepila, lepila za slojna lepljenja in furniranje, lepila za iverne in vlaknene plošče ter lepila za lepljenje z ostalimi materiali. Po surovinski osnovi jih delimo na: naravna lepila, sintetična lepila in ostale oblike lepil (slika 1). Glede na temperaturo lahko lepila delimo na lepila za hladno lepljenje (T do 60°C), toplo lepljenje (T do 90°C), vroče lepljenje (T nad 90°C) ter lepila za lepljenje v polju visoke frekvence. Po načinu utrjevanja pa lepila delimo na: kemijsko utrjujoča lepila, fizikalno utrjujoča lepila in fizikalno-kemijsko utrjujoča lepila (Ščerenjavič, 2008).

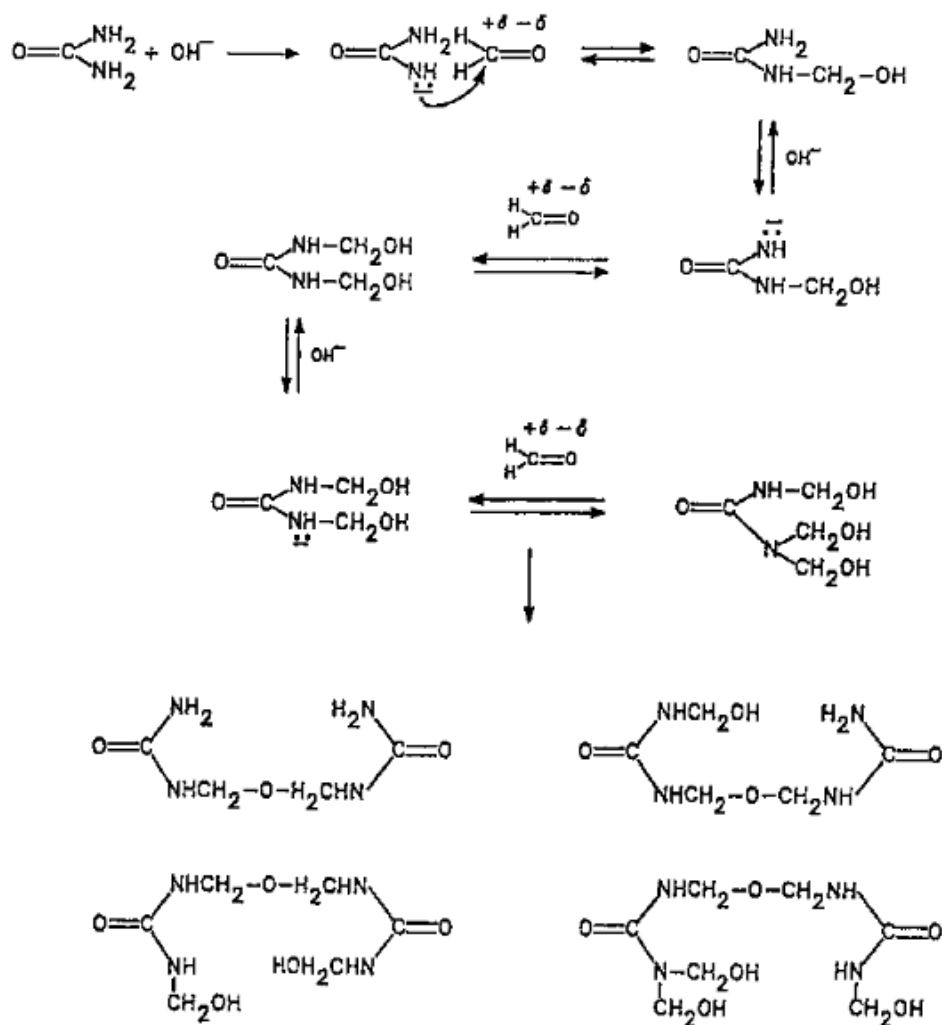


Slika 1: Razdelitev lepil glede na surovinsko osnovo.

2.1.1 Urea-formaldehidna lepila

Urea-formaldehidna lepila so ena izmed najpomembnejših in tudi najpogostejše zastopanih lepil v lesni industriji. Spadajo v skupino sintetičnih lepil, po načinu utrjevanja pa jih uvrščamo med polikondenzacijska lepila s fizikalno-kemijskim utrjevanjem. UF lepila uvrščamo med amino smole. Te so produkt reakcije aldehydov z molekulami, ki vsebujejo amino funkcionalne skupine (Ugovšek in Šernek, 2012). Potek reakcije med ureo in formaldehidom je zelo kompleksen (slika 2), saj se pri združitvi tvorijo linearne, razvejane in tridimenzionalne verige, predvsem na račun uree. Reakcijo med ureo in formaldehidom lahko razdelimo v dve stopnji. V prvi stopnji se tvorijo mono, di in trimetilouree. V drugi

stopnji poteče reakcija kondenzacije v kislem okolju tako, da najprej nastane topna in nato še netopna smola (Pizzi, 2003).



Slika 2: Sinteza mono, di in trimetiloluree (Pizzi, 2003: 2/31).

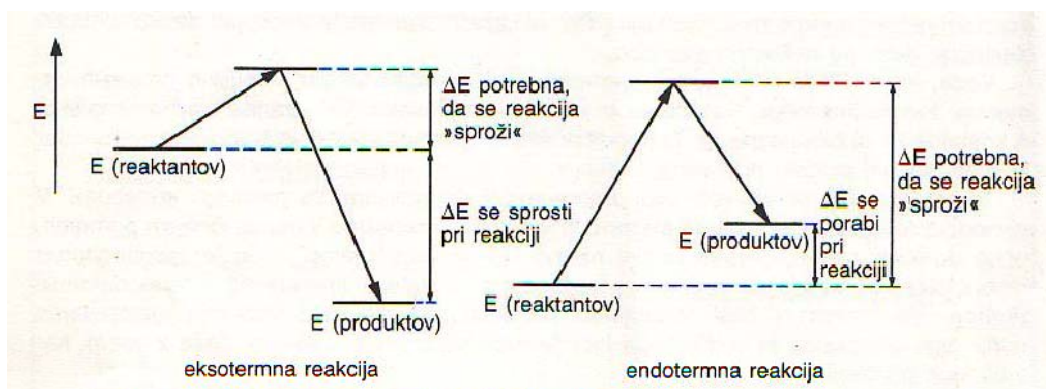
Ravno zaradi reakcije kondenzacije v kislem okolju je UF lepilo predhodno pripravljeno z višjo pH vrednostjo, in sicer med 7,0 in 8,5. Namen tega je podaljšanje časa skladiščenja lepil. Katalizator se lepilu dodaja tik pred samim lepljenjem (Gao in sod., 2009).

2.1.2 Uporaba urea-formaldehidnih lepil

Urea-formaldehidna lepila so med najbolj uporabljenimi lepili v lesarstvu. Uporabljajo se za vroče lepljenje vseh vrst ivernih, mizarških, vezanih plošč, za ploskovno furniranje ipd. (Kariž in Šernek, 2012; Frihart, 2005). UF lepila so poceni, enostavna za uporabo in čiščenje. Slaba lastnost UF lepil je slaba odpornost na vlago in vodo, vendar to pomanjkljivost uspešno odpravljajo z dodatki melaminske ali fenolne smole.

2.2 KEMIJSKI VIDIK UTRJEVANJA LEPIL

Nekatera lepila utrjujejo zgolj fizikalno, z oddajanjem vode ali toplote, pri drugih pa poteka kemijska reakcija. Pri kemijskih reakcijah gre za polimerizacijo, polikondenzacijo ali pa poliadicijo. Spremembe se dogajajo na nivoju molekul tako, da se molekule povezujejo in zamrežujejo v makromolekule. Reakcije so vselej povezane z oddajanjem ali sprejemanjem energije, zato lahko pri večini kemijskih reakcij opazujemo sprejemanje ali sproščanje toplote. Reakcije tako delimo na eksotermne in endotermne reakcije. Pri eksotermnih reakcijah se energija sprošča zaradi notranje energije reaktantov, ki je višja kot notranja energija produktov. Pri endotermnih reakcijah pa je ravno obratno, notranja energija reaktantov je manjša kot notranja energija produktov, zato se energija porablja (Lazarini in Brenčič, 1984).



Slika 3: Grafični prikaz energijskih sprememb pri eksotermni in endotermni reakciji (Lazarini, Brenčič, 1984: 34).

2.2.1 Reakcije pri utrjevanju lepil

Pri utrjevanju lepil poznamo različne tipe reakcij, pri katerih iz nizkomolekularnih snovi (monomer) nastanejo visoko molekularne snovi (polimeri). Te reakcije so polimerizacija, polikondenzacija in poliadicija. Za potek reakcij je nujno, da so monomeri dvo ali več funkcionalni (Ščernjavič, 2008).

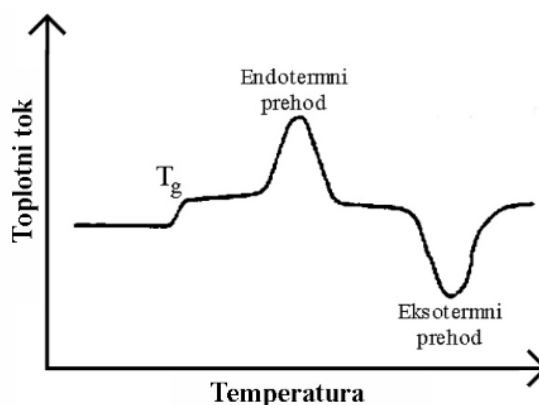
Polimerizacija je reakcija med enakimi ali različnimi nenasičenimi monomernimi molekulami, ki imajo vsaj eno dvojno ali trojno vez. Reakcija poteka v treh stopnjah. V prvi se nenasičene vezi razcepijo in nastanejo monomerni radikali, ki se v drugi stopnji vežejo med seboj v makro radikale, ti pa v tretji fazi v polimere (Šernek, 2004).

Polikondenzacija je kemijska reakcija med dvema ali več monomeri, pri kateri se le-ti povežejo v verige, pri tem pa se izločajo nizkomolekularni stranski produkti, npr. voda pri reakciji med dvofunkcionalno kislino in dvo- ali več funkcionalnim alkoholom (Šernek, 2004). Pri polikondenzaciji je potrebno energijo sistemu dovajati. S polikondenzacijo pridobljene umetne mase so npr. poliamidi, polietri ter poliestri.

Poliadicija je reakcija, pri kateri se atom prvega monomera premesti na drug monomer. Posledica tega je nastanek radikalov, ki se nato vežejo med seboj. Pri taki reakciji ne pride do izločanja stranskih nizkomolekularnih produktov (Šernek, 2004).

2.2.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) temelji na zaznavanju vseh toplotnih efektov pri kemijskih reakcijah ali faznih spremembah. Metoda temelji na primerjalnem načinu merjenja. To pomeni, da merimo spremembo toplotnega toka med vzorcem (lepilom) in referenco v odvisnosti od temperature in časa. Razlika v samem toplotnem toku nastane, ko vzorec pri segrevanju sprejme ali pa odda energijo v obliki toplote. Na podlagi izmerjenih temperatur in entalpije faznih prehodov lahko za lepilo tako ugotovimo temperaturo steklastega prehoda (T_g), temperaturo kristalizacije (utrjevanja), reakcijsko hitrost, kinetiko in delež kristalizacije (Jošt, 2009).



Slika 4: Tipična DSC krivulja v odvisnosti od temperature (Jošt, 2009: 15)

2.3 MEHANSKI VIDIK UTRJEVANJA LEPIL

Lepila lahko utrjujejo fizikalno ali kemijsko, lahko tudi s kombinaciji obeh. V večini primerov je pripravljena lepilna mešanica v tekočem stanju, med procesom utrjevanja pa se spremeni preko gel v trdno stanje. Proces utrjevanja takih lepil lahko spremljamo tudi mehansko. Pri tem si lahko pomagamo z reologijo. Eden od takih načinov je spremljanje sil in napetosti v lepilu zaradi prehoda med stanji.

2.3.1 Reologija

Reologija je interdisciplinarna veda o tokovnem obnašanju in deformaciji materiala, ki združuje znanja mnogih disciplin kot so biologija, kemija, mehanika, medicina in fizika (Zupančič Valant, 2007). Beseda reologija izhaja iz grške besede »rheos«, kar pomeni »reko, teči, tok« (Mezger, 2006). Pojem »reologija« je vpeljal profesor Bingham leta 1920 in se nanaša na proučevanje toka snovi in deformacijo (Kariž in Šernek, 2009).

Definicija reologije je podana s proučevanjem obnašanja snovi pod vplivi strižnih sil v območjih delovanja Newtonovega in Hookovega zakona. Lahko gre za tekoče, pol tekoče in trdne snovi (Zupančič Valant 2007). Odziv materiala je lahko nepovraten viskoelastičen tok, povratna elastična deformacija ali kombinacija obeh (Zupančič Valant, 2007).

Pri proučevanju reoloških lastnosti so pomembni naslednji pojmi:

- **Strižni tok:** je pojav, ko se posamezni deli ali pa plasti pomikajo ena proti drugi. Tekočina se upira z določeno viskoznostjo, kar pa pomeni, da potrebujemo za različne hitrosti določene sile. Zaradi visokih strižnih sil lahko v določenih primerih pride do vrtnčenja ali pa turbulentnega strojenja sil, lahko pa je gibanje tekočin povsem linearno (Zupančič Valant, 2007).
- **Strižna hitrost:** tekočina na meji s trdno plastjo sicer miruje, vendar pa se hitrost vsake naslednje plasti povečuje. Strižna hitrost je torej sprememba hitrosti med posameznimi plastmi (Zupančič Valant, 2007).
- **Strižna sila:** je sila, ki deluje na določeno enoto ploskve plasti, katera nastane s tokom in je usmerjena s smerjo toka (Zupančič Valant, 2007).
- **Viskoznost:** je fizikalna količina, ki podaja odpor tekočine proti drsenju tekočin. Za idealne tekočine se po Newtonovem zakonu določi kot proporcionalni faktor med strižno napetostjo ter strižno hitrostjo (Zupančič Valant, 2007).
- **Strižna deformacija:** je tangens kota deformacije telesa zaradi delovanja strižnih sil (Zupančič Valant, 2007).

Reološko tekočine klasificiramo na Newtonske in Nenevtonske tekočine. Newtonske tekočine so tiste tekočine, ki pri danem tlaku in temperaturi ohranijo svojo viskoznost, Nenevtonskim tekočinam pa se viskoznost spreminja. Pri tem lahko omenimo dva tipa Nenevtonskih tekočin. Pri časovno neodvisnih Nenevtonski tekočinah je viskoznost odvisna le od jakosti strižnih sil, pri časovno odvisnih Nenevtonski tekočinah pa je viskoznost odvisna tudi od predhodne strižne zgodovine (Zupančič Valant, 2007).

Proučevanje reoloških lastnosti materialov postaja vedno bolj uveljavljeno. Na podlagi poznavanja reoloških lastnosti materialov lahko optimiziramo procese in tako izpopolnimo produkte. Tako lahko na primer preučimo reološke lastnosti tekočine v tistih območjih strižnih hitrosti, pri katerih se ponazorijo dejanski pogoji pri proizvodnji, predelavi in uporabi tekočin (Zupančič Valant, 2007).

Pri proučevanju reoloških lastnosti si lahko pomagamo z različnimi instrumenti, kot sta viskozimeter in reometer. Izbira instrumenta je odvisna od lastnosti tekočin ter namena reološkega proučevanja. Na splošno delimo instrumente za proučevanje reoloških lastnosti v dve skupini, in sicer na absolutne in relativne instrumente. Absolutni instrumenti so tisti, pri katerih lahko vrednosti strižnih hitrosti in napetosti izračunamo s pomočjo merljivih in nastavljivih količin sistema ter s pomočjo geometrijskih karakteristik izbranega senzorskega sistema. V to skupino spadajo rotacijski in kapilarni reometri ter viskozimetri. Relativni instrumenti so na primer viskozimeter s padajočo kroglico, viskozimeter s turbinskimi mešali, penetrometer in Fordova čaša. Pri tej skupini strižni pogoji med meritvijo niso točno določeni, kar pomeni, da se viskoznost določi primerjalno glede na tekočino znane viskoznosti (Zupančič Valant, 2007).

2.3.1.1 Reometri

Poznamo več vrst reometrov. Ena izmed delitev je na reometre z nastavljivo strižno hitrostjo in reometre z nastavljivo strižno napetostjo (Zupančič Valant, 2007).

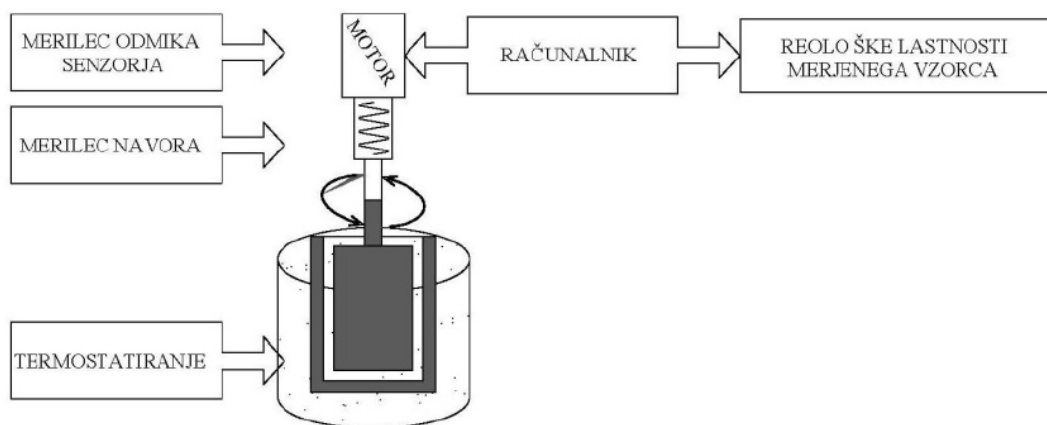
- Reometri z nastavljivo strižno hitrostjo

Prvi tak reometer je izdelal Maurice Couette leta 1890. Kot vsi rotacijski reometri je bil zgrajen iz statičnega in rotirajočega dela. Ti reometri delujejo tako, da vzorce podvržemo strigu pri določeni strižni hitrosti ali deformaciji. Nato izmerimo odgovarjajočo strižno napetost, pri katerem je strižna hitrost sorazmerna obodni hitrosti, napetost pa izmerjenemu navoru kot posledica upora tekočin proti strigu (Zupančič Varant, 2007).

- Reometer z nastavljivo strižno napetostjo

Ti reometri so novejši. Imajo drugačno zasnovo kot reometri z nastavljivo strižno hitrostjo, kar jim omogoča natančnejše merjenje. Delujejo tako, da rotirajoči del senzorskega sistema poganja motor, pri katerem je navor predhodno nastavljen (slika 5). Vnos električne moči je tako linearno povezan z vrednostjo navora. Odpor vzorca med senzorskim sistemom povzroči, da se rotor odmakne od začetne lege ali pa, da se vrti z določeno kotno hitrostjo.

Na podlagi geometrijskih karakteristik sistema se nato izračuna strižno deformacijo ali strižno hitrost (Zupančič Valant, 2007).



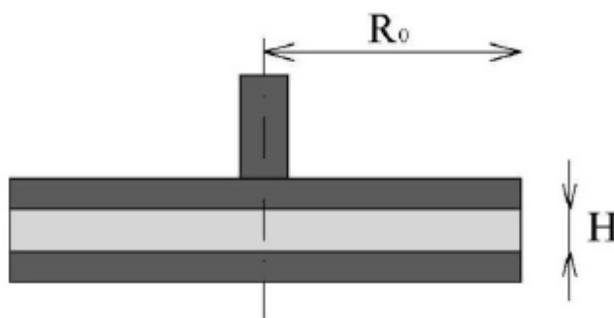
Slika 5: Shematski prikaz rotacijskega reometra z nastavljivo strižno napetostjo (Zupančič Valant, 2007: 38).

2.3.1.2 Senzorski sistemi pri rotacijskih reometrih

Rotacijski reometri uporabljajo tri osnovne vrste senzorskih sistemov, katere lahko uporabimo glede na željeni tip oziroma vrsto tekočine. Ti trije sistemi so: senzorski sistem koaksialnih valjev, senzorski sistem stožca in ploščic ter senzorski sistem dveh vzporednih plošč.

- Senzorski sistem dveh vzporednih plošč

Pri tem tipu senzorskega sistema se vzorec nahaja med dvema vzporednima ploščama s polmerom (R_0) in razdaljo med njima (»gap«) (H) (slika 6). Strižna hitrost se spreminja po polmeru plošče, to je po celem vzorcu. Tako lahko iz navora (M_p), ki predstavlja posledico upora tekočin pri rotaciji ene od plošč, izračunamo strižno napetost na obodu plošče. Strižna hitrost na obodu pa določa kotna hitrost (ω) ter polmer (R_0) (Zupančič Valant, 2007).



Slika 6: Geometrija senzorskega sistema dveh vzporednih plošč (Zupančič Valant, 2007: 43).

Strižno napetost z uporabo navora na ploščo opišemo z naslednjo enačbo:

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

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

Laminarni tok med dvema vzporednima ploščama v cilindričnih koordinatnih sistemih opišemo z enačbo:

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

Spreminjanje strižne hitrosti s polmerom plošč zapišemo z enačbo:

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

S polmerom plošče se spreminja tudi strižna napetost, ki jo lahko zapišemo z enačbo:

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

Kjer sta η viskoznost in r radij.

Pri Newtonskih tekočinah, kjer je polmer enak premeru, strižno napetost zapišemo z enačbo:

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

Ko nam geometrija senzorskega sistema zagotavlja enostaven strižni tok in kadar so reže v senzorskih sistemih dovolj majhne, da lahko uporabimo enostavno zvezo med strižno hitrostjo in napetostjo, velja, da je strižna napetost direktno proporcionalna navoru (M), strižna hitrost 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 tem so A, B in C konstante, v katerih so zajeti vsi geometrijski parametri senzorskega sistema, te pa določi proizvajalec. Tako lahko za obravnavani senzorski sistem izračunamo vrednosti strižnih napetosti, strižnih hitrosti in strižnih deformacij po formulah:

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

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

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

2.4 DOSEDANJE RAZISKAVE

Mehanski vidik utrjevanja UF lepila sta proučevala že Kariž in Šernek (2009). Spremljala sta reološke lastnosti lepil med utrjevanjem. V svoji študiji sta uporabila različne metode, s katerimi sta merila odziv materiala v prehodu iz tekočega v trdno stanje. Ugotovila sta, da lahko z uporabo oscilatorskega testa, določimo točko želiranja in zamreženja lepila. Pri tem sta uporabila metodo dveh vzporednih aluminijastih diskov.

Ugovšek in Šernek (2012) sta proučevala vpliv katalizatorja na utrjevanje urea-formaldehidnega (UF) in melamin-urea-formaldehidnega (MUF) lepila z DSC analizo. Navajata, da je utrjevanje UF in MUF lepila odvisno predvsem od temperature lepljenja ter količine dodanega katalizatorja. Ugotovila sta, da se z večanjem deleža katalizatorja znižuje potrebna temperatura za utrjevanje UF in MUF lepila. Priporočila sta tudi optimalno količino katalizatorja za UF lepilo Lendur-200 in MUF lepilo Meldur H97, ki znaša 1 % katalizatorja amonijevega klorida.

Frihart (2005) v svojem poglavju o lepilih in adheziji meni, da je kljub dolgi zgodovini lepljenja lesa še vedno premalo študij o razumevanju adhezije. Čeprav obstajajo zelo dobra in cenovno dostopna lepila, meni, da je potrebno narediti več raziskav s področja kemije lepil in tehnologij lepljenja.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

Pri izvedbi preizkusov smo uporabili urea-folmadehidno lepilo z različnimi deleži katalizatorja.

3.1.1 Uporabljen lepilo

Uporabili smo lepilo proizvajalca Dynea, in sicer lepilo Prefere 10 F 102. To je UF lepilo, ki se uporablja v proizvodnji vezanih plošč.

3.1.2 Uporabljen katalizator

Kot katalizator smo uporabili amonijev sulfat. Lepilu smo ga dodajali v obliki 25 % vodne raztopine.

3.2 METODE

3.2.1 Priprava lepilne mešanice

UF lepilno mešanico smo pripravili tako, da smo spreminjali delež katalizatorja. Ta je predstavljal 0,5 %, 1 %, 2 % ali 3 % glede na suho snov UF lepilne mešanice. Za vsak preizkus in njegovo ponovitev smo vedno pripravili svežo lepilno mešanico. Sestava lepilnih mešanic je podana v preglednici 1. Za tehtanje smo uporabili laboratorijsko tehtnico ET 1111.

Preglednica 1: Sestava UF lepilnih mešanic in podatki o hitrosti segrevanja posamezne mešanice.

Oznaka UF mešanice	Katalizator (%)	Hitrost segrevanja (K/min)	Količina lepila (g)	Količina katalizatorja (g)
UF-0,5-10K	0,5	10	10,2	0,14
UF-1,0-10K	1	10	10,18	0,28
UF-2,0-10K	2	10	10,09	0,56
UF-0,3-10K	3	10	10,11	0,85
UF-1-5K	1	5	10,18	0,28
UF-1-20K	1	20	10,18	0,28

3.2.2 Merjenje reoloških lastnosti z reometrom

Reološke lastnosti smo merili z reometrom Ares G2 (slika 7). Z meritvami smo najprej optimizirali nastavitve programske opreme in parametrov. Meritve smo želeli izvajati v temperaturnem območju med 30 in 150 °C, vendar nam lepilo ni dopuščalo, da bi presegli točko vrelišča vode (zaradi izparevanja vode je nastal velik šum). Meritve smo zato izvajali do temperature 95 °C. Kljub temu da se je segrevanje pri doseženi nastavljeni temperaturi prekinilo, se je temperatura še povečala za 2 do 3 °C. Za programsko podporo nam je služila programska oprema TRIOS v2.3.2.1484, ki podpira ta tip reometra. Za izvedbo meritev smo izbrali aluminijaste diske s premerom 25 mm.

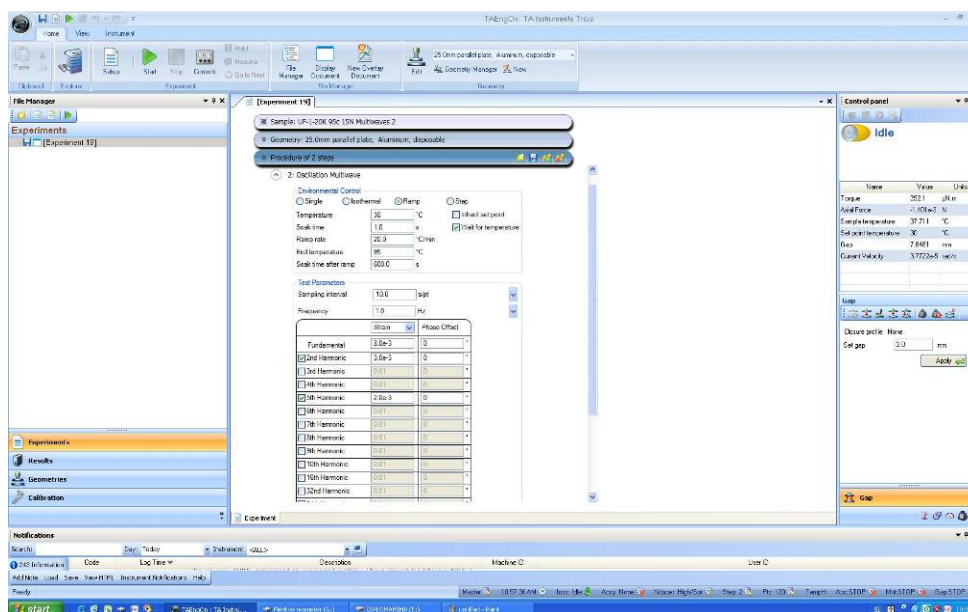


Slika 7: Reometer ARES G2

Na reometru smo preizkušali UF lepilne mešanice z različnimi deleži katalizatorja (0,5 %, 1,0 %, 2,0 % in 3,0 %). Lepilnim mešanicam z 1,0 % katalizatorja smo spreminjali tudi hitrost segrevanja tako, da smo UF lepilno mešanico proučevali pri hitrosti segrevanja 5, 10 in 20 K/min. Pri vsakem preizkusu smo naredili dve ponovitvi meritev, da smo preverili, ali so bili rezultati med seboj primerljivi. V kolikor pa so rezultati odstopali od standardnega vzorca, smo število ponovitev povečali na 3 oziroma 5.

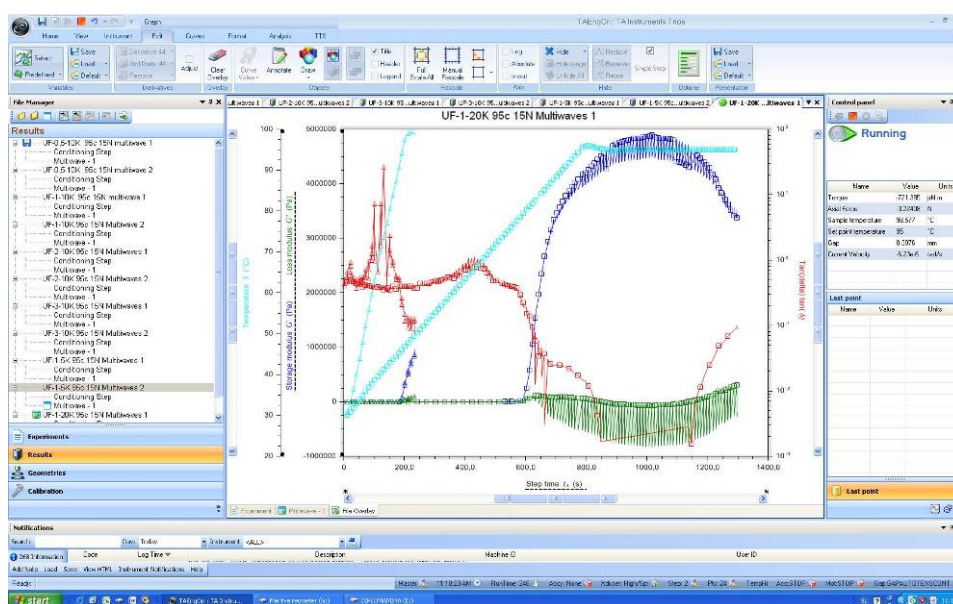
Reometer smo zagnali po predpisanem protokolu. Pred začetkom meritev smo v programski opremi nastavili želene parametre. Poleg osnovnih podatkov o oznaki preizkusa smo nastavili še višino odprtine med testom (»gap«) na 0,5 mm, odmik po končanem testu na 10 mm in odstopanje od nastavljenih parametrov na 0,05 mm. Minimalen volumen lepilne mešanice je znašal $0,245437 \text{ cm}^3$. Hitrost segrevanja smo

spreminjali na 5, 10 ali 20 K/min, končno temperaturo pa smo nastavili na 95 °C. Podatke smo zajemali pri 1, 2 in 5 Hz.



Slika 8: Nastavljanje parametrov preizkusa v programski opretri TRIOS.

Po končani nastavitvi parametrov smo med aluminijasta diska s stekleno palčko nanegli UF lepilno mešanico. Diska smo ročno približali skupaj in ju blago zarotirali tako, da se je lepilna mešanica lepo razporedila po celotni ploskvi. Nato smo nastavili točno odprtino ter odvečno lepilno mešanico obrisali s krpo, pri tem pa pazili, da lepila nismo potegnili iz odprtine. Zaprli smo pokrov komore in začeli z meritvijo. Meritev je potekala različno dolgo, odvisno od izbranih parametrov. Spremljali smo jo preko programske opreme TRIOS, ki je grafično izrisoval merjene parametre v realnem času. Po končani meritvi smo počakali, da se je reometer ohladil na minimalno 34 °C, šele nato smo odprli komoro in nastavili parametre ter nanegli lepilno mešanico za naslednjo meritev. Pred novim nanosom smo aluminijaste diske vedno očistili z alkoholom.



Slika 9: Spremljanje poteka preizkusa v programu TRIOS

3.2.3 DSC meritve

Vse DSC meritve smo opravili na inštrumentu HP DSC1 (slika 10), proizvajalca Mettler Toledo. Vzorce smo tehtali na analitski tehtnici Mettlet Toledo XS205. Meritve in analize smo izvajali s programsko opremo STARe Software 10.0. Pri spremljanju utrjevanja UF lepila smo uporabili kinetični modul »Model-free kinetics«. Enako kot pri reoloških meritvah smo preizkušali lepilne mešanice z različnimi deleži katalizatorja (0,5 %, 1,0 %, 2,0 % in 3,0 %). Lepilnim mešanicam z 1,0 % katalizatorja smo spreminjali tudi hitrost segrevanja tako, da smo UF lepilno mešanico preizkusili pri hitrosti segrevanja 5, 10 in 20 K/min.

Temperaturno območje je bilo nastavljeno med 30 °C in 100 °C ob normalnem zračnem tlaku s prepihanjem z dušikom 50 ml/min.



Slika 10: DSC naprava STAR System HP DSC 1.

Tudi pri teh meritvah smo za vsako serijo meritev naredili vsaj po dve ponovitvi, da so bili rezultati ponovljivi in brez večjih odstopanj, če pa je do njih prišlo, smo število ponovitev povečali.

Pred začetkom meritev smo DSC napravo zagnali po predpisanih navodilih. Pipravili smo UF lepilno mešanico in aluminijast lonček, njegov pokrovček pa predrli z iglo. Pri meritvah tehtanja moramo biti zelo natančni, zato smo tehtali z natančno laboratorijsko tehtnico (Mettler Toledo Excellence). Pri doziranju UF lepilne mešanice v lonček smo morali paziti, da je bila kapljica na sredini lončka in se ni dotikala robov. Masa vzorca lepilne mešanice je morala biti med vrednostma 10,50 in 10,80 mg. Točne mase so podane v preglednici 2. Lonček smo prekrili s preluknjanim pokrovčkom in ga previdno vstavili v DSC napravo poleg primerjalnega vzorca – preluknjan lonček brez vsebine. Vse skupaj smo pokrili s pokrovom naprave in pričeli z meritvijo. Sprotno analizo meritev smo lahko spremljali preko programske opreme STARE.



Slika 11: Tehtanje vzorca za DSC analizo. Masa lepilne mešanice je morala biti med 10,5 in 10,8 mg.



Slika 12: Vstavljanje vzorca v DSC (levo je lonček z vzorcem, desno pa je prazen lonček) .

Preglednica 2: Mase posameznih vzorcev pri DSC analizi

Vzorec	m (mg)
Jeraj UF 0.5% (1) 10K	10,65
Jeraj UF 0.5% (2) 10K	10,65
Jeraj UF 2% (1) 10K	10,57
Jeraj UF 2% (2) 10K	10,50
Jeraj UF 3% (1) 10K	10,55
Jeraj UF 3% (2) 10K	10,67
Jeraj UF 1% (1) 20K	10,57
Jeraj UF 1% (2) 20K	10,70
Jeraj UF 1% (1) 10K	10,51
Jeraj UF 1% (2) 10K	10,53
Jeraj UF 1% (1) 5K	10,64
Jeraj UF 1% (2) 5K	10,63

4 REZULTATI

V diplomskem projektu smo želeli proučiti utrjevanje UF lepila z oscilatorski testom in DSC analizo. Tako smo želeli bolje spoznati mehanski in kemijski vidik utrjevanja UF lepila ter pri tem poiskati morebitne povezave med dobljenimi rezultati obeh metod.

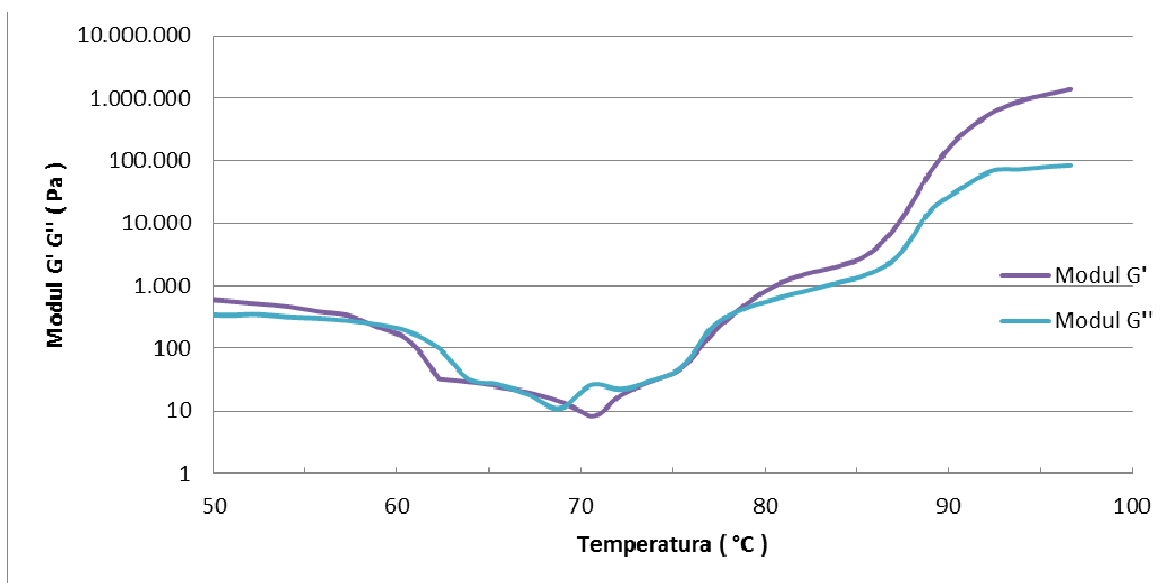
4.1 REZULTATI REOLOŠKIH TESTOV

4.1.1 Točka želiranja

Točka želiranja je stanje polimera, pri katerem nastajajo prve kovalentne vezi v lepilu in tridimenzionalno zamreženje, molekulska masa polimera pa naraste proti neskončni vrednosti (Labiore, 2002; Franck, 2004; Christjanson in sod., 2004). Želiranje je torej prehod med tekočim in gel stanjem. Zamreženje predstavlja prehod med elastično v trdno snov (Zheng, 2002; Laborie, 2002; Scott, 2005).

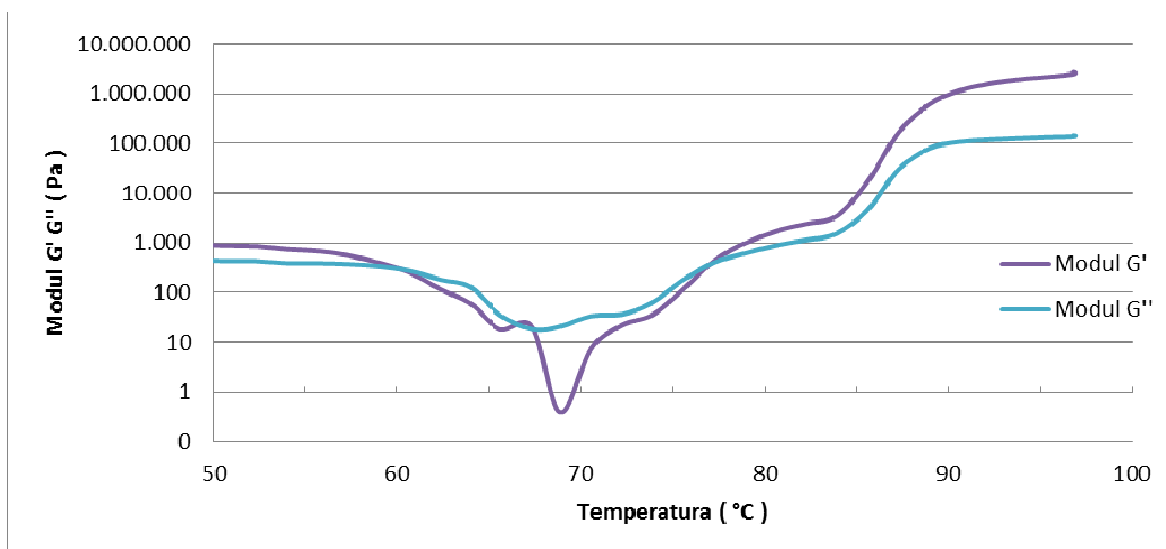
Kriterijev za določanje točke želiranja je več, izbrali smo le enega. Točko želiranja smo določili na podlagi zadnjega presečišča elastičnega strižnega modula (G') in viskoznostnega strižnega modula (G'').

Na sliki 13 je prikazano določanje točke želiranja pri lepilni mešanici z 0,5 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 10 K/min. Z vijolično barvo je označen elastični strižni modul, medtem ko je viskoznostni strižni modul označen z modro barvo. Točka želiranja se prične pri 78,65 °C in času 4.87 min.



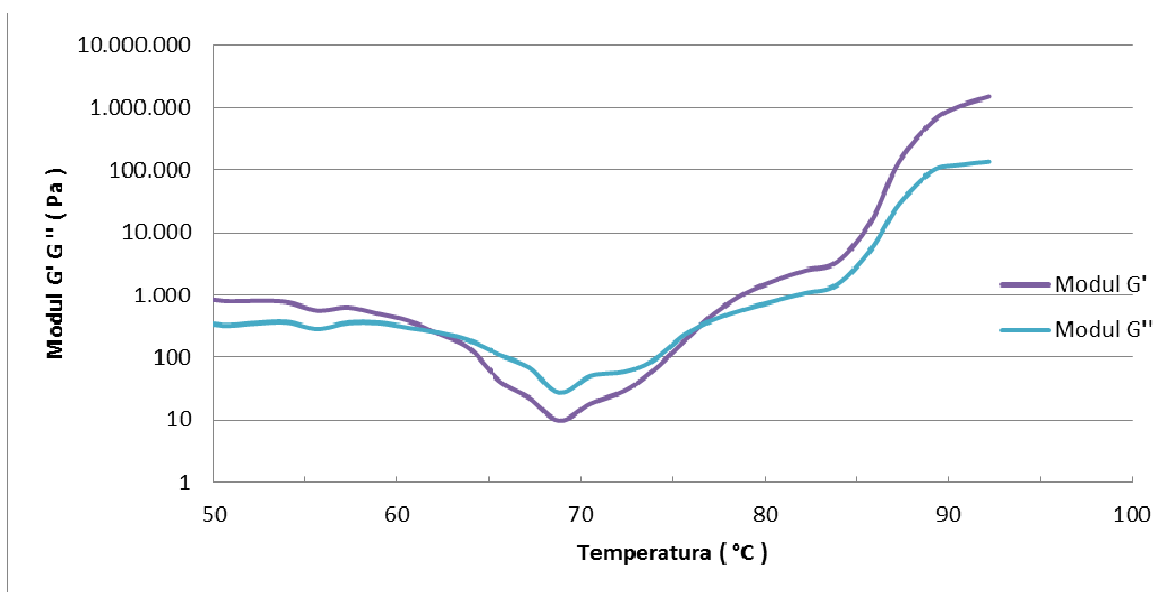
Slika 13: Spremembe elastičnega in viskoznega strižnega modula med utrjevanjem UF lepilne mešanice z 0,5 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 10 K/min.

Na sliki 14 je prikazano določanje točke želiranja pri UF lepilni mešanici z 1 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 10 K/min. Z vijolično barvo je označen elastični strižni modul, medtem ko je viskoznostni strižni modul označen z modro barvo. Točka želiranja se prične pri 77,22 °C po 4,68 minutah merjenja. Točka želiranja te UF lepilne mešanice v primerjavi z UF lepilno mešanico z 0,5 % katalizatorjem nastopi pri približno za stopinjo manjši temperaturi in v malenkost krajšem času.



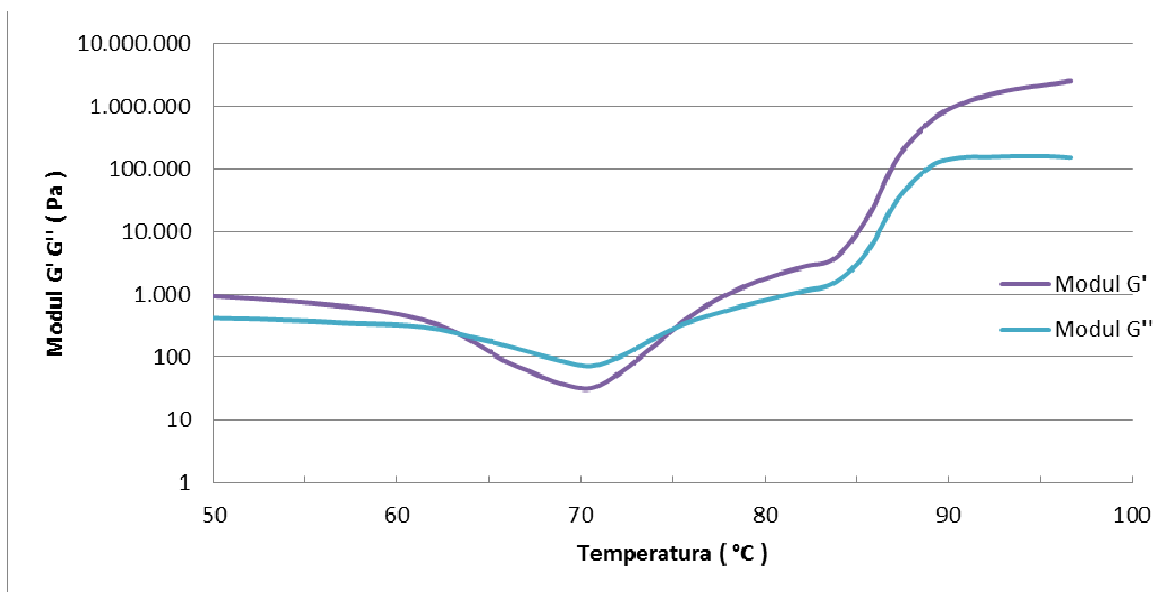
Slika 14: Spremembe elastičnega in viskoznega strižnega modula med utrjevanjem UF lepilne mešanice s 1 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 10 K/min.

Na sliki 15 je prikazano določanje točke želiranja pri UF lepilni mešanici z 2 % katalizatorja in pri hitrosti segrevanja 10 K/min. Z vijolično barvo je označen elastični strižni modul, medtem ko je viskoznostni strižni modul označen z modro barvo. Točka želiranja se prične pri 77,22 °C in po 4,68 minutah, enako kot pri UF lepilni mešanici z 1 % katalizatorja.



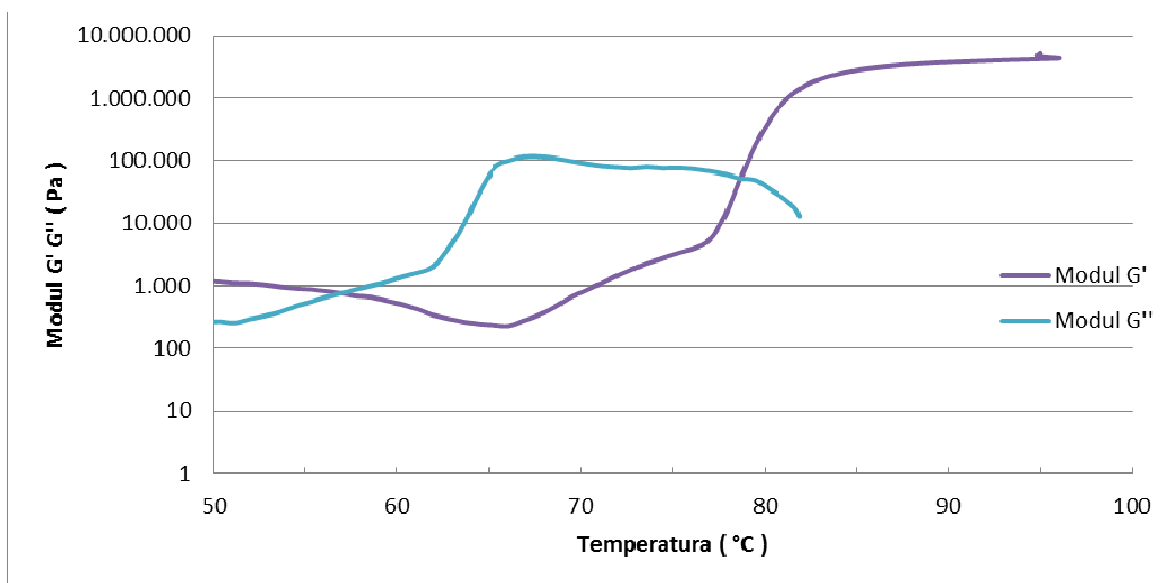
Slika 15: Spremembe elastičnega in viskoznega strižnega modula med utrjevanjem UF lepilne mešanice s 2 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 10 K/min.

Na sliki 16 je prikazano določanje točke želiranja UF lepilne mešanice s 3 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 10 K/min. Z vijolično barvo je označen elastični strižni modul, medtem ko je viskoznostni strižni modul označen z modro barvo. Točka želiranja se prične pri 75,56 °C po 4,52 minutah merjenja. V primerjavi z UF lepilno mešanico z 0,5 % katalizatorja je temperatura točke želiranja za približno 3 °C nižja.



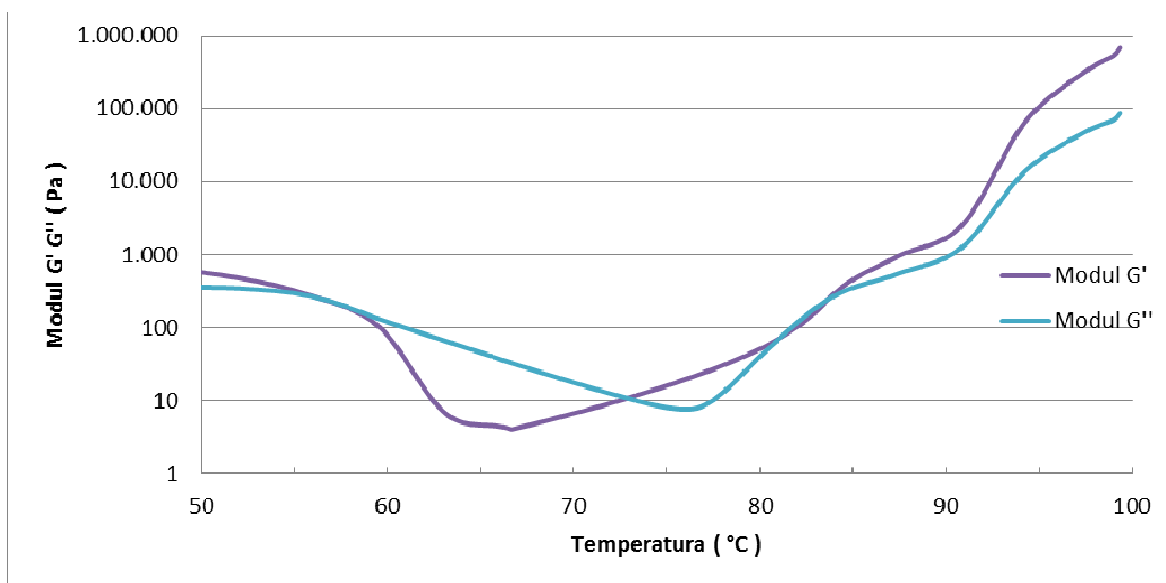
Slika 16: Spremembe elastičnega in viskoznega strižnega modula med utrjevanjem UF lepilne mešanice s 3 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 10 K/min.

Na sliki 17 je prikazano določanje točke želiranja UF lepilne mešanice z 1 % katalizatorja in hitrosti segrevanja 5 K/min. Z vijolično barvo je označen elastični strižni modul, medtem ko je viskoznostni strižni modul označen z modro barvo. Točka želiranja se prične pri 78,76 °C in po 4,87 minutah merjenja. Opazna je manjša razlika v primerjavi s hitrostjo segrevanja 10 K/min. Točka želiranja je pomaknjena višje za 0,11 °C.



Slika 17: Spremembe elastičnega in viskoznega strižnega modula med utrjevanjem UF lepilne mešanice z 1 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 5 K/min.

Na sliki 18 je prikazano določanje točke želiranja pri UF lepilne mešanice z 1 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 20 K/min. Z vijolično barvo je označen elastični strižni modul, medtem ko je viskoznostni strižni modul označen z modro barvo. Točka želiranja se prične pri 83,94 °C po 2,68 minutah merjenja. Opazna je precejšna razlika v primerjavi s hitrostjo segrevanja 5 in 10 K/min. Točka želiranja je pri višji temperaturi, in sicer 83,94 °C, vendar je čas krajši za 2,19 s.



Slika 18: Spremembe elastičnega in viskoznega strižnega modula med utrjevanjem UF lepilne mešanice z 1 % katalizatorja pri hitrosti segrevanja 20 K/min.

Preglednica 3: Čas in temperatura točke želiranja UF lepilnih mešanic z določenimi deleži katalizatorja in različnimi hitrostmi segrevanja.

Oznaka lepilnih mešanic	Hitrost segrevanja (K/min)	Delež katalizatorja (%)	Čas (min)	Temperatura (°C)
UF-05-10K	10	0,5	4,87	78,65
UF-1-10K	10	1	4,68	77,22
UF-2-10K	10	2	4,68	77,22
UF-3-10K	10	3	4,52	75,56
UF-1-5K	5	1	4,87	78,76
UF-1-20K	20	1	2,68	83,94

V preglednici 3 so prikazani podatki o času in temperaturi točk želiranja posameznih UF lepilnih mešanic. Iz preglednice je razvidno, da se z večanjem deleža katalizatorja krajša čas in niža temperatura točke želiranja lepilne mešanice. Če povečamo hitrost segrevanja lepilne mešanice iz 5 na 10 K/min, se točka želiranja ne spremeni bistveno, pri hitrosti

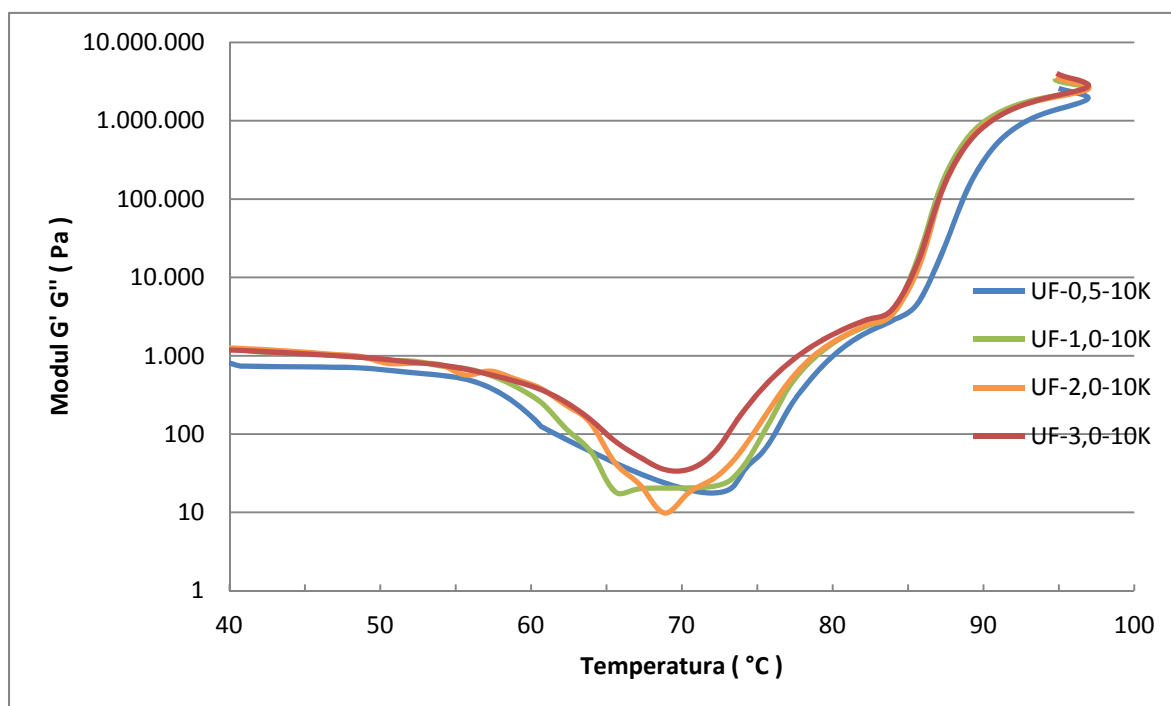
segrevanja 20 K/min pa se čas točke želiranja bistveno skrajša, vendar se temperatura bistveno poviša.

4.1.2 Spreminjanje elastičnega modula

Elastični strižni modul (modul G') ponazarja količino reverzibilno shranjene energije oziroma elastični prispevek v strukturi (Kukanje in Kranjc, 2002). Lahko ga imenujemo tudi strižni modul ali modul togosti (trdnosti). Odvisen je od strižne napetosti in strižne deformacije ter predstavlja merilo odpornosti telesa proti spremembi oblike pri strižni deformaciji (Ugovšek, 2009).

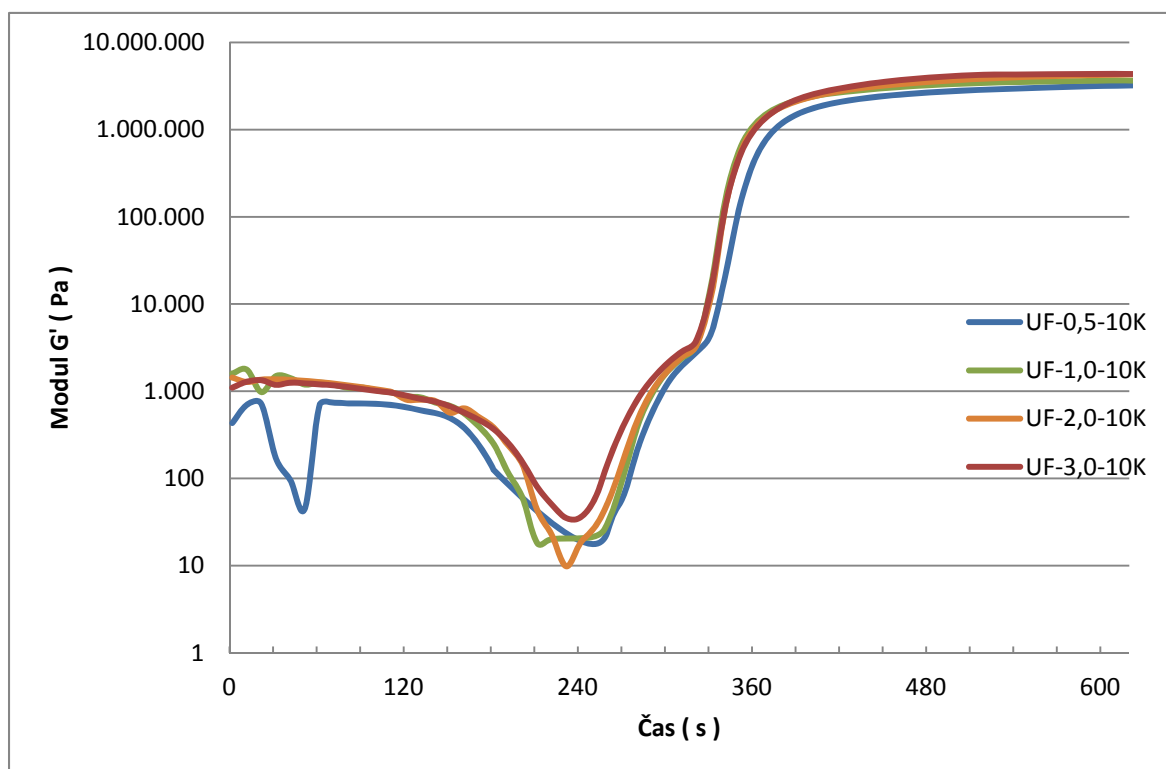
4.1.2.1 Vpliv katalizatorja na spremembo elastičnega modula

Na sliki 19 je prikazano spreminjanje elastičnega strižnega modula (G') UF lepilnih mešanic v odvisnosti od temperature pri hitrosti segrevanja 10 K/min. Lepilne mešanice vsebujejo različne deleže katalizatorja. Najnižji modul G' je pri deležu katalizatorja 0,5 %, medtem ko pri lepilnih mešanicah z 1, 2 in 3 % katalizatorja ni bistvene razlike v končnem modulu G' .



Slika 19: Sprememba elastičnega strižnega modula pri utrjevanju različnih UF lepilnih mešanic z 0,5 %, 1 %, 2 % in 3 % katalizatorja pri hitrosti utrjevanja 10 K/min v odvisnosti od temperature.

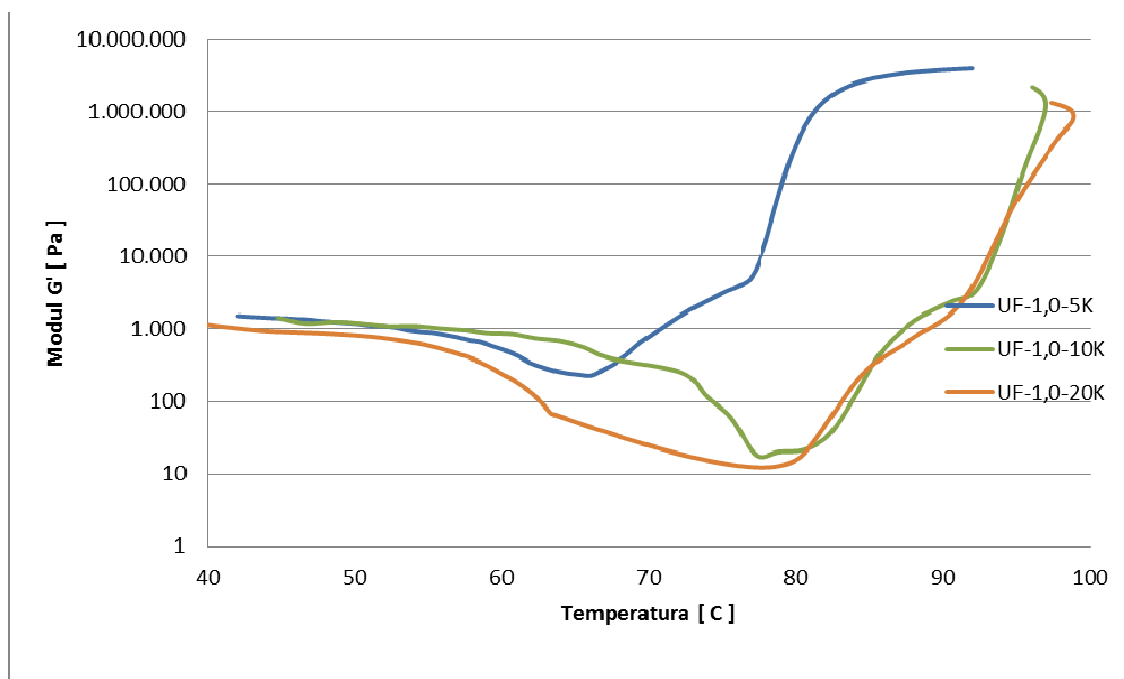
Na sliki 20 je prikazano spreminjanje elastičnega strižnega modula (G') v odvisnosti od časa pri hitrosti segrevanja 10 K/min. UF lepilne mešanice imajo različne deleže katalizatorja. Najnižji modul G' je pri deležu katalizatorja 0,5 %, medtem ko pri deležih katalizatorja 1, 2 in 3 % ni opaziti velike razlike v končnem modulu G' . Časovno gledano se je modul G' najkasneje začel povečevati pri deležu katalizatorja 0,5 %, pri deležih 1, 2 in 3 % pa ni bistvenih razlik.



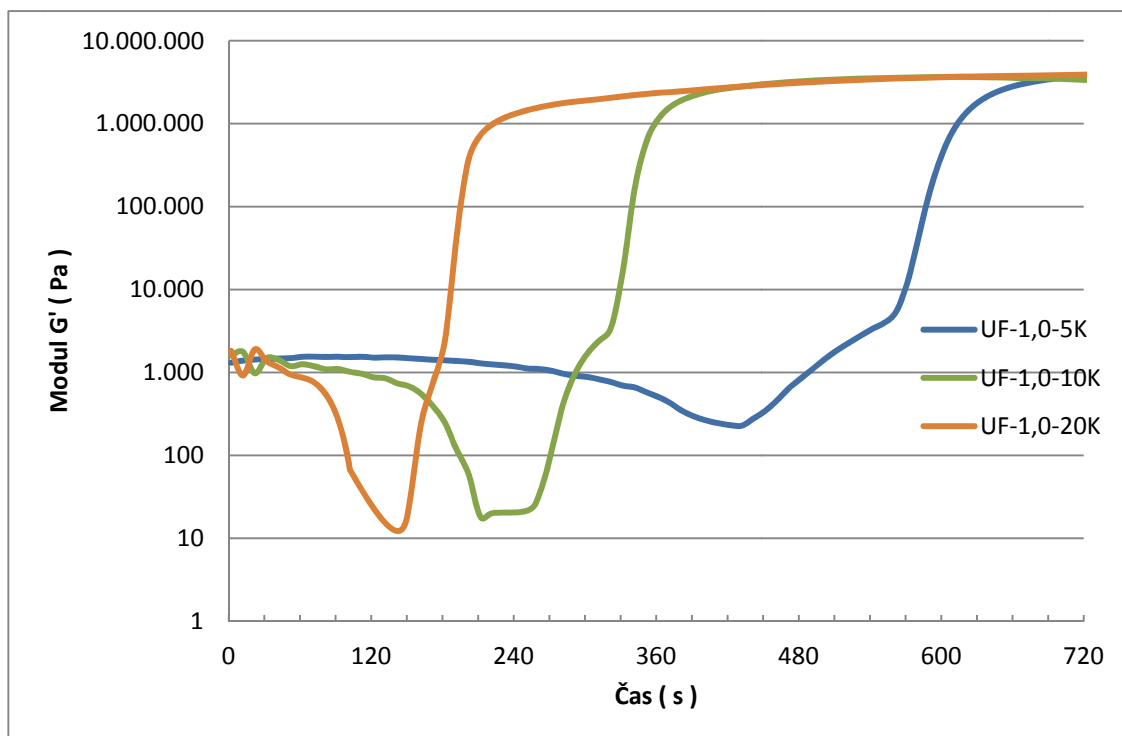
Slika 20: Sprememba elastičnega strižnega modula pri utrjevanju različnih UF lepilnih mešanic z 0,5 %, 1 %, 2 % in 3 % katalizatorja pri hitrosti utrjevanja 10 K/min v odvisnosti od časa.

4.1.2.2 Vpliv hitrosti segrevanja na elastični modul

Na sliki 21 je prikazano spreminjanje elastičnega modula (G') pri različnih hitrostih segrevanja (5, 10 in 20 K/min) glede na temperaturo eksperimenta. Pri nižji hitrosti segrevanja (5 K/min) se je modul G' začel povečevati pri nižji temperaturi kot pri višji hitrosti segrevanja (10 in 20 K/min).



Slika 21: Sprememba elastičnega strižnega modula pri utrjevanju UF lepilne mešanice z 1 % deležem katalizatorja pri različnih hitrostih segrevanja (5, 10 in 20 K/min).



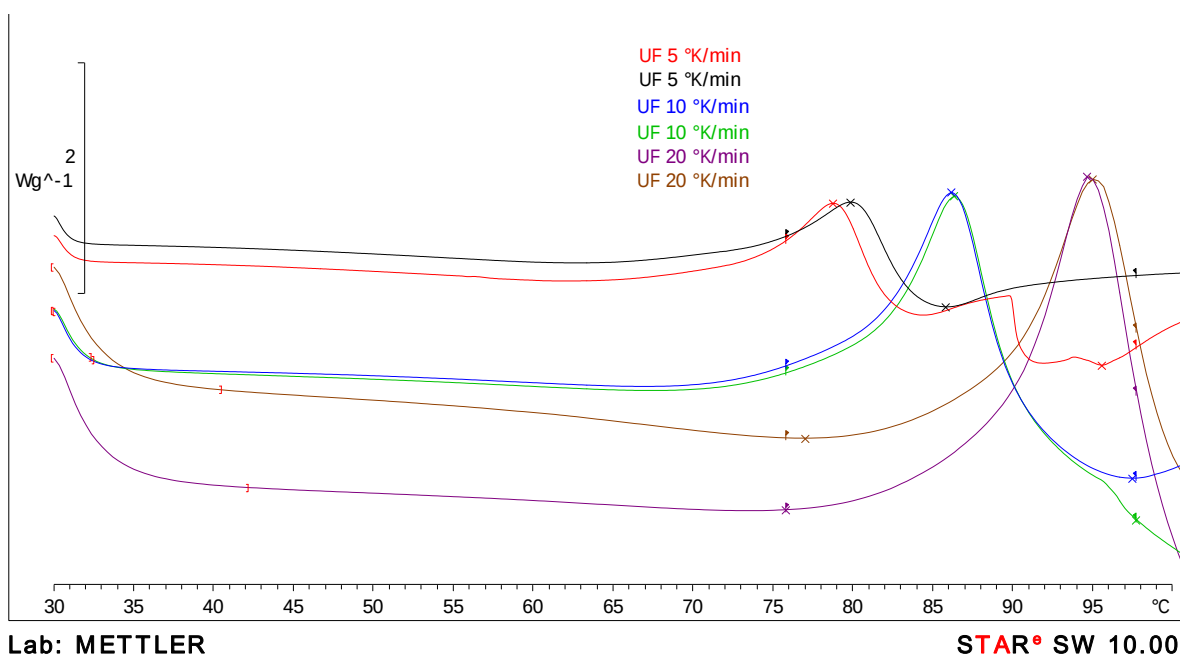
Slika 22: Sprememba elastičnega strižnega modula pri utrjevanju UF lepilne mešanice z 1 % deležem katalizatorja pri različnih hitrostih segrevanja (5, 10 in 20 K/min).

Na sliki 22 je prikazano spreminjanje elastičnega strižnega modula (G') pri različnih hitrostih segrevanja (5, 10 in 20 K/min) glede na čas izpostavitve. Glede na prikaz spreminjanja modulov na sliki 21 je spreminjanje elastičnega modula v odvisnosti od časa bolj očitno. Modul G' je začel najprej naraščati pri hitrosti segrevanja 20 K/min, najkasneje pa pri hitrosti segrevanja 5 K/min.

4.2 REZULTATI DSC METODE

Kemijski vidik utrjevanja UF lepila smo spremljali z DSC metodo.

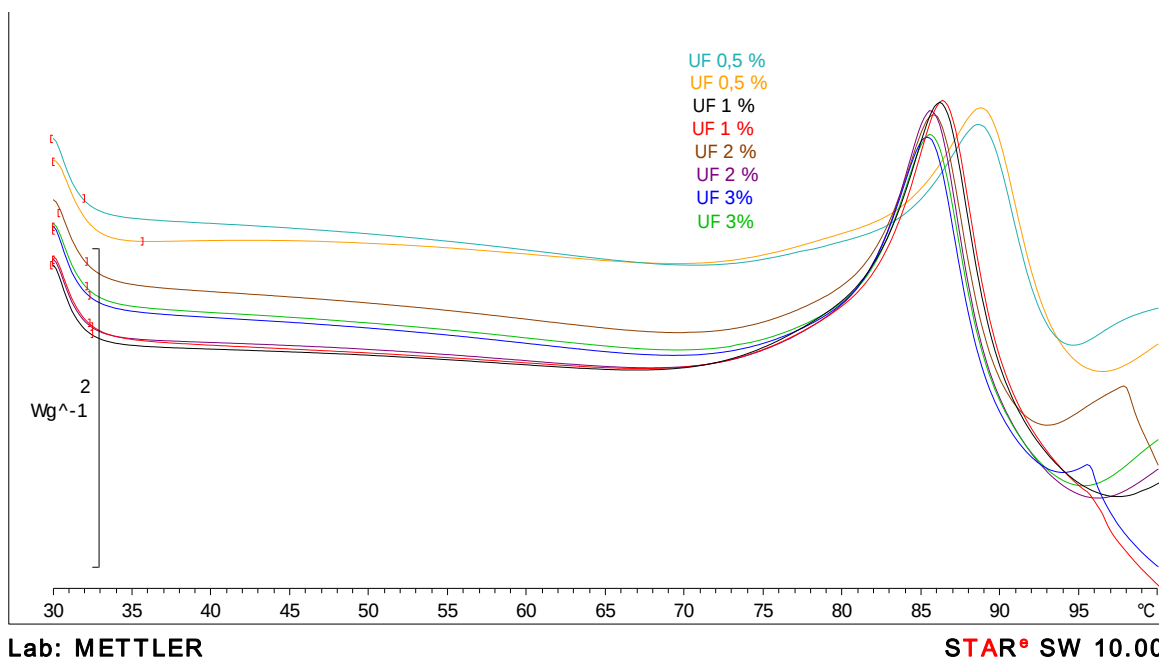
4.3 Vpliv hitrosti segrevanja na utrjevanje UF lepila



Slika 23: Vpliv hitrosti segrevanja na utrjevanje UF lepilne mešanice z 1 % katalizatorja.

Na sliki 23 so prikazane krivulje pri različnih hitrostih segrevanja (5, 10 in 20 K/min). Pri višjih temperaturah se vidi eksotermni vrh. Eksotermne vrhove so UF lepilne mešanice najhitreje dosegle pri manjši hitrosti segrevanja (5 K/min), najkasneje pa pri 20 K/min.

4.3.1 Vpliv deleža katalizatorja na utrjevanje UF lepila



Slika 24: Vpliv deleža katalizatorja na utrjevanje lepila pri hitrosti segrevanja 10 K/min.

Na sliki 24 so prikazane krivulje za lepilne mešanice z različnimi deleži katalizatorja (0,5 %, 1 %, 2 % in 3 %). Pri višjih temperaturah je lepo viden eksotermni vrh. Pri deležih lepila 1, 2 in 3 % so se eksotermni vrhovi pojavili pri približno enakih temperaturah, medtem ko se je eksotermni vrh pri 0,5 % katalizatorja pojavil pri nekoliko višji temperaturi.

Preglednica 4: Simulacija potrebnega časa utrjevanja lepila (v sekundah) pri določeni temperaturi in stopnji utrjenosti.

Čas (s)		Temperatura (°C)					
Stopnja utrjenosti	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C
10%	155,4	65,4	28,8	13,2	6,6	3,2	1,6
20%	192	81,6	36,6	16,8	8,4	4,1	2,1
30%	219,6	94,2	42,6	19,8	9,6	4,9	2,6
40%	241,8	105	47,4	22,8	10,8	5,7	3,0
50%	261	114	52,2	24,6	12,0	6,6	3,3
60%	277,2	121,8	55,8	27,0	13,2	6,6	3,7
70%	292,8	129	59,4	28,8	14,4	7,2	3,9
80%	308,4	136,2	63	30,6	15,0	7,8	4,2
90%	328,2	145,8	67,8	33,0	16,8	8,4	4,6

V preglednici 4 so prikazane simulirane vrednosti časa utrjevanja UF lepila do določene stopnje utrjenosti pri izbrani temperaturi. Pri višjih temperaturah dosežemo določeno stopnjo utrjenosti lepila v krajšem času, kot bi za enako stopnjo utrjenosti potrebovali pri nižjih temperaturah. Pri povišanju temperature za 10 °C se čas utrjevanja skoraj v vseh primerih prepolovi.

5 RAZPRAVA

Cilj diplomskega projekta je bil proučevanje utrjevanja UF lepila z oscilatornim testom in DSC analizo. Tako smo želeli bolje spoznati mehanski in kemijski vidik utrjevanja UF lepila in poiskati morebitne korelacije med dobljenimi rezultati obeh metod.

5.1 MEHANSKI VIDIK UTRJAVANJA UF LEPILA

Pri določanju točke želiranja UF lepila smo ugotovili, da je bila točka želiranja pri najvišji hitrosti segrevanja (20 K/min) dosežena pri temperaturi 84 °C, pri najnižji hitrosti (5 K/min) segrevanja pa že pri slabih 79 °C. Pri počasnejšem segrevanju je bila lepilna mešanica namreč dlje izpostavljena določeni temperaturi, zato je začela utrjevati. Pri hitrejšem segrevanju je bila točka želiranja pri višji temperaturi. Verjetno je posledično reakcija hitreje potekla, zato je bil čas, ko je lepilo začelo želirati, krajši. Pri konstantni hitrosti segrevanja in dodatku 1 % in 2 % katalizatorja v UF lepilo ni bilo razlike pri točki želiranja, zanimivo pa je, da je pri 3 % dodatku katalizatorja prišlo do želiranja prej in pri nižjih temperaturah. Ugovšek in Šernek (2012) navajata, da je pri običajnih UF lepilih optimalna količina katalizatorja okoli 1 %, vendar se je izkazalo, da bi bil lahko pri tem tipu lepila delež katalizatorja nekoliko višji.

Pri vplivu deleža katalizatorja na elastični strižni modul (modul G') se je izkazalo, da pri nižjem deležu katalizatorja (0,5 %) pride do pričetka naraščanja modula G' pri nekoliko višjih temperaturah in pri nekoliko daljšem času. Pri višjih deležih katalizatorja (1 %, 2 % in 3 %) je ta razlika minimalna. V vseh primerih je bila končna vrednost modula G' približno enaka. Iz tega lahko sklepamo, da je končna vrednost modula G' enaka ne glede na količino katalizatorja v UF lepilni mešanici. Razlika je le v temperaturi, pri kateri se začne modul G' povečevati.

Pri proučevanju vpliva hitrosti segrevanja na utrjevanje lepilne mešanice z enakim deležem katalizatorja smo ugotovili, da je modul G' občutno najhitreje naraščal pri večji hitrosti segrevanja (20 K/min). Pri najmanjši hitrosti segrevanja (5 K/min) pa je bilo kar okoli 400 sekund zamika pri začetku naraščanja G' modula. Zanimivo je, da je pri nižjih hitrostih

segrevanja (5 K/min) modul G' začel naraščati pri nižji temperaturi, medtem ko se je modul G' pri hitrostih 10 K/min in 20 K/min začel višati pri enakih temperaturah.

5.2 KEMIJSKI VIDIK UTRJAVANJA UF LEPILA

Pri različnih hitrostih segrevanja in enakem deležu dodanega katalizatorja UF lepilu smo ugotovili, da se pri hitrosti segrevanja 5 K/min reakcija prične že pri nižjih temperaturah (vendar je eksotermni vrh nižji), medtem ko se pri višjih hitrostih segrevanja (10 K/min in 20 K/min) prične pri višjih temperaturah in so vrhovi eksotermnih reakcij višji.

Pri enaki hitrosti segrevanja 10 K/min in spreminjanju deleža katalizatorja smo ugotovili, da je pri 1 %, 2 % in 3 % katalizatorja temperatura eksotermnega vrha v vseh primerih približno enaka, razlika pa se kaže pri eksotermnem vrhu UF lepilne mešanice z 0,5 % katalizatorja.

Na podlagi rezultatov in obdelave s programom »Model Free kinetics« smo simulirali potek utrjevanja UF lepila Prefere 10F102 pri različnih izotermnih pogojih. V preglednici 4 so razvidne stopnje utrjenosti lepila pri določeni temperaturi in času. S to tabelo smo določili praktičen pomen spremljanja utrjevanja lepila in neposredno tudi možnost optimiziranja procesov lepljenja. Pri povišanju temperature za 10 °C se časovna obdobja, ko UF lepilo doseže določeno stopnjo utrjenosti, razpolovijo ne glede na izbrano stopnjo utrjenosti. To pomeni, da pri zvišanju temperature v stiskalnici za 10 °C, torej iz 100 °C na 110 °C (do stopnje utrjenosti UF lepila 90 %), skrajšamo čas stiskanja s 33 sekund na 16,8 sekunde.

6 SKLEPI

Z opravljenimi meritvami smo dokazali, da je možno spremljati tako mehanski kot kemijski vidik utrjevanja UF lepila. Tako pridobljene rezultate je možno uporabiti v proizvodnih procesih. Pri obeh tipih meritev je možno zaslediti (v večini primerov) korelacijo med hitrostjo utrjevanja na proces utrjevanja in odvisnost deleža katalizatorja na proces lepljenja. Pri tem količina katalizatorja v lepilni mešanici bistveno ne vpliva na končne vrednosti elastičnega strižnega modula G' , saj so razlike minimalne ali pa so zanemarljive.

Ugotovili smo, da:

- na hitrost utrjevanja UF lepila vplivata tako temperatura kot delež katalizatorja;
- se pri povišanju temperature za 10 °C potreben čas za doseganje določene stopnje utrjenosti prepolovi;
- točka želiranja je bila pri višjem deležu utrjevalca (3 %) dosežena pri nižji temperaturi kot pri 1 % ali 2 % utrjevalca;
- je končna vrednost G' približno enaka ne glede na količino utrjevalca ali hitrost segrevanja.

7 VIRI

- Brenčič J., Lazarini F. 1996. Splošna in anorganska kemija za gimnazije, strokovne in tehniške šole. 5. izd, Ljubljana, DELO-tiskarna: 220 str.
- Christjanson P., Suurpere A., Siimer K. 2004. Rheological behavior of urea-formaldehyde adhesive resins. *e-Polymers*, 37: 1-10
- Franck A. J. 2004. Understanding rheology of thermosests. TA Instruments. 14 http://www.tainstruments.com/library_download.aspx?file=AAN015_V1c_U_Thermoset.pdf (15.9.2012)
- Frihart C. R. 2005. Wood Adhesion and adhesives. V: Wood chemistry and wood composites. R. M. Rowell (ed.). New York, CRC Press: 66 str.
- Jošt M. 2009. Vpliv temperature stiskanja na kinetiko utrjevanja in dinamiko graditve trdnosti fenol-formaldehidnega lepilnega spoja, Doktorska disertacija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 120 str.
- Ferra J. M. M., Ohlmeyere M., Mendes A. M., Costa M. R. N., Carvalho L. H. 2011. Evolution of urea-formaldehyde adhesive performance by recently developed mechanical tests. *International Journal Of Adhesion & Adhesives*, 31: 127-134
- Kariž M., Šernek M. 2009. Spremljanje reoloških lastnosti lepil med utrjevanjem. *Les*, 61: 178-187
- Kukanje D., Kranjc M. 2001. Reološke lastnosti akrilatno-poliuretanskih hibridnih disperzij. *Materiali in tehnologije*, 39, 1-2: 81-84
- Laborie M.P.G. 2002. Investigation of wood/phenole-formaldehyde adhesive. PhD, Blacksburg, Virginia: 232 str.
- Lazarini F., Brenčič J. 1984. Splošna in anorganska kemija. 1. izd. Ljubljana, DZS: 557 str.
- Ugovšek A. 2009. Vpliv biocidov v lepilnem spoju in fungicidne lastnosti lepljenega lesa, Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 89 str.
- Ugovšek A., Šernek M. 2012. Proučevanje vpliva količine katalizatorja na utrjevanje urea-formaldehidnega in melamin-formaldehidnega lepila z diferenčno dinamično kalorimetrijo. *Les*, 64, 1-2: 6-11
- Pizzi A. 2003. Urea-Formaldehyde Adhesives. V: Handbook of Adhesive Technology. A.Pizzi (ed). New York, Marcel Dekker: 10 str.
- Ščernjavič D. 2008. Lepljen les za konstrukcijske namene. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 97 str.

Šernek M. 2004. Furnir in lepljen les; Študijsko gradivo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek z lesarstvo: 50 str.

Gao Z., Wang X-M., Wan H., Zhi-Ming L., 2009. DSC characterisation of urea-formaldehyde (UF) resin curing, *Pigment & Resin Technology*, 38, 1: 3-9

Zupančič Valant A. 2007. Uvod v reologijo. 1. izd. Ljubljana, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 98 str.

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorju izr. prof. dr. Milanu Šerneku za vso pomoč in vodenje pri nastajanju diplomskega projekta ter nenazadnje tudi, da mi je omogočil izvedbo diplomskega projekta pri njemu.

Obenem se zahvaljujem tudi asistentu dr. Mirku Karižu za vso nudeno pomoč pri izvedbi meritev kot tudi pri urejanju podatkov in oblikovanju grafou. Zahvaljujem se tudi mlademu raziskovalcu Alešu Ugovšku za vso pomoč pri opravljanju meritev in obdelavi podatkov.

Zahvala gre tudi doc. dr. Idi Poljanšek za strokovno recenzijo diplomskega projekta.

Zahvaliti se moram tudi družini, prijateljem, sošolcem in sodelavcem kateri so mi stali ob strani ter mi nudili pomoč pri opravljanju diplomskega projekta.

Najlepša hvala vsem skupaj.