

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Zlatko VEREN

**REOLOŠKE LASTNOSTI FENOL-
FORMALDEHIDNIH LEPIL MED PROCESOM
UTRJEVANJA**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2016

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Zlatko VEREN

**REOLOŠKE LASTNOSTI FENOL-FORMALDEHIDNIH LEPIL MED
PROCESOM UTRJEVANJA**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PHENOL-FORMALDEHYDE
ADHESIVES DURING THE PROCESS OF CURING**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2016

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

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

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

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

Zlatko VEREN

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dn
DK	UDK
KG	reologija/utrjevanje lepil/fenol-formaldehidna lepila/elastični strižni modul/viskozni strižni modul
AV	VEREN, Zlatko
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	2016
IN	REOLOŠKE LASTNOSTI FENOL-FORMALDEHIDNIH LEPIL MED PROCESOM UTRJEVANJA
TD	Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP	XIV, 106 str., 5 pregl., 85 sl., 0 pril., 60 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	Z oscilatornim testom smo raziskali reološke lastnosti fenol-formaldehidnih (FF) lepil med procesom utrjevanja pri konstantni frekvenci obremenjevanja 1Hz, v sistemih les-lepilo-les in aluminij-lepilo-aluminij. Raziskali smo vpliv hitrosti segrevanja (10°C/min, 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min, 50°C/min in 60°C/min) in vrste podlage (aluminijasti, bukovi in smrekovi diski) na elastični strižni modul (G') in viskozni strižni modul (G'') FF lepila. Za vpliv temperature na G' in G'' FF lepila pri različnih hitrosti segrevanja smo uporabili le aluminijaste diske, saj so najbolj izkazovali karakteristične lastnosti pri utrjevanju. Raziskali smo tudi vpliv podlage na točko želiranja in zamreženja FF lepila pri različnih hitrostih segrevanja. Ugotovili smo, da sta oba modula, pri uporabi aluminijastih diskov, začela naraščati nekoliko prej, kot pri uporabi lesenih diskov, uporaba bukovih diskov v primerjavi s smrekovimi pa ni bistveno vplivala na G' in G'' FF lepila. Hitrost segrevanja FF lepila je pri vseh vrstah podlag vplivala na čas utrjevanja FF lepila, ki se je s povišano hitrostjo segrevanja zmanjševal. Pri uporabi aluminijastih diskov smo ugotovili, da se je z naraščanjem hitrosti segrevanja FF lepila, zmanjševala tudi temperatura, pri kateri sta krivulji obeh modulov začeli naraščati. Časi želiranja in zamreženja FF lepila se glede na vrsto podlage niso bistveno razlikovali. Večje razlike so nastale pri temperaturi želiranja in zamreženja FF lepila.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn

DC UDC

CX rheology/curing of adhesives/phenol-formaldehyde adhesives/storage modulus/loss modulus

AU VEREN, Zlatko

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 2016

TI RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PHENOL-FORMALDEHYDE ADHESIVES DURING THE PROCESS OF CURING

DT Graduation Thesis (University studies)

NO XIV, 106 p., 5 tab., 85 fig., 0 ann., 60 ref.

LA sl

AL sl/en

AB With the oscillation test we researched rheological properties of phenol-formaldehyde (PF) adhesives during the process of curing at the constant frequency of loading 1Hz in the system wood-adhesive-wood and aluminium-adhesive-aluminium. We researched the influence of the heating rate (10°C/min, 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min, 50°C/min in 60°C/min) and types of substrate (aluminium, beech and spruce discs) on storage modulus (G') and loss modulus (G'') of PF adhesives. For the influence of temperature on the G' and G'' of PF adhesives at different heating rate, we used only aluminium discs, since they the best showed characteristic properties during curing. We also researched the influence of the substrate on the gel point and on the point of cross-linking of PF adhesives at different heating rates. It was found out that both moduli, when we used aluminium disks, started to increase earlier, than when we used wood discs. Using the beech discs compared to the spruce ones did not influence on the G' and G'' of PF adhesives. The heating rate of the PF adhesive at all types of substrates influenced on time of curing of the adhesive, which was decreasing with the increasing heating rate. With the use of aluminium discs we found out that with the increasing heating rate of the PF adhesive, the temperature at which the curves of both moduli started to increase, was decreasing. The gel and crosslinking times of the PF adhesive did not differ, irrespective of the substrate type. Larger differences were observed at the gel and crosslinking temperatures of the PF adhesive.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VIII
KAZALO SLIK.....	IX
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	XIV
1 UVOD.....	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA.....	1
1.2 CILJ RAZISKOVANJA.....	2
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	4
2 PREGLED OBJAV.....	5
2.1 LEPILA	5
2.1.1 Razdelitev lepil	6
2.2 REAKCIJE PRI UTRJEVANJU LEPIL	11
2.3 TEORIJE LEPLJENJA	12
2.3.1 Kohezija.....	12
2.3.2 Adhezija.....	13
2.4 ZGRADBA LEPILNEGA SPOJA	16
2.5 TRDNOST LEPILNEGA SPOJA	17
2.6 PROCES OBLIKOVANJA LEPILNEGA SPOJA	17
2.6.1 Nanos in tok lepila po lepilni površini	18
2.6.2 Prenos lepila na nasprotno lepilno površino	19
2.6.3 Penetracija lepila.....	19
2.6.4 Omočitev površine lesnih celic.....	20
2.6.5 Utrjevanje lepila.....	21
2.6.6 Procesi utrjevanja lepil	23
2.7 LASTNOSTI FENOL-FORMALDEHIDNIH (FF) LEPIL.....	25
2.7.1 Fenol.....	26
2.7.2 Formaldehid.....	27
2.7.3 Utrjevanje FF lepil.....	28

2.8	OSNOVE REOLOGIJE	32
2.8.1	Definicija reologije.....	32
2.8.2	Osnovni pojmi pri reologiji	33
2.8.3	Reološka klasifikacija tekočin.....	36
2.8.4	Lastnosti viskoelastičnih snovi.....	40
2.9	VRSTE REOMETROV.....	45
2.9.1	Rotacijski reometri oz. viskozimetri	46
2.9.2	Oscilacijski reometri.....	48
2.10	OSNOVE MERJENJA Z REOMETRI	48
2.10.1	Oscilacijske meritve.....	49
2.10.2	Merjeni parametri	51
2.10.3	Reometer ARES G2 proizvajalca TA INSTRUMENTS	55
2.11	SPREMLJANJE REOLOŠKIH LASTNOSTI LEPIL MED UTRJEVANJEM	57
2.12	OPIS UPORABLJENIH DREVESNIH VRST IN NJIHOVE LASTNOSTI	60
2.12.1	Navadna bukev (<i>Fagus Sylvatica</i> L).....	60
2.12.2	Navadna smreka (<i>Picea abies</i> Karst)	62
3	MATERIALI IN METODE	65
3.1	MATERIAL	65
3.1.1	Uporabljen les.....	65
3.1.2	Uporabljeno lepilo	65
3.1.3	Uporabljena naprava	66
3.2	METODE DELA	66
3.2.1	Izdelava in geometrija vzorcev	66
3.2.2	Vpenjanje diskov v čeljusti reometra ARES G2	67
4	REZULTATI IN RAZPRAVA	69
4.1	VPLIV PODLAGE NA ELASTIČNI STRIŽNI MODUL FF LEPILA PRI RAZLIČNIH HITROSTIH SEGREVANJA IN VRSTAH PODLAGE	69
4.2	VPLIV PODLAGE NA VISKOZNI STRIŽNI MODUL FF LEPILA PRI RAZLIČNIH HITROSTIH SEGREVANJA IN VRSTAH PODLAGE	73
4.3	ELASTIČNI STRIŽNI MODUL G' IN VISKOZNI STRIŽNI MODUL G'' FF LEPILA GLEDE NA PODLAGO PRI RAZLIČNIH HITROSTIH SEGREVANJA	77

4.4	VPLIV TEMPERATURE NA ELASTIČNI IN VISKOZNI STRIŽNI MODUL FF LEPILA PRI UPORABI ALUMINIJASTIH DISKOV	79
4.5	TOČKA ŽELIRANJA IN TOČKA ZAMREŽENJA FF LEPILA GLEDE NA PODLAGO PRI RAZLIČNIH HITROSTIH SEGREVANJA	80
4.5.1	Želiranje in zamreženje FF lepila pri hitrosti segrevanja 10°C/min	81
4.5.2	Želiranje in zamreženje FF lepila pri hitrosti segrevanja 20°C/min	83
4.5.3	Želiranje in zamreženje FF lepila pri hitrosti segrevanja 30°C/min	85
4.5.4	Želiranje in zamreženje FF lepila pri hitrosti segrevanja 40°C/min	87
4.5.5	Želiranje in zamreženje FF lepila pri hitrosti segrevanja 50°C/min	89
4.5.6	Želiranje in zamreženje FF lepila pri hitrosti segrevanja 60°C/min	91
4.6	ČAS IN TEMPERATURA ŽELIRANJA TER ZAMREŽENJA FF LEPILA GLEDE NA PODLAGO PRI RAZLIČNIH HITROSTIH SEGREVANJA	93
4.6.1	Čas želiranja	93
4.6.2	Temperatura želiranja	94
4.6.3	Čas zamreženja	95
4.6.4	Temperatura zamreženja	96
5	SKLEPI	97
6	POVZETEK	98
7	VIRI	100
	ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Splošne značilnosti formaldehida (Jamšek in Šarc, 2007)	28
Preglednica 2: Čas želiranja FF lepila.	94
Preglednica 3: Temperatura želiranja FF lepila.	95
Preglednica 4: Čas zamreženja FF lepila.	95
Preglednica 5: Temperatura zamreženja FF lepila.	96

KAZALO SLIK

Slika 1: Razdelitev lepil glede na način utrjevanja (Šernek, 2004)	6
Slika 2: Razdelitev lepil glede na namen uporabe v lesni industriji (splošno) (Šernek, 2004)	7
Slika 3: Razdelitev lepil glede na namen uporabe v lesni industriji (standardih) (Šernek, 2004)	8
Slika 4: Razdelitev lepil glede na lastnost utrjenega filma in njegovo obnašanje pri povišani temperaturi (Šernek, 2004)	8
Slika 5: Razdelitev lepil glede na temperaturo (T) utrjevanja (Šernek, 2004)	9
Slika 6: Razdelitev lepil glede na surovinsko osnovo (Šernek, 2004)	10
Slika 7: Kohezija je notranja moč zlepk (Dremel in sod., 2007)	12
Slika 8: Adhezija je tudi vezava lepila s podlago (Dremel in sod., 2007)	13
Slika 9: Prikaz delovanja kohezijskih in adhezijskih sil (Leban in Jelovčan, 2007)	14
Slika 10: Zgradba lepilnega spoja (Marra, 1992)	17
Slika 11: Oblika tekočinske kapljice, ki omoči površino (Kalčič, 2006)	21
Slika 12: Oblika tekočinske kapljice, ki ne omoči površine (Kalčič, 2006)	21
Slika 13: Povezovanje polimernih verig med utrjevanjem (Franck, 2004)	23
Slika 14: Osnovne lastnosti FF lepil (Leban in Jelovčan, 2007)	26
Slika 15: Formula fenolne spojine (Tehovnik, 2010)	27
Slika 16: Pridobivanje fenola (Slovenski kemijski portal, 2016)	27
Slika 17: Shema polikondenzacije fenola in formaldehida (Čermak, 2006)	29
Slika 18: Zamrežena struktura FF (iz novolaka) (Musil, 2013)	31
Slika 19: Osnovni reološki model z osnovnimi reološkimi parametri (Drobnič, 2013)	33
Slika 20: Viskoznost dveh idealnih tekočin (levo) in neodvisnost viskoznosti od strižne napetosti (desno) (Gorjanc, 2011)	37
Slika 21: Reogram za časovno neodvisne tipe newtonskih tekočin: psevdoplastične tekočine (oranžna), newtonske tekočine (zelena), dilatantne tekočine (vijolična) in (Binghamsko) plastične tekočine (siva) (Drobnič, 2013)	38
Slika 22: Viskoznostna krivulja za časovno neodvisne tipe newtonskih tekočin: psevdoplastične tekočine (oranžna), newtonske tekočine (zelena) in dilatantne tekočine (vijolična) (Drobnič, 2013)	39

Slika 23: Odvisnost viskoznosti od časa v obremenitveni (O) in razbremenitveni (R) fazi za tiksotropične tekočine (zelena) in reopektične tekočine (vijolična) (Drobnič, 2013)	40
Slika 24: Odvisnost strižne napetosti od velikosti deformacije za idealno elastično snov - Hookov zakon (Kladnik, 1989).....	41
Slika 25: Sinusna in kosinusna krivulja časovno odvisnih funkcij strižne napetosti $\tau(t)$, strižne deformacije $\gamma(t)$ in strižne hitrosti $\dot{\gamma}(t)$ za idealno elastično snov (Mezger, 2006) .	42
Slika 26: Sinusna in kosinusna krivulja časovno odvisnih funkcij strižne napetosti $\tau(t)$, strižne deformacije $\gamma(t)$ in strižne hitrosti $\dot{\gamma}(t)$ za idealno viskozno snov (Mezger, 2006)..	43
Slika 27: Obnašanje viskoelastičnih tekočin ob deformaciji (Mezger, 2006).....	44
Slika 28: Obnašanje viskoelastičnih trdnih snovi ob deformaciji (Mezger, 2006)	45
Slika 29: Kapilarni viskozimetri (levo), Hoepplerjev viskozimeter (desno) (Barnes HA in sod., 1989)	46
Slika 30: Shema rotacijskega reometra z nastavljivo strižno napetostjo (Zupančič Valant, 2007)	48
Slika 31: Shematski prikaz časovnega spreminjanja amplitude strižne deformacije in odziv strižne napetosti pri oscilatornem testu (A) za idealno trdno snov (odziv je v fazi s strižno deformacijo) in (B) za idealno tekočino (odziv je izven faze s strižno deformacijo) (Zupančič Valant, 2007).	50
Slika 32: Oscilacijski test z vzporednimi ploščami (Baiardo, 2008)	51
Slika 33: Shematski prikaz prehodnih stanj pri izotermnem utrjevanju duromernih lepil (TTT diagram) (Jošt, 2009)	54
Slika 34: Zasnova rotacijskih reometrov, levo ARES G2, desno starejši tip reometra (Baiardo, 2008).....	55
Slika 35: Zaslon na dotik (Ares G2) (TA instruments-rheometers, 2006)	56
Slika 36: Reometer ARES G2 proizvajalca TA INSTRUMENTS (TA instruments-rheometers, 2006)	56
Slika 37: Primer spremljanja utrjevanja pri izotermnih pogojih 80°C za epoksidno lepilo (diglicidil eter bisfenola A (DGEBA)) (Regueira in sod., 2005)	59
Slika 38: Areal navadne bukve.....	60
Slika 39: Areal navadne smreke.....	62
Slika 40: FF lepilo tipa novolak, uporabljeno v raziskavi	65
Slika 41: Reometer Ares G2, proizvajalca TA Instruments, uporabljen v raziskavi	66

Slika 42: Dimenzija diska za preskušanje na reometru ARES G2	67
Slika 43: Zračno suhi diski (z leve proti desni): smrekovega in bukovega lesa ter aluminija	67
Slika 44: Čeljusti reometra ARES G2 za vpenjanje vzorcev (LEVO spodnja in zgornja čeljust s ključem za privijanje, DESNO glava čeljusti reometra z vijaki za pritrdjevanje diskov).....	67
Slika 45: Nanos FF lepila na lesene diske	68
Slika 46: Diski po končanem utrjevanju FF lepila (z leve proti desni: aluminij, bukev, smreka).....	68
Slika 47: Vpliv podlage na elastični strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 10°C/min.	70
Slika 48: Vpliv podlage na elastični strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 20°C/min.	70
Slika 49: Vpliv podlage na elastični strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 30°C/min.	71
Slika 50: Vpliv podlage na elastični strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 40°C/min.	72
Slika 51: Vpliv podlage na elastični strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 50°C/min	72
Slika 52: Vpliv podlage na elastični strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 60°C/min.	73
Slika 53: Vpliv podlage na viskozni strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 10°C/min.	74
Slika 54: Vpliv podlage na viskozni strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 20°C/min.	74
Slika 55: Vpliv podlage na viskozni strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 30°C/min.	75
Slika 56: Vpliv podlage na viskozni strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 40°C/min.	76
Slika 57: Vpliv podlage na viskozni strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 50°C/min.	76

Slika 58: Vpliv podlage na viskozni strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 60°C/min.	77
Slika 59: Elastični strižni modul G' in viskozni strižni modul G'' pri uporabi aluminijastih diskov.	78
Slika 60: Elastični strižni modul G' in viskozni strižni modul G'' pri uporabi bukovih diskov.	78
Slika 61: Elastični strižni modul G' in viskozni strižni modul G'' pri uporabi smrekovih diskov.	79
Slika 62: Vpliv temperature na elastični strižni modul FF lepila pri različnih hitrostih segrevanja.	79
Slika 63: Vpliv temperature na viskozni strižni modul FF lepila pri različnih hitrostih segrevanja.	80
Slika 64: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 10°C/min.....	81
Slika 65: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi bukovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 10°C/min.....	82
Slika 66: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi smrekovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 10°C/min.....	82
Slika 67: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 20°C/min.....	83
Slika 68: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi bukovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 20°C/min.....	84
Slika 69: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi smrekovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 20°C/min.....	84
Slika 70: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 30°C/min.....	85
Slika 71: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi bukovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 30°C/min.....	86
Slika 72: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi smrekovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 30°C/min.....	86
Slika 73: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 40°C/min.....	87

Slika 74: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi bukovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 40°C/min.....	88
Slika 75: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi smrekovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 40°C/min.....	88
Slika 76: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 50°C/min.....	89
Slika 77: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi bukovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 50°C/min.....	90
Slika 78: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi smrekovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 50°C/min.....	90
Slika 79: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 60°C/min.....	91
Slika 80: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi bukovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 60°C/min.....	92
Slika 81: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi smrekovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 60°C/min.....	92
Slika 82: Čas želiranja FF lepila glede na podlago pri različnih hitrostih segrevanja.	93
Slika 83: Temperatura želiranja FF lepila glede na podlago pri različnih hitrostih segrevanja.	94
Slika 84: Čas zamreženja FF lepila glede na podlago pri različnih hitrostih segrevanja. ...	95
Slika 85: Temperatura zamreženja FF lepila glede na podlago pri različnih hitrostih segrevanja.	96

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

str.	- stran
UF	- urea-formaldehid
MF	- melamin-formaldehid
MUF	- melamin-urea-formaldehid
RF	- resorcinol-formaldehid
PVAc	- polivinilacetat
G^*	- kompleksni strižni modul
G'	- elastični strižni modul, "storage modulus"
G''	- viskozni strižni modul, "loss modulus"
η	- dinamična viskoznost
ν	- kinematična viskoznost
τ	- strižna napetost
$\dot{\gamma}$	- strižna hitrost
γ	- strižna deformacija
δ	- fazni zamik, izgubni kot
θ	- kontaktni kot
ω	- frekvenca
ρ	- gostota
T_g	- temperatura steklastega prehoda, temperatura želiranja
T	- temperatura
$^{\circ}\text{C}$	- stopinje Celzija
rad	- radian
t	- čas
tan	- tangens

1 UVOD

V lesarstvu se nenehno srečujemo z lepili, ki so namenjena spajanju različnih materialov, kot so les, steklo, kovine, različni plastični materiali in tako dalje. Razvoj lepil je bil vse do 20. stoletja izredno počasen, z izjemo lepil na osnovi gume in piroksilina, ki so bila znana že v 19. stoletju. Z razvojem kemije je bilo vse več novih materialov, ki jih je bilo potrebno lepiti, hkrati pa se je povečevalo število snovi uporabnih za lepila. Danes tako poznamo široko paleto lepil, njihova proizvodnja in poraba pa je velika.

V procesu lepljenja se tako uporabljajo različna lepila, ki so prilagojena različnim načinom uporabe. Sintetična lepila so začeli uporabljati po letu 1940, med njih štejemo tudi fenol-formaldehidno lepilo (v nadaljevanju FF lepilo), ki je uporabljeno v raziskavi in spada med polikondenzacijska lepila, ki utrjujejo pri povišani temperaturi (pogosto presegajo 100°C). Zaradi povišane temperature je hitrost reakcije utrjevanja FF lepila višja, čas utrjevanja krajši, trdnost utrjenih lepilnih spojev pa visoka (Šernek, 2004).

Utrjevanje lepila, ki je ključna faza v procesu lepljenja lesa, temelji na številnih fizikalnih in kemijskih osnovah, pri čemer je še veliko nejasnosti, saj na njih vpliva mnogo dejavnikov, med njimi tudi reološke lastnosti lepila. Kakovosten lepilni spoj zahteva ustrezno utrjeno lepilo, zato je za ugotavljanje lastnosti utrjenih lepilnih spojev pomembno poznavanje in razumevanje procesa utrjevanja lepil. Spremljanje utrjevanja lepila v proizvodnem procesu lepljenja nam omogočajo reološke meritve, s pomočjo katerih lahko določimo in izračunamo različne parametre lepljenja, kot so elastični strižni modul (G'), viskozni strižni modul (G''), faktor izgub, čas želiranja, zamreženje lepila itd.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Človek si je že od nekdaj prizadeval pridobiti snov, ki bi trdno povezala dva kosa skupaj, pa naj je šlo za kamen, železo ali les. V mizarskih delavnicah so lepili kose lesa že pred mnogimi leti. Spoji so bili trdni in trajni, postopki pa dokaj zahtevni in zamudni. Po drugi svetovni vojni so naravna lepila (glutinska, kazeinska, krvoalbuminska itd.) postopoma

zamenjali s sintetično pridobljenimi, ki so enostavna za uporabo, odporna na vlago in temperaturo, predvsem pa cenovno ugodna (Leban in Jelovčan, 2007).

Lepljenje lesa je kompleksen pojav, zato se pri tem srečamo z več področji znanosti: s kemijo, fiziko, fizikalno kemijo, kemijo polimernih materialov, mehaniko, lesno anatomijo in reologijo. Reološke lastnosti snovi so pomembne pri kontroli kakovosti surovin in produktov, načrtovanju tehnoloških procesov ter razvoju novih materialov. Da bi zagotovili trden, kvalitetno utrjen lepilni spoj in da pri lepljenih izdelkih ne bi prihajalo do različnih napak in nepravilnosti v lepilnem spoju, je rešitev potrebno poiskati že med procesom utrjevanja lepila. Rešitev smo iskali v FF lepilu, ki se najpogosteje uporablja tam, kjer barva lepilnega spoja ni moteča (za lepljene lamelirane nosilce, konstrukcijski kompozitni les, vezane plošče, pri čolnih, jadrnicah itd), v interakciji z najpogostejšima drevesnima vrstama v Sloveniji, lesom bukve in smreke.

1.2 CILJ RAZISKOVANJA

Lepljenje izgleda kot enostaven postopek, ki se mnogokrat ob izvedbi pokaže kot zapletena tehnologija izbora pravega lepila, obdelave lepljencev in nanosa lepil. Za vsak spoj moramo poznati materiale za lepljenje, zahtevano trdnost in trajnost lepilnega spoja ter pogoje, v katerih bo spoj moral izkazati svojo trdnost.

Trdnost lepilnega spoja je tista lastnost, ki v praksi uporabnike najbolj zanima in velikokrat se zgodi, da se napake pojavijo ravno v procesu utrjevanja lepila. Zato je treba poskrbeti, da do tega ne pride, saj se navsezadnje na koncu zahteva, da mora biti končni izdelek brez napak in to bomo skušali dokazati na preskušancih.

Ena izmed lastnosti FF lepil, ki vplivajo na formiranje lepilnega spoja, je tudi hitrost utrjevanja lepila. V raziskavi bomo na vzorcih iz smrekovine, bukovine in aluminija pri različnih hitrostih segrevanja lepila opazovali G' in G'' FF lepila.

Primerjali bomo G' in G'' FF lepila pri uporabi diskov iz bukovine, smrekovine in aluminija pri različnih hitrosti segrevanja (10°C/min, 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min, 50°C/min in

60°C/min) v odvisnosti od časa utrjevanja lepila in temperature. Na osnovi presečišč krivulj G' in G'' bomo skušali ugotoviti točko želiranja lepila. S tem namenom bomo tudi pri točno določeni hitrosti segrevanja skušali ugotoviti čas in temperaturo, pri kateri začne FF lepilo želirati. S pomočjo krivulje G'' bomo skušali ugotoviti točko zamreženja FF lepila.

Glavni cilj diplomske naloge je torej proučiti reološke lastnosti FF lepila med procesom utrjevanja pri različnih hitrostih segrevanja na vzorcih (v nadaljevanju diskih) iz smrekovine, bukovine in aluminija. Konkretni cilji diplomske naloge pa so:

- primerjati vpliv podlage na G' in G'' FF lepila pri različnih hitrostih segrevanja (10°C/min - 60 °C/min)
- primerjati G' in G'' skupaj glede na podlago pri različnih hitrostih segrevanja FF lepila
- primerjati vpliv temperature na G' in G'' FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov
- ugotoviti točko želiranja in zamreženja FF lepila glede na podlago pri različnih hitrostih segrevanja
- primerjati čas in temperaturo želiranja FF lepila glede na podlago pri različnih hitrostih segrevanja
- primerjati čas in temperaturo zamreženja FF lepila glede na podlago pri različnih hitrostih segrevanja

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Namen te naloge je ovreči ali potrditi postavljene hipoteze. Zanimajo nas predvsem reološke lastnosti FF lepil med procesom utrjevanja.

Predvidevamo, da:

- bo FF lepilo, ne glede na vrsto podlage, prej začelo utrjevati pri višjih ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) hitrostih segrevanja kot pri nižjih ($60^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
- bodo vrednosti G' in G'' bukovine in smrekovine pri določenih hitrostih segrevanja nižje kot pri aluminiju
- bo temperatura, pri kateri začne utrjevati FF lepilo na aluminijastih vzorcih, naraščala s hitrostjo segrevanja
- bo FF lepilo prej želiralo in zamrežilo pri višjih hitrostih segrevanja kot pri nižjih
- vrsta podlage ne bo vplivala na čas želiranja in zamreženja FF lepila

2 PREGLED OBJAV

2.1 LEPILA

V splošnem lahko rečemo, da je lepilo snov, ki je sposobna omočiti površino in iz tekočega stanja preiti v gel stanje ter iz gel stanja v trdno stanje (Škoda, 2008).

V praksi uporabljamo različna lepila za različne namene uporabe. Lepilo ima v glavnem dve nalogi: najprej mora oblikovati lepilni spoj (tekoče stanje), nato pa utrditi in zagotoviti zadostno trdnost (Škoda, 2008).

Lepila, ki se uporabljajo v lesni industriji, morajo imeti predvsem naslednje lastnosti (zahteve) (Dolgan, 2010):

- Ustrezno vezivno trdnost
- Čim daljšo dobo skladiščenja
- Ustrezen odprti in zaprti čas lepljenja
- Različne hitrosti utrjevanja
- Konstantno trdnost
- Odporna morajo biti proti ognju
- Odporna morajo biti proti visokim temperaturam
- Odporna morajo biti proti klimatskim spremembam
- Odporna morajo biti proti kemijskim vplivom
- Odporna morajo biti proti kemikalijam
- Odporna morajo biti proti mikroorganizmom
- Odporna morajo biti proti organskim in anorganskim snovem
- Odporna morajo biti proti insektom, glivam, svetlobi, mrazu, staranju
- Odporna morajo biti proti vlagi in vodi
- Morajo biti enostavna za uporabo in pripravo
- Morajo biti poceni, lepljenje pa ekonomično
- Morajo imeti take mehanske lastnosti, da je spoj nedeformabilen
- Lepilo mora dajati kvalitetne spoje

- Lepilo ne sme biti zdravju škodljivo
- Lepilo ne sme biti ekološko oporečno

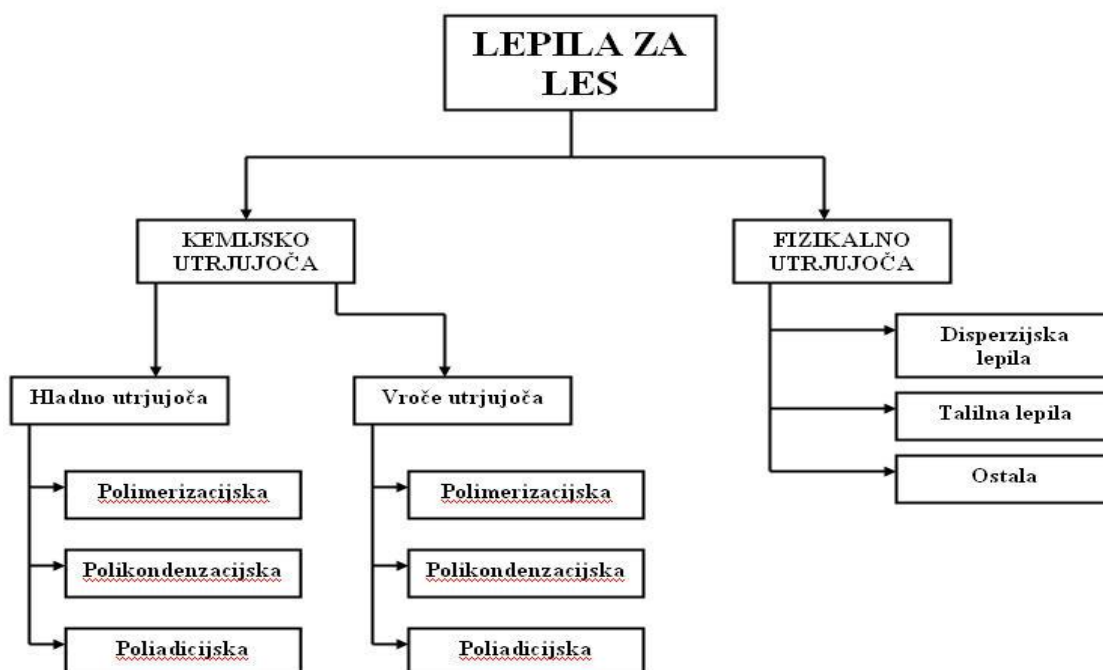
2.1.1 Razdelitev lepil

Lepila lahko razdelimo po različnih kriterijih, zato je tudi delitev lepil več. Razdelimo jih lahko glede na (Šernek, 2004):

- način utrjevanja,
- namen uporabe (splošno in po standardih),
- lastnost lepilnega filma in njegovo obnašanje pri povišani temperaturi,
- temperaturo utrjevanja in
- surovinsko osnovo.

2.1.1.1 Razdelitev lepil glede na način utrjevanja

Glede na način utrjevanja poznamo kemijsko in fizikalno utrjujoča lepila



Slika 1: Razdelitev lepil glede na način utrjevanja (Šernek, 2004)

2.1.1.2 Razdelitev lepil glede na namen uporabe v lesni industriji (splošno in po standardih)

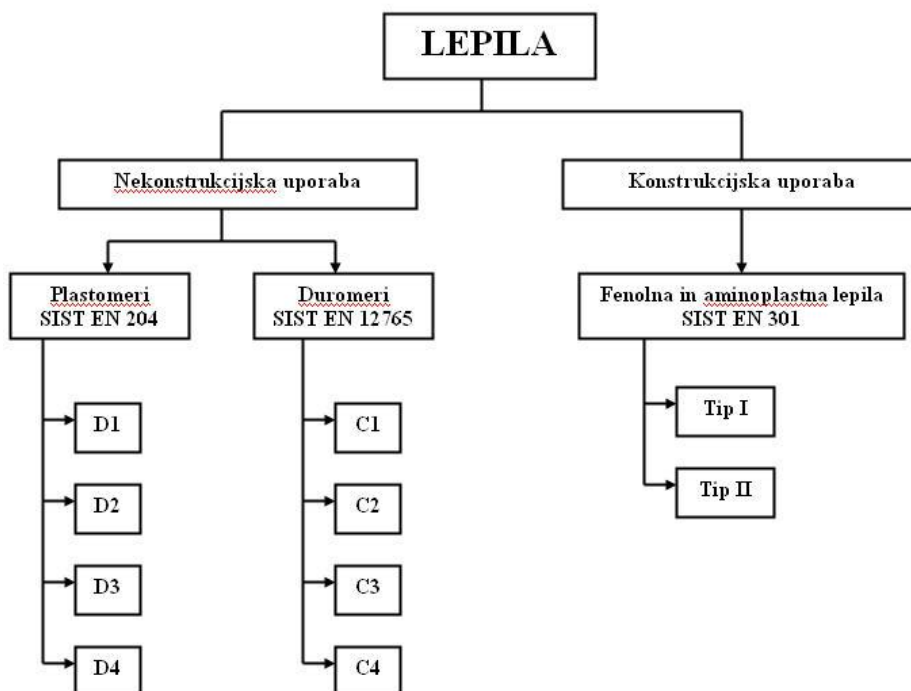
Glede na namen uporabe v lesni industriji razdelimo lepila po splošnem kriteriju in po standardih

- splošno



Slika 2: Razdelitev lepil glede na namen uporabe v lesni industriji (splošno) (Šernek, 2004)

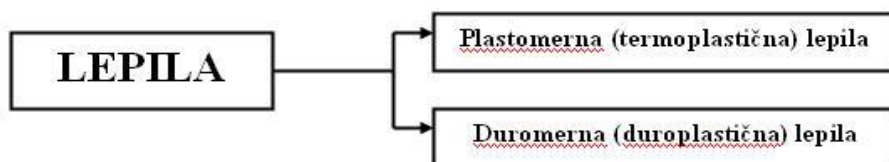
- po standardih



Slika 3: Razdelitev lepil glede na namen uporabe v lesni industriji (standardih) (Šernek, 2004)

2.1.1.3 Razdelitev lepil glede na lastnost utrjenega filma in njegovo obnašanje pri povišani temperaturi

Glede na lastnosti utrjenega filma in njegovo obnašanje pri povišani temperaturi delimo lepila na plastomerna lepila in duromerna lepila



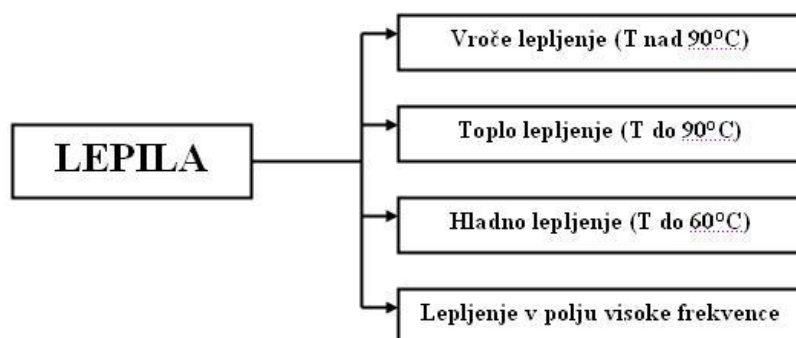
Slika 4: Razdelitev lepil glede na lastnost utrjenega filma in njegovo obnašanje pri povišani temperaturi (Šernek, 2004)

Plastomerni material je polimer, sestavljen iz nezamreženih makromolekul in ima sposobnost, da se mehča pri segrevanju in utrdi pri ohlajevanju. Duromerni material je polimer, ki se po utrditvi ne tali in ne topi (Resnik, 1989).

FF lepila spadajo med duromerna lepila, ki so močno zamrežene makromolekule.

2.1.1.4 Razdelitev lepil glede na temperaturo (T) utrjevanja

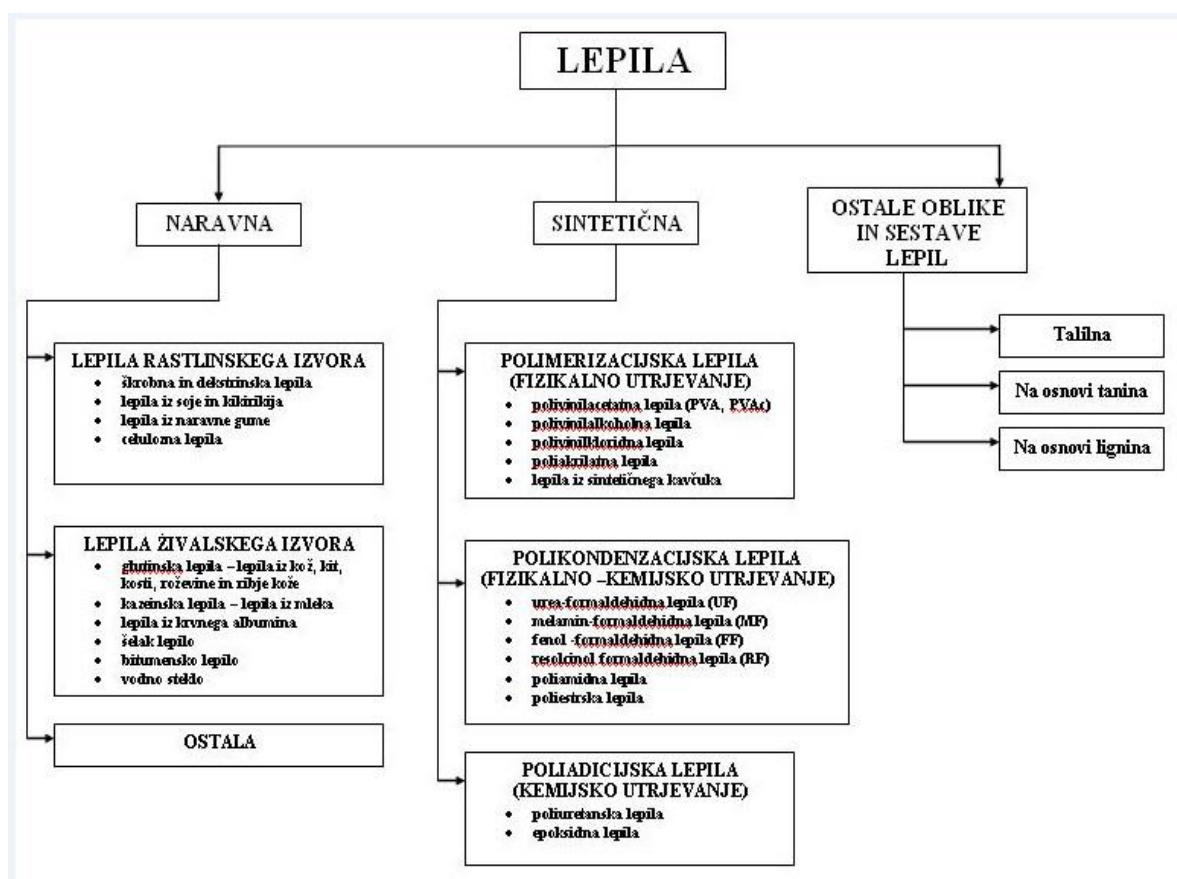
Glede na temperaturo utrjevanja delimo lepila v štiri skupine:



Slika 5: Razdelitev lepil glede na temperaturo (T) utrjevanja (Šernek, 2004)

2.1.1.5 Razdelitev lepil glede na surovinsko osnovo

Glede na surovinsko osnovo delimo lepila v dve veliki skupini (naravna in sintetična) in na ostale oblike in sestave lepil.



Slika 6: Razdelitev lepil glede na surovinsko osnovo (Šernek, 2004)

Lepila iz naravnih surovin so okoljsko veliko bolj sprejemljiva kot sintetična, vendar pogosto ne zadostijo merilom, ki jih zahteva industrijsko lepljenje lesa. V lesni industriji zato uporabljamo predvsem sintetična lepila (kamor sodi tudi FF lepilo), ki jih lahko glede na kemijsko reakcijo sinteze lepila razdelimo med:

- polimerizacijska,
- polikondenzacijska,
- poliadicijska.

2.2 REAKCIJE PRI UTRJEVANJU LEPIL

Lepilne lastnosti neke snovi so odvisne od fizikalnih in kemijskih sprememb snovi oziroma reakcij ter velikosti makromolekul in mehanskih ter kemijskih lastnosti makromolekularnih snovi. Za lepljenje uporabljamo predvsem lepila, ki so sintetizirana na različne načine. Poznamo različne reakcije, katerih namen je, da iz nizko molekulskih snovi nastanejo visoko molekulske snovi (sestavljene iz velikega števila (od nekaj sto do več milijonov) majhnih molekul, med katerimi potekajo kemijske reakcije) ali polimeri. Obvezen pogoj za te polireakcije je prisotnost najmanj dvo-funkcionalnih monomernih molekul. Za oblikovanje polimerov poznamo predvsem reakcije polimerizacije, polikondenzacije in poliadicije (Kalčič, 2006).

Lepila, ki reagirajo na tak način, pa so polimerizacijska lepila, polikondenzacijska lepila in poliadiacijska lepila.

Polimerizacija je reakcija med istovrstnimi ali raznovrstnimi nenasičenimi monomernimi molekulami z vsaj eno dvojno ali trojno vezjo. Ta reakcija poteka v treh stopnjah. V prvi stopnji se nenasičene vezi razcepijo in nastanejo vsaj dvovalentni monomerni radikali. Ti se v drugi stopnji vežejo med seboj in tvorijo makroradikale, ki se v tretji stopnji zaključijo z makromolekulami. Pri navedeni reakciji se ne izločajo druge (vzporedne) snovi, nastale makromolekule pa imajo enako elementno odstotno sestavo kot izhodiščni monomer. Proces polimerizacije nadzirajo s kontrolo temperature in dodajanjem katalizatorja (Šernek, 2004).

Polikondenzacija je reakcija med dvema ali med več različnimi monomeri, pri čemer nastanejo makromolekule. Monomer vsebuje najmanj dve funkcionalni skupini, ki lahko reagirata s funkcionalnima skupinama istega ali drugega monomera. Pri reakciji vedno izstopa neka enostavna snov, kot npr. voda, amonijak, formaldehid, žveplo idr.. Sestava polikondenzata (končnega produkta) se zato razlikuje od sestave izhodiščnega monomera, kar lahko predstavlja težavo. Proces polikondenzacije je reverzibilen, v začetni fazi endotermen, potreben pa je tudi katalizator. Reakcija, ki jo spremljajo z nadziranjem temperature poteka v grobem v treh fazah (Šernek, 2004):

Faza A: stanje, v katerem so produkti topni v vodi

Faza B: stanje, v katerem so produkti netopni, nabreknejo in se talijo

Faza C: stanje, v katerem so produkti netopni, ne nabreknejo in se ne talijo

Proces polikondenzacije je mogoče prekiniti v katerikoli fazi s spremembo temperature in vrednosti pH, za razliko od polimerizacije. Pri izdelavi lepil proces prekinejo v fazi A, vendar je taka snov kemijsko nestabilna in je uporabna le 2 do 3 mesece. Stabilnejše produkte dobijo, če jih pripravijo v obliki prahu (Šernek, 2004).

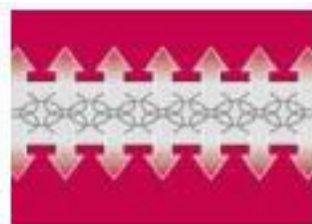
Poliadicija je kemijska reakcija spajanja molekul, ki vsebujejo nenasičene vezi z nasičenimi molekulami, ki imajo vsaj dve funkcionalni skupini. Pri tem preide vodikov atom iz funkcionalne skupine nasičene molekule na prekinjeno dvojno vez nenasičene molekule. Reakcijo poliadicije je mogoče zaustaviti v poljubni fazi, produkti pa so termoplastni. Pri poliadiciji ne nastaja voda, ki povzroča dodatne probleme pri lepljenju (Šernek, 2004).

2.3 TEORIJE LEPLJENJA

Teorije lepljenja proučujejo vzroke in posledice sil, ki omogočajo lepljenje dveh enakih ali različnih, poroznih ali neporoznih materialov. Vse teorije temeljijo na adhezijskem, kohezijskem ali kombiniranem delovanju sil (Šega, 2003).

2.3.1 Kohezija

S kohezijo označujemo medmolekularne privlačne sile, ki povezujejo molekule iste snovi. Imenujemo jo tudi mehanska trdnost materiala in je tudi primarna lastnost, na katero nimamo vpliva (Dremel in sod., 2007).



Slika 7: Kohezija je notranja moč zleпка (Dremel in sod., 2007)

2.3.2 Adhezija

Adhezija je površinski fenomen, ki se pojavi kot med-molekulska interakcija med različnimi snovmi. Definirana je kot stanje, v katerem sta dve površini povezani med seboj zaradi delovanja površinskih sil (Šernek, 2004).

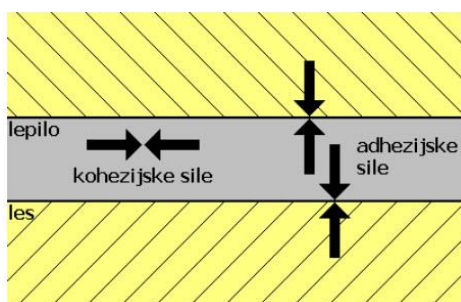


Slika 8: Adhezija je tudi vezava lepila s podlago (Dremel in sod., 2007)

Adhezija se nanaša na privlačnost med molekulami snovi, ki pri lepljenju lesa nastane na osnovi treh mehanizmov:

- mehanske povezave, ki je rezultat penetracije in sidranja lepila (po utrditvi) v lumne lesnih celic, v celične stene lesa, ter v razpoke v strukturi lesa
- fizikalne privlačnosti, ki je rezultat privlačnih sil na nivoju molekul. Teh sil je več vrst (npr. Van der Waalsove sile in vodikove vezi). Njihov nastanek in jakost sta odvisna od omočitve celičnih sten lesa z lepilom in njegove absorpcije v les.
- kemijske vezi (kovalentna) med molekulami lepila in lesa, ki lahko nastane med utrjevanjem lepila. Nastanek kovalentne vezi je lahko prisoten pri lepljenju lesa z lepili, ki zamrežijo. Čeprav pojav te vrste adhezije med lepilom in lesom ni pogost, je z vidika trdnosti in trpežnosti najbolj zaželen. Energija kemijske vezi je namreč deset in večkrat večja od energije fizikalne vezi (Šernek, 1999).

V zadnjem času je več teorij, ki pojasnjujejo silo adhezije pri lepljenju lesa. Adhezijo pri lepljenju lesa pojasnjujejo predvsem mehanska, difuzijska, adsorpcijska in kemijska teorija adhezije (Šernek, 1999).



Slika 9: Prikaz delovanja kohezijskih in adhezijskih sil (Leban in Jelovčan, 2007)

2.3.2.1 Mehanska teorija adhezije

Mehanska teorija adhezije temelji na tem, da kapilarne sile vsrkajo lepilo v pore in razpoke lepljenca, kjer po utrditvi izoblikuje neke vrste sidra, ki pomenijo močno medsebojno povezavo. To pa dosežemo z ustrezno viskoznostjo lepila, ki omogoča penetracijo, hkrati pa prepreči pust lepilni spoj. Ta teorija ne pojasnjuje lepljenje neporoznih materialov. Ravno tako ne pojasnjuje dejstva, da imajo lepila relativno nizke strižne in upogibne trdnosti (Resnik, 1989).

2.3.2.2 Difuzijska teorija

Difuzijska teorija adhezije, ki je bila predstavljena okrog leta 1960, temelji na izhodišču, da makromolekule lepila difundirajo v površino lepljenca in se z njo stopijo. Uspešno jo lahko uporabimo za razlago adhezije pri stiskanju vlaknenih plošč, kjer je edino lepilo lignin, ki se pod vplivom visoke temperature, tlaka in vlage stopi in difundira v vlakna ter jih poveže. V ostalih primerih lepljenja lesa pa ta teorija adhezijo le delno pojasnjuje (Šernek, 1999).

2.3.2.3 Molekularna - adsorpcijska teorija

Po tej teoriji je proces vezanja pogojen z delovanjem medmolekulskih sil, torej s privlačnostjo med molekulami lepila in lepljenca. To so sekundarne sile, ki delujejo na majhnih razdaljah.

Pogoj je dobra omakalnost lepila, ki omogoči prehod molekul lepila proti površini lepljenca, ki jih absorbira. Teorija ima pomanjkljivost, saj z njo ni mogoče pojasniti lepljenja nepolarnih materialov (Šernek, 1999).

2.3.2.4 Kemijska teorija

Kemijska ali kovalentna teorija adhezije pravi, da je visoka trdnost lepilne vezi rezultat kemijske oziroma kovalentne vezi med molekulami lepila in lepljenca. Ta način adhezije naj bi bil v določeni meri prisoten pri lepilih kot so urea-formaldehidna (UF), melamin-formaldehidna (MF) in fenol-formaldehidna (FF). Kovalentna vez naj bi nastala med hidroksilnimi skupinami (-OH) celuloze in metilolnimi skupinami (-CH₂OH) lepila (Šernek, 1999).

2.3.2.5 Električna teorija

Električna teorija pojasnjuje sile adhezije z elektrostatsko privlačnostjo, ki jo najdemo v kondenzatorjih. Z njo ni mogoče pojasniti adhezije med podobnimi polimeri in med nepolarnimi polimeri, ki ne prevajajo električnega toka. Pri lepljenju lesa dejansko ni prisotna oziroma je zanemarljiva (Šernek, 1999).

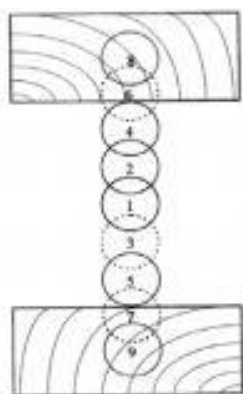
V splošnem torej lahko kakovostna lepilna vez pri lepljenju lesa temelji na treh povezavah: mehanski, fizikalni in kemijski. Če lepimo les z ustreznim lepilom in v ustreznih razmerah, je lepilni spoj tako trden, da pri čezmernem obremenjevanju lepljenca prej popusti les kot lepilo. Če poteka lom po lepilu, je lepljenje nezadovoljivo. Kadar pa lom poteka po lesu, lahko ugotovimo, da je bilo lepljenje kakovostno. V raziskovalne namene in za primerjanje lepil seveda uporabljamo zahtevnejše metode in različne preskuse, s katerimi običajno ugotovimo trdnostne lastnosti lepilnega spoja (Robnik, 2010).

2.4 ZGRADBA LEPILNEGA SPOJA

Lepilo je snov, s katero spajamo raznovrstne ali istovrstne materiale. S površinskimi medsebojnimi privlačnimi silami in notranjimi medsebojnimi privlačnimi silami v isti snovi vežejo lepila materiale med seboj tako, da se njihova sestava bistveno ne spremeni in se tvori lepilni spoj (Resnik, 1989).

Zgradbo lepilnega spoja si tako lahko predstavljamo kot verigo (Slika 10), sestavljeno iz devetih členov (Marra, 1992):

- ČLEN 1: nevtralna sredina oz. nevtralni sloj - predstavlja lastnosti lepila oz. lepilnega filma (kohezijske sile).
- ČLENA 2 in 3: mejni sloj lepilnega filma; ker sta tako blizu lesa, le-ta lahko vpliva na to, kako bodo molekule lepila reagirale med sabo in posledično na oblikovanje kohezijskih sil v utrjenem lepilu.
- ČLENA 4 in 5: točka dotika lepila in lepljenca - predstavljena je osnovna privlačnost med različnimi molekulami (adhezijske sile). Vzpostavljena je privlačnost med molekulami lesa in lepila in lahko temelji na mehanski povezavi in na fizikalni ali kemijski vezi.
- ČLENA 6 in 7: podpovršinski sloj lepljenca - to je sloj tik pod površino lesa, ki je bil mehansko poškodovan v procesu priprave lepilne površine; lepilo mora biti sposobno penetrirati skozi ta vlakna in jih učvrstiti, drugače je trdnost lepilnega spoja odvisna od trdnosti poškodovanega sloja.
- ČLENA 8 in 9: skrajna člena v verigi - predstavljata lastnosti lepljenca; gostota, poroznost, permeabilnost, vlažnost, itd.



Slika 10: Zgradba lepilnega spoja (Marra, 1992)

2.5 TRDNOST LEPILNEGA SPOJA

Trdnost lepilnega spoja je ena izmed pomembnejših lastnosti lepila, saj je dober spoj le tisti, pri katerem se pri obremenitvi poruši lepljenec, ne sme pa popustiti lepilni spoj.

Trdnost lepilnega spoja je odvisna od kohezije utrjenega lepila, kohezije lepljencev in od adhezije, ki nastane v procesu lepljenja med lepilom in lepljencem (Šernek, 2004).

Trdnost lepilnega spoja je enaka trdnosti najšibkejšega člena, zato je vsak od devetih členov pomemben pri oblikovanju lepilne vezi. Ker so členi 2, 3, 6 in 7 najmanj raziskani, predstavljajo kritična mesta v lepilnem spoju (Marra, 1992).

2.6 PROCES OBLIKOVANJA LEPILNEGA SPOJA

Lepila, ki so namenjena lepljenju lesa, so ponavadi v tekoči obliki. Tako lepilo prodre v les, se tam zasidra, utrdi in poveže lepljenca skupaj (Leban in Jelovčan, 2007).

Na proces oblikovanja lepilnega spoja vplivajo številni dejavniki: vrsta lepila in dodatkov, tip kemične reakcije, hitrost oddajanja disperzijskega sredstva, vlažnost lepljenca, agresivnost dodanega utrjevalca, debelina nanosa, temperatura lepljenja, način utrjevanja lepila idr.

Oblikovanje lepilnega spoja je zelo kompleksen postopek, ki ga sestavlja več medsebojno dopolnjujočih se faz (Ščernjavič, 2008):

- nanos in tok lepila po lepilni ploskvi,
- prenos lepila na nasprotno lepilno ploskev,
- penetracija lepila v pore in vmesne prostore lesne površine,
- omočitev površine lesnih celic
- utrjevanje lepila.

Če hočemo material zlepit, moramo na površino najprej nanesti lepilo. Takoj po nanosu lepila na površino se začne omočitev in penetracija lepila v les. Nato moramo lepljenca med sabo približati. Ko se lepljenca približata se začne tok in prenos lepila na nasprotno površino. S tem, ko tlak stiskanja narašča, se povečuje penetracija lepila v les in omočitev površine celičnih sten. Omočitev celičnih sten poteka sočasno s penetracijo lepila (Ščernjavič, 2008).

2.6.1 Nanos in tok lepila po lepilni površini

Lepilo lahko nanašamo ročno (s čopiči, strgali, glavniki in ročnimi valji), ali pa strojno z brizganjem, polivanjem, z valjčnim nanašanjem in z ekstrudiranjem. Brizganje in polivanje prideta v poštev največkrat v proizvodnji vezanih plošč, pri oblepljanju iverja in pri brizganju neoprenskih lepil pri izdelavi oblazinjenega pohištva. Brizganje uporabljamo predvsem pri lepljenju nepravilnih predmetov oblik. Valjčno nanašanje je ekonomično, enostavno, primerno za ravne površine (lahko tudi obojestransko nanašanje), z njim dosežemo enakomerne debeline nanosa. Ekstrudiranje je avtomatiziran proces, ki se uporablja predvsem za lepljenje konstrukcijskega lesa. Zanj so značilne zelo majhne izgube in možen daljši vmesni čas (Ščernjavič, 2008).

Nanosi lepila morejo biti enakomerni po vsej lepilni površini. Količina nanosa mora biti ustrezna in je odvisna od vrste lepila (viskoznosti, kemijskega izvora in fizikalnega stanja - film, prah ali tekočina), lepljenca (debelina, velikost, oblika, površina, izvor - les, umetna masa, kovina ali steklo) in od posebnih zahtev (hitrost nanašanja, ekonomičnost nanašanja, oblika nanesenega lepila, ekološki in varnostni vidik) (Ščernjavič, 2008).

2.6.2 Prenos lepila na nasprotno lepilno površino

Pri prenosu lepila pazimo, da vmesni čas ni predolg, da se lepilo ne osuši in da se ne naredi tanek film (kožica), ki prepreči penetracijo ali omočitev v nasprotno lepilno površino (Ščernjavič, 2008).

2.6.3 Penetracija lepila

Poleg omočitve je pomembna faza pri oblikovanju lepilnega spoja tudi penetracija lepila v notranjost lepljenca, kjer gre za mehansko sidranje lepila v lumne, celične stene in razpoke.

Tako se molekule lepila dovolj približajo molekulam lesa. Če bi lahko lepljenca lesa zblížali na razdaljo 1 nm, kjer delujejo molekulske sile, ne bi za spojitev potrebovali nobenega lepila. Vendar vemo, da zaradi anatomskih značilnosti lesa in mehanske obdelave tega ni mogoče storiti (Robnik, 2010).

Pri penetraciji lepila gre za mehansko sidranje lepila v lumne, celične stene in razpoke. Lepilo prodira skozi lumne in piknje. Lepilo lahko penetrira le, če je tekoče in če je lesno tkivo prevodno. Permeabilnost lesa je veliko večja v vzdolžni smeri kot v prečni smeri. Zaradi tega je potrebno penetracijo lepila pospešiti z uporabo tlaka, izboljšati pa jo je mogoče tudi z modifikacijo lesne površine in spreminjanjem tekočinskih lastnosti lepila, kot sta viskoznost lepila in molekulska masa (Ščernjavič, 2008).

Za največjo trdnost lepilnega spoja je pomembna optimalna globina penetracije. Preplitva penetracija ne omogoča zadostnega sidranja lepila v pore lesa, vemo pa, da mehanska adhezija prispeva kar precejšen delež k celotni trdnosti lepilnega spoja. Površina z lepilom omočenih celičnih sten je pri plitvi penetraciji majhna. To pomeni manjšo difuzijo molekul lepila v celične stene in skromnejšo tvorbo vezi med molekulami lepila in hidroksilnimi skupinami celuloze lesa. Pregloboka penetracija pomeni pust lepilni spoj. Lepilo namreč prodre tudi do mest, ki ne prispevajo k trdnosti spoja. V takem primeru je lepilni film prekinjen. V ekstremnih primerih lahko pride do preboja lepila skozi les. Pri prekomerni

penetraciji lepilo izgublja na konsistenci, kar pomeni, da je preveč razvejano po lesni strukturi, da je v nekem smislu redko in ga je premalo na območju lepilnega spoja, ki je ključnega pomena za trdnost (Ščernjavič, 2008).

S stališča kvalitetnega lepljenja je za optimalno globino penetracije značilno:

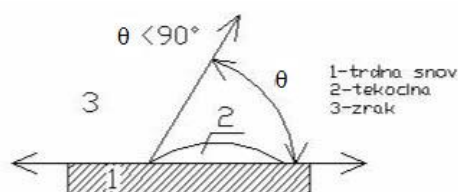
- da lepilo prepoji in učvrsti površino lesa
- zadostno sidranje lepila v pore in razpoke lesa
- zadostno difundiranje lepila v površine celičnih sten
- konsistenca (povezna porazdelitev lepila)
- da ni preboja lepila

2.6.4 Omočitev površine lesnih celic

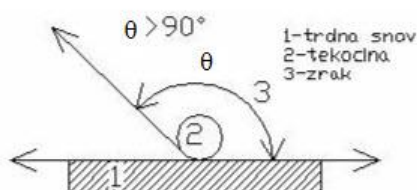
Preden lepilo utrdi mora dobro omočiti lesno površino, penetrirati v pore in razpoke lesa ter se usidrati v njih.

Ščernjavič (2008) navaja, da je omočitev površine odvisna od površinske napetosti in viskoznosti lepila. Resnik (1989) je mnenja, da je z omočitvijo površine, ki je pogoj za kvalitetno lepljenje, ustvarjen neposredni stik med lepilom in lepljencem. Omakalnost tekočine je povezana s površinsko napetostjo, ki je rezultat delovanja molekulskih sil v tekočini.

Omočitev ocenjujemo z merjenjem kontaktnega kota (θ), ki nastane na stiku med kapljico tekočine in trdno površino. Omočitev je slaba, kadar je kontaktni kot velik in obratno. Kadar je kontaktni kot enak 0° govorimo o popolni omočitvi površine. Dobra omočitev je pogoj za nastanek močnih adhezijskih sil pri lepljenju lesa (Ščernjavič 2008).



Slika 11: Oblika tekočinske kapljice, ki omoči površino (Kalčič, 2006)



Slika 12: Oblika tekočinske kapljice, ki ne omoči površine (Kalčič, 2006)

Na Slika 11 in Slika 12 je prikazan kontaktni kot θ . Če je kot θ manjši od 90° (Slika 11) to pomeni, da se je lepilo dobro razlilo po površini, kar je osnovni pogoj za kvaliteten lepilni spoj. Pri kontaktnem kotu, ki pa je večji od 90° (Slika 12), pa lahko v fazi lepljenja, ko pride do prenosa lepila, nastanejo zračni mehurčki, ki lahko v fazi stiskanja povzročijo, da na mestih kjer je ujet zrak, lepilni spoj ni dober. Kontaktni koti se razlikujejo med sabo predvsem zaradi različne površinske napetosti, viskoznosti lepila in fizikalno-kemijske narave površine, ki jo lepimo. Omakalnost neke tekočine je tem boljša, čim manjši je kontaktni kot θ (Kalčič, 2006).

Z vidika omočitve in adhezije je za kvalitetno lepljenje lesa potrebno, da:

- je lepilo v tekočem stanju,
- ima lepilo čim manjšo površinsko napetost,
- lepilo čim bolj omoči površino - nizek kontaktni kot,
- lepilo zadostno penetrira v les.

2.6.5 Utrjevanje lepila

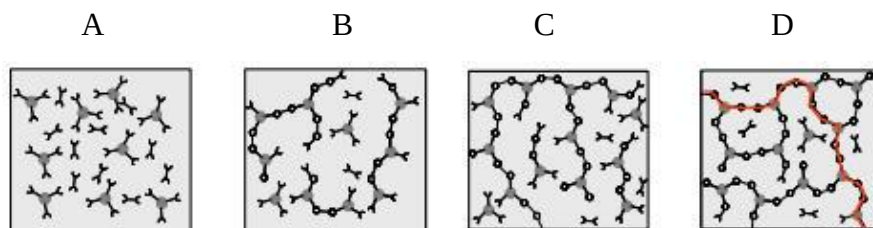
Utrjevanja lepila je zadnja faza v procesu oblikovanja lepilnega spoja in temelji na številnih fizikalnih in kemijskih osnovah, pri čemer je še veliko nejasnosti. Gre predvsem za:

- delovanje sil med delci lepila in lesa,
- delovanje sil med delci lepila,
- delovanje na mejnih površinah,
- vrednost pH lepila,
- koloidne raztopine in druge pojave.

Splošne značilnosti utrjevanja lepil so v glavnem (Ščernjavič, 2008):

- lepilo se med utrjevanjem spremeni prek gel stanja v trdno stanje,
- pogoji za prehod v trdno stanje so reagenti, temperatura, tlak in čas,
- postopek utrjevanja lahko poteka zaradi oddaje disperzijskega sredstva, ohlajevanja, koagulacije ali kemijske reakcije in ob kombiniranem delovanju dveh ali več omenjenih oblik,
- postopek utrjevanja lepil poteka v več stopnjah (nanos in tok lepila po lepilni površini, prenos lepila na nasprotno lepilno površino, penetracija lepila, omočitev površine lesnih celic, utrditev lepila).

Kratke verige polimerov se združujejo v daljše, kjer se v neki točki prostorsko povežejo (točka želiranja), v končni fazi pa dobimo trden prostorsko zamrežen polimer (Slika 13). To povezovanje pa neugodno vpliva na lepilni spoj, ker prihaja do krčenja spoja. Posledica tega so napetosti v lepilnem spoju (Franck, 2004).



Slika 13: Povezovanje polimernih verig med utrjevanjem (Franck, 2004)

A: nezreagiran monomer,

B: nastanek kratkih razvejanih molekul,

C: točka želiranja,

D: utrjen, prostorsko zamrežen polimer z nekaj nezreagiranimi skupinami.

2.6.6 Procesi utrjevanja lepil

Proces utrjevanja lepila je zelo kompleksen postopek, ki poteka v več fazah in steče, ko na lepilno površino (les) naneseemo tanko in enakomerno plast tekočega lepila. V lepilnem spoju se izoblikujejo dovolj velike adhezijske in kohezijske sile in trdnost spoja narašča do maksimuma, ki je odvisen od vrste uporabljenega lepila (Čermak, 2006).

Pri procesu utrjevanja se srečujemo z različnimi mehanizmi: oddaja disperzijskega sredstva, oddaja topila in toplote, kemijske reakcije. Med procesom utrjevanja se lahko molekule spremenijo (razvejane, zamrežene) ali pa ne (linearne). Poznamo različne načine utrjevanja: fizikalno, kemijsko in kombinirano utrjevanje (Ščernjavič, 2008).

2.6.6.1 Fizikalno utrjevanje

Fizikalno utrjevanje lepil se odraža kot (Ščernjavič, 2008):

- oddajanje disperzijskega sredstva, topila (največkrat je v lepilih za les topilo voda)
- ohlajanje pod temperaturo steklastega prehoda T_g

Fizikalni proces utrjevanja lepil je reverzibilen. Lepila, ki utrjujejo na tak način, so neodporna proti povišani temperaturi, vlagi in vodi. Na tak način utrjujejo polivinilacetatna (PVAc) in talilna lepila (Ščernjavič, 2008).

Polivinilacetatna lepila utrjujejo na principu oddajanja disperzijskega sredstva (vode), ki v procesu utrjevanja izpari in difundira v lesno strukturo in okolico. Molekule se med utrjevanjem kemijsko ne spremenijo (Ščernjavič, 2008).

Talilna lepila, ki jih nabavimo v trdni obliki, pred nanašanjem segrejemo in tako prehajajo v tekočo obliko pod vplivom toplote. Ko pridejo v stik z lesom, se zopet ohladijo (T_g) in utrdijo (kratek odprti in zaprti čas lepljenja). Tudi pri talilnih lepilih ne pride do sprememb v strukturi molekul (Ščernjavič, 2008).

2.6.6.2 Kemijsko utrjevanje

Pri kemijskem načinu utrjevanja se dogajajo spremembe na nivoju molekul (razvejanost, zamreženost). Utrjevanje poteka s pomočjo kemijske reakcije, ki je največkrat nepovratnega značaja in je lahko (Ščernjavič, 2008):

- polimerizacija
- polikondezacija
- poliadicija

2.6.6.3 Kombinirano utrjevanje

Pri kombiniranem utrjevanju gre za istočasno kemijsko in fizikalno utrjevanje, ki je najbolj značilno za polikondenzacijska lepila, kamor spada tudi FF lepilo. Tovrstna lepila prehajajo v gel in trdno stanje zaradi oddajanja disperzijskega sredstva (fizikalni proces) in nadaljevanja, pri izdelavi lepila prekinjene reakcije polikondenzacije (kemijski proces) (Čermak, 2006).

Fizikalni in kemijski proces morata potekati vzporedno (kemična reakcija lahko poteka le v tekočem mediju), sicer dobimo spoje, ki niso dovolj trdni, v vodi nabrekajo in so

termoplastični. Usklajenost obeh procesov zagotavljamo z uporabo ustreznih utrjevalcev in različnih dodatkov ter ob upoštevanju režima lepljenja (temperatura, tlak, čas) (Čermak, 2006).

V tehnologiji lepljenja pogoste težave povzroča odstranjevanje disperzijskega sredstva in vode, ki nastane s polikondenzacijo. Zaradi difuzije vode se poveča vlaga lesa (pri furnirjih celo do točke nasičenosti vlaken), ki zato nabrekne. Izhlapevanje vode s površine lesa (evaporacija) je odvisno od klime zraka. Višja temperatura in nižja relativna vlaga pospešujeta evaporacijo, les se suši in krči. Kakovostno lahko lepimo le lepljence, ki imajo ustrezno vlago, upoštevati pa moramo tudi vrsto lesa (različna poroznost), klimo delovnega okolja in druge pogoje lepljenja (Čermak, 2006).

2.7 LASTNOSTI FENOL-FORMALDEHIDNIH (FF) LEPIL

Lepila na osnovi fenolov so ena izmed najboljših lepil za les za konstrukcijsko uporabo. Iz te skupine lepil najpogosteje uporabljamo FF in resorcinol-formaldehidna (RF) lepila. Zanje so značilni trdni in trpežni lepilni spoji, ki so odporni proti povišani vlažnosti in vodi. Utrjena fenolna lepila so toplotno zelo stabilna. Zaradi teh lastnosti jih uporabljamo povsod, kjer je lepljeni lesni izdelek izpostavljen vremenskim vplivom in visokim obremenitvam. Širšo uporabo teh lepil delno omejuje temna barva utrjenega lepilnega spoja (Šernek, 2004).

Fenolna lepila spadajo po standardu SIST EN 301 (2006) v konstrukcijsko uporabo in so produkti polikondenzacije med smolami, ki so derivati fenola, krezola, ksilanola, resorcinola in aldehydov (formaldehid, furfuralaldehid) (Šernek, 2004).

FF lepila uvrščamo med sintetična (polikondenzacijska) lepila, glede na lastnosti utrjenega filma in njegovo obnašanje pri povišani temperaturi pa med duromerna lepila (duroplasti).

Polikondenzacijska lepila imajo v lesarstvu veliko večji pomen od skupine termoplastičnih disperzijskih lepil, ker jih lahko uporabimo povsod tam, kjer je lepilni spoj izpostavljen večjim obremenitvam ali povišani temperaturi. Imajo duroplastične lastnosti, nekatera pa so odporna celo proti kuhanju v vodi in tropski klimi (Čermak, 2006).

FF lepila so sprva (leta 1930) uporabljali za lepljenje ivernih in vezanih plošč in od takrat naprej so postala ena izmed najpomembnejših duroplastnih lepil v lesni industriji, predvsem za zunanjo uporabo (Zheng, 2002).

FF lepila so na voljo v tekoči, prašnati in trdni obliki (filmi). Po Resniku (1989) se v obliki raztopin, glede na namen uporabe in različno gostoto uporabljajo za:

- montažna lepljenja kot visokomolekularne v vodi topne smole z 80 % suhe snovi; vežejo pri sobni temperaturi, za razredčenje pa se uporabljajo organska topila,
- slojnata lepljenja; imajo 50 do 75 % suhe snovi; utrjevanje poteka pri 135 do 160 °C,
- vlaknene in iverne plošče; uporabljajo nizkomolekularne smole gostote do 50 % suhe snovi, ki vežejo pri 180 do 200 %.

vrsta lepila /nanos	opis	prednosti	slabosti	uporaba
fenolformaldehidno FF 160 – 200 g/m ²	- polikondenzacijsko - fizikalno-kemijsko utrjevanje - vroče lepljenje brez utrjevalca - na voljo v prašnati ali tekoči obliki ter v obliki lepilnih filmov	+ široko področje uporabe + elastični lepilni spoji + primerno za konstrukcijska lepljenja + odporno proti hladni in vroči vodi, večini kislin, organskih topil + odporno proti glivam in bakterijam	- spoj temno rjave barve - preboj lepila je težko odstraniti - kratek čas skladiščenja	- lepljenje vlažnega lesa (u = 25 %) - lepljenje stavbnega pohištva - za proizvodnjo vodoodpornih ivernih in furnirnih plošč - v proizvodnji plovil, vozil, športne opreme in posod tam, kjer barva ni moteča

Slika 14: Osnovne lastnosti FF lepil (Leban in Jelovčan, 2007)

Osnovne surovine za proizvodnjo FF lepil so: fenol ali njegovi derivati in formaldehid.

Fenol in formaldehid sta najpomembnejši komponenti pri proizvodnji komercialnih fenolnih smol (Fenolit, 2016).

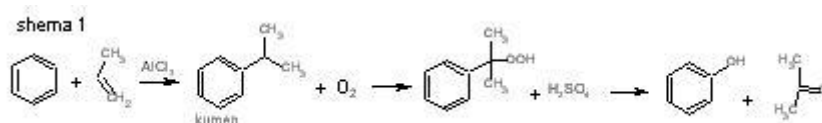
2.7.1 Fenol

Fenol (staro ime je karbolna kislina) je brezbarvna kristalinična snov s sladkastim vonjem. Kemijska formula fenola je C₆H₅OH (Slika 15). Gre za spojino, ki ima na benzenov obroč vezano hidroksilno (-OH) skupino in torej spada med aromatske spojine. Fenol je izhodna spojina za mnoga sredstva, uporabna v vsakdanjem življenju: FF smole, dezinfekcijska sredstva, herbicide, sredstva za zaščito lesa idr. (Tehovnik, 2010).



Slika 15: Formula fenolne spojine (Tehovnik, 2010)

Večino fenola industrijsko pridobivajo po t.i. "kumenskem" postopku iz benzena (Slika 16)



Slika 16: Pridobivanje fenola (Slovenski kemijski portal, 2016)

2.7.2 Formaldehid

Formaldehid (CH_2O) je brezbarvni, reaktivni plin ostrega vonja z molekulsko maso 30 g/mol. Z vodo se meša v vseh razmerjih. Vodna raztopina formaldehida se imenuje formalin in ima kisli pH. Formaldehid štejemo med reaktivne organske snovi (z močno polarnostjo vezi $\text{C} = \text{O}$), prav po svoji reaktivnosti pa se razlikuje od drugih aldehydov in ketonov (Šernek, 2004).

Formaldehid je dostopen v različnih oblikah, kot paraformaldehid v obliki belih lusk, kot vodne raztopine formaldehida različnih koncentracij (37 %, 40 % in 50 %) in stabilizirane na različne načine ali pa kot plin (Bučar in sod., 2001).

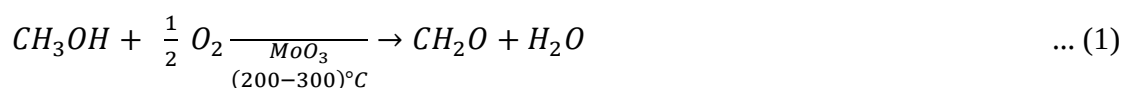
Formaldehid je v številnih naravnih in umetnih materialih. Uporabljamo ga tudi za dezinfekcijo, konzervacijo in v medicini. Formaldehid je zdravju škodljiva spojina, saj draži oči, dihala in tudi kožo. Pri kondenzacijskih lepilih (UF, MF, MUF in FF) je formaldehid pomembna spojina, ki sodeluje pri reakciji utrjevanja lepila (Medved, 2008).

Pri nizkih koncentracijah se je treba izogibati daljšemu stiku s kožo, sicer se pojavi ekcem. Pri zaužitju nastopijo hude notranje poškodbe. Povzroča kašljanje, močno solzenje in močno draženje sluznice. Hlapi so nekoliko težji od zraka (Preglednica 1) (Jamšek in Šarc, 2007).

Preglednica 1: Splošne značilnosti formaldehida (Jamšek in Šarc, 2007)

FORMALDEHID (HCHO)		
Podatek	Plin	Vodna raztopina
Vrelišče [°C]	-19	97
Tališče [°C]	-117	-15
Relativna gostota hlapov (zrak=1)	1,03	2,03
Specifična teža (voda = 1) pri 5 bar	0,92	1,11 do 1,13
Sposobnost mešanja z vodo	V vseh razmerjih	Je popolna

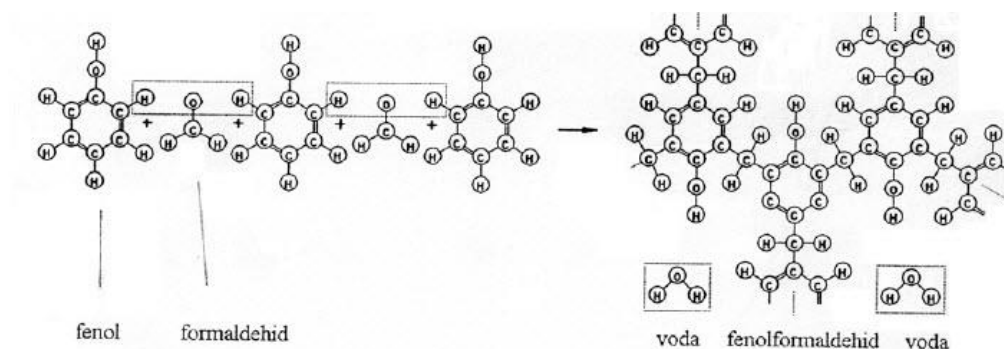
Pridobivajo ga s procesom oksidacije metanola ob prisotnosti katalizatorja (najpogosteje se uporablja Ag, z enačbo (1) je prikazan proces oksidacije s pomočjo katalizatorja MoO₃ (Allison in Goddard, 1985)).



Enačba (1): Pridobivanje formaldehida (Allison in Goddard, 1985)

2.7.3 Utrjevanje FF lepil

Proces utrjevanja FF lepila je fizikalno-kemijski. Pri fizikalnem načinu utrjevanja izhaja topilo (voda), ki izpareva in difundira v lesno strukturo, pri kemijskem pa se kratke verige monomerov pod vplivom povišane temperature ali dodatka katalizatorja (največkrat uporabljajo NaOH) povezujejo v prostorsko zamrežen polimer (Slika 17).



Slika 17: Shema polikondenzacije fenola in formaldehida (Čermak, 2006)

FF lepilo nastaja z reakcijo polikondenzacije, ki poteka v treh fazah (Šernek, 2004):

- resol stanje: produkt nabreka in je topen ter termoplasten,
- rezitol stanje: produkt nabreka in je termoplasten,
- rezit stanje: produkt ne nabreka več, se ne topi, je termoplasten in ima tridimenzionalno obliko (zamreženje).

Tekoče lepilo vsebuje smole v resol stanju, ki (čeprav zelo počasi) polikondenzirajo tudi pri normalnih pogojih, zato je čas skladiščenja lepil omejen. Vsa polikondenzacijska lepila so termoaktivna, kar pomeni, da se smola pod vplivom povišane temperature hitro utrdi, t.j. prehaja v rezitol in rezit stanje. Termoaktivnost lepil izkoriščamo pri toplem in vročem lepljenju, ko s povišanjem temperature zelo skrajšamo čas lepljenja (Čermak, 2006).

V začetku polikondenzacijska reakcija poteka zelo počasi, zato jo vzpodbujamo tako, da zmes segrevamo. Poleg temperature vpliva na potek reakcije še vrednost pH. Polikondenzacija fenola s formaldehidom lahko poteka v kislem ali alkalnem mediju (Čermak, 2006).

Fenol in formaldehid polikondenzirata na dva načina (tipa):

- novolak,
- resol.

Resoli so narejeni iz FF mešanice, v kateri je aldehid v molskem presežku. Fenol in formaldehid reagirata do določene stopnje kondenzacije, pri kateri je FF smola še zmeraj tekoča in/ali topna. Za polikondenzacijsko reakcijo se uporablja bazičen katalizator. Zamreževanje resolov dosegamo s segrevanjem in/ali dodatkom katalizatorja (Fenolit, 2016).

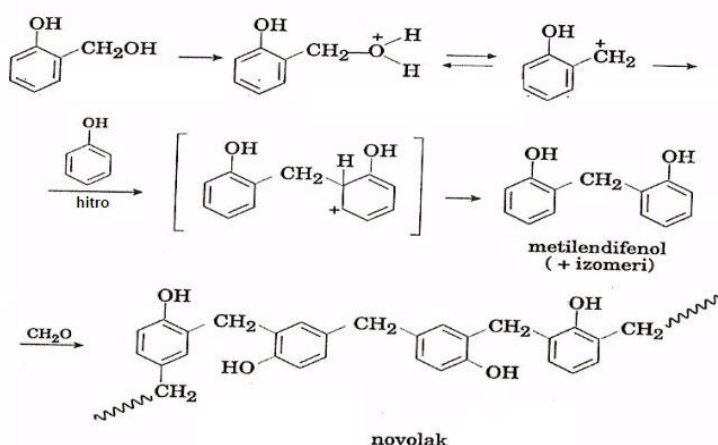
FF smole tipa resol nastanejo v alkalnem mediju ($\text{pH} = 7 - 11$) s prebitkom formaldehida (prosti formaldehid). Ta formaldehid je ujet v obliki plina v utrjenem lepilnem filmu. Formaldehid je ujet tudi v lesnih celicah, iz katerih počasi izhaja v okolico. Potek reakcij je odvisen od molskega razmerja reaktantov, od vrste in množine katalizatorjev in temperature (Medved, 2008).

Novolaki se v glavnem pripravljajo z rahlim molarnim prebitkom fenola. Molekulska teža polimera je določena z molskim razmerjem monomerov, kjer se formaldehid med reakcijo polikondenzacije v celoti porabi. Zamreževanje novolakov (ki so praktično brez funkcionalnih skupin) se lahko izvaja z dodatkom formaldehida in/ali formaldehidnih donorov, kot je heksametilentetramin (HEXA) (Fenolit, 2016).

FF smole tipa novolak nastanejo v kislem mediju ($\text{pH} = 1 - 4$), njihovo molsko razmerje med fenolom/formaldehidom je $1/(0,7-0,85)$ (Musil, 2013).

Reakcije formaldehida s fenolom lahko vodimo bodisi do toplotno reaktivnih resolov ali do stabilnih novolakov, odvisno od vrste katalizatorja in molskega razmerja formaldehida in fenola (Zheng, 2002).

Utrjevanje FF lepil torej pomeni prehod iz stanja resol v stanje rezit, poteka pa s povezovanjem molekul v makromolekule preko metilenskih in eterskih vezi, v tridimenzionalno, zamreženo strukturo (Slika 18).



Slika 18: Zamrežena struktura FF (iz novolaka) (Musil, 2013)

Gačnikar (2013) je mnenja, da ko se pri termoreaktivni snovi pod vplivom visoke temperature sproži kemična reakcija, pri kateri snov polimerizira, se makromolekule, ki so med seboj mrežasto prepletene, čvrsto združijo na zelo kratkih razdaljah v toge, trde členkaste spoje, tako da je celotno telo ena sama velika, prostorsko zamrežena makromolekula z amorfno strukturo. To duroplastom omogoča veliko trdnost in obstojnost oblike (od tod tudi ime duros = trd). Kljub temu pa so duroplasti na številnih področjih nezamenljivi, saj jih odlikuje predvsem velika temperaturna obstojnost in trdnost utrjenih lepilnih spojev.

Kalčič (2006) navaja, da so lepilni spoji s FF lepilom odporni proti hladni in vroči vodi, proti večini kislin, olj, masti in organskih topil, proti glivicam in bakterijam. Pri temperaturi nad 180°C fenolno lepilo veže brez utrjevalca. Pri temperaturi pod 20°C obstaja nevarnost nekvalitetnih spojev. Razpadanje lepilnega spoja se začne nad 220°C. Kljub temu, da so spoji trdnjši od lesa, uporabo FF lepil omejuje njihova strupenost in neprijeten vonj. FF lepilo je manj občutljivo za debelino spoja, je bolj elastično in povzroča manjšo obrabo rezil. Običajno ga nanašamo z valji ali brizganjem, pogosto ločeno smolo in utrjevalec. Pri montažnem lepljenju zadostuje tlak 2 bara, pri vezanih ploščah 12 do 15 barov in pri oblikovanih ploščah 20 do 25 barov. Nanosi so od 100 g/m do 150 g/m, vlaga lesa pa 6 % do 14 %.

Utrjevanje lepila pri lepljenju lesa poteka pri povišani temperaturi (do 200 °C) z dodatkom alkalnega utrjevalca ali brez njega. FF lepila spadajo med duromerna lepila, ki v končni fazi utrjevanja lepila zamrežijo in zato imajo utrjeni lepilni spoji visoko trdnost in trajnost, odlično odpornost proti vlagi in vodi (hladni in vroči), toploti, mikroorganizmom, glivam in žuželkam, kemikalijam (kislina, lugom, organskim topilom, oljem, mastem) in vremenskim vplivom. Razpadanje lepilnega spoja se prične nad 220°C. V primerjavi z UF lepili so FF lepila manj občutljiva na debelino sloja lepila, lepilo je bolj elastično in povzroča manjšo obrabo rezil (Kalčič, 2006).

2.8 OSNOVE REOLOGIJE

Reološke lastnosti se nanašajo na različne spremembe, ki v spoju nastanejo zaradi dolgotrajne izpostavljenosti obremenitvam in klimatskim razmeram, in so odvisne od časa (staranje) (Čermak, 2006).

2.8.1 Definicija reologije

Reologija je veda o deformaciji in toku snovi. To definicijo je leta 1929 podal E. C. Bingham in je ostala veljavna do današnjih dni.

Kasneje številni avtorji navajajo različne definicije reologije:

- Reologija je podana kot proučevanje obnašanja snovi pod vplivom strižne sile v območju delovanja Newtonovega in Hookovega zakona, pri čemer gre lahko za tekoče, poltrdne ali trdne snovi (Zupančič Valant, 2007).
- Reologija je interdisciplinarna veda, ki služi različnim področjem znanosti: termodinamiki, koloidni kemiji, fiziki, kemiji, dinamiki fluidov, procesni tehniki, živilski tehnologiji itd. (Žumer, 1999).
- Reologija je veda o deformaciji, preoblikovanju in toku kapljev in pod vplivom napetosti mehanskih sil na enoto površine (Barnes in sod., 1989).
- Reologija je veda o pretočnih lastnostih snovi in snovnih sistemov. Ne obsega samo

zakovitosti pretoka kapljev, pač pa tudi takšnih sistemov, katerih viskoznost je odvisna od njihove notranje strukture (Vaje iz fizikalne farmacije, 2006).

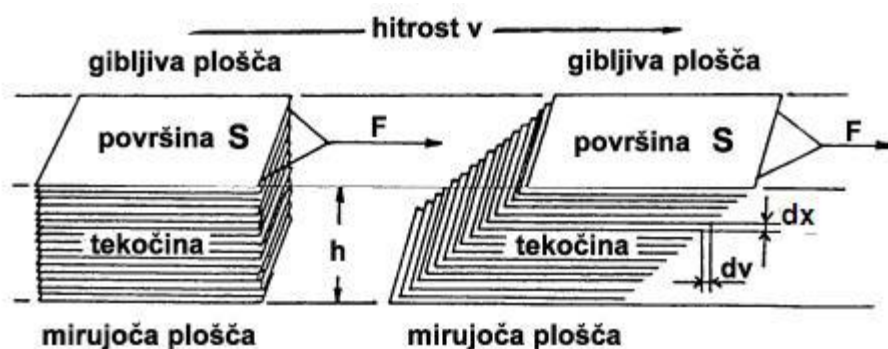
- Izraz reologija izhaja iz grškega jezika in je sestavljen iz dveh besed: »rheos«, ki pomeni »reko, teči, tok« in »logos«, ki pomeni »veda« (Mezger, 2006).

2.8.2 Osnovni pojmi pri reologiji

Pri spremljanju reoloških lastnosti je potrebno poznati nekaj osnovnih pojmov:

- strižni tok - je pojav, ko se majhni delčki snovi premikajo drug mimo drugega (Kariž in Šernek, 2009). Lahko si ga predstavljamo kot tekočino med dvema vzporednima ploščama s površino S in medsebojno razdaljo h . Za premikanje zgornje plošče je potrebna sila F , ki ji pravimo strižna ali viskozna sila (Slika 19). Spodnja plošča prek vmesnih tekočinskih plasti zavira gibanje zgornje plošče. Plast ob spodnji plošči miruje, plast ob zgornji pa se premika z isto stalno hitrostjo v kot sama plošča, medtem ko se vmesne plasti premikajo s hitrostjo, ki je premosorazmerna njihovi razdalji od spodnje plošče (Zupančič, 2013).

Razlika hitrosti med gibanjem teh dveh sosednjih plasti je dv . Nastane plastni laminarni tok (v določenih primerih pa zaradi visokih strižnih sil pride do tvorbe vrtincev in turbulentnega strujanja tekočine) (Kariž in Šernek, 2009).



Slika 19: Osnovni reološki model z osnovnimi reološkimi parametri (Drobnič, 2013)

To lahko ponazorimo z enačbo:

$$F = \eta \cdot S \cdot \left(\frac{v}{x}\right) \quad \dots (2)$$

η ... viskoznost tekočine $\left[\frac{Ns}{m^2} = \frac{kg}{ms} = Pa \cdot s\right]$

Enačbo (2) lahko zapišemo tudi:

$$\frac{F}{S} = \eta \cdot \left(\frac{v}{x}\right) \quad \dots (3)$$

$\frac{F}{S}$... strižna napetost, ki jo označimo tudi τ

$\frac{v}{x}$... strižna hitrost oziroma gradient hitrosti, označimo tudi $\dot{\gamma}$.

Iz enačbe (3) vidimo, da je strižna napetost premo sorazmerna strižni hitrosti.

- strižna hitrost ($\dot{\gamma}$), shear rate - je sprememba hitrosti v smeri y, pravokotno na smer dx. Opredeljena je kot kvocient med dv in razmikom med sosednjima tekočinskima plastema. Pri poltrdnih in trdnih sistemih predstavlja tudi spremembo deformacije s časom (enačba 4) (Drobnič, 2013). Tekočina ob meji s trdno plastjo prevzame hitrost plošče (miruje), medtem ko se hitrost vsake naslednje plasti pri pogojih enostavnega striga linearno povečuje glede na predhodno (Kariž in Šernek, 2009).

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} = \frac{dy}{dt} \quad \left[s^{-1} = \frac{m}{m \cdot s}\right] \quad \dots (4)$$

- strižna napetost (τ), shear stress - je opredeljena kot kvocient med strižno silo F, ki je vzporedna s ploskvijo in površino S (enačba 5) (Drobnič, 2013)

$$\tau = \frac{F}{S} \quad \left[\frac{N}{mm^2} = MPa\right] \quad \dots (5)$$

- strižna deformacija (amplituda) (γ), shear strain - opisuje premik plasti (dy) zaradi delovanja strižne sile, definiramo pa jo lahko tudi kot tangens kota deformacije telesa (enačba 6)

$$\gamma = \frac{dy}{dx} = \tan \varphi \cong \varphi \quad [] \quad \dots (6)$$

O prožni, oziroma elastični deformaciji govorimo, kadar se gradniki snovi po prenehanju delovanja sile vrnejo v prvotni položaj. To pomeni, da je med obremenitvijo prišlo do raztega kemijskih vezi, a le v tolikšni meri, da se vezi niso pretrgale. V nasprotnem primeru, ko med obremenitvijo pride do prekinitev kemijskih vezi in preurejanja gradnikov, je bila deformacija trajna, oziroma plastična (Drobnič, 2013).

- viskoznost (η) - predstavlja odpor proti drsenju tekočine ali tudi »notranje trenje tekočin«, ki pa se razlikuje od trenja med površinama trdnih snovi. Viskoznost idealnih tekočin je po Newtonovem zakonu določena kot proporcionalni faktor med strižno napetostjo in strižno hitrostjo (Kariž in Šernek, 2009).

Različni deli tekočine se v splošnem gibljejo z različnimi hitrostmi, kar pomeni, da se sosednje tekočinske plasti gibljejo relativno druga glede na drugo. Zaradi tega se med njimi izrazi t.i. notranje trenje ali viskoznost, ki je tam močnejše, čim večja je razlika hitrosti sosednjih plasti, to je čim bolj se hitrost tekočine spreminja s krajem. Viskoznost je posledica medmolekulskih sil, s katerimi molekule iz ene plasti učinkujejo na molekule iz sosednje plasti, ter posledica preskakovanja molekul iz hitrejša plasti v počasnejšo in obratno. Oboje skupaj povzroča, da hitrejša plast »vleče« počasnejšo s seboj z viskozno silo F , ob enem pa počasnejša plast zadržuje hitrejšo z enako veliko silo (Kladnik, 1989).

Običajno definiramo dve viskoznosti (Zupančič, 2013):

a) dinamična viskoznost η je sorazmernostni faktor med strižno napetostjo (τ) in strižno hitrostjo ($\dot{\gamma}$) (enačba (7))

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [Pas] \quad \dots (7)$$

b) kinematična viskoznost (ν) je kvocient med dinamično viskoznostjo (η) in gostoto sistema (ρ) pri točno določeni temperaturi (enačba 8)

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \left[\frac{m^2}{s} \right] \quad \dots (8)$$

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

2.8.3 Reološka klasifikacija tekočin

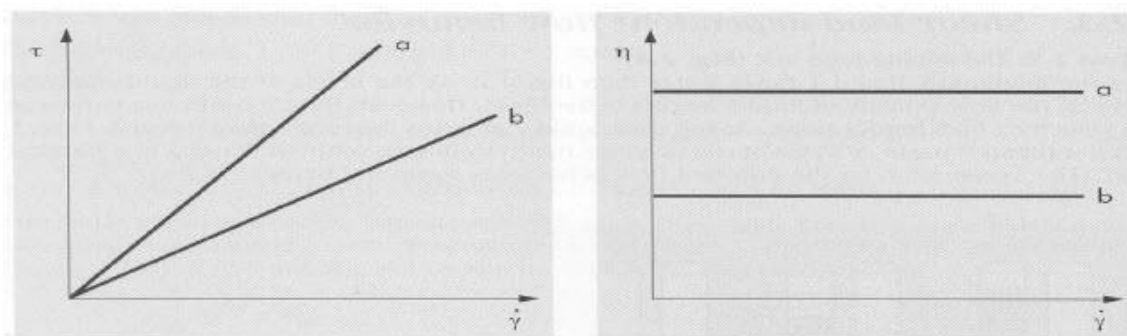
Za vsako vrsto sistemov obstajajo različni reološki modeli, ki skušajo čim boljše oz. čim natančneje opisati njihovo obnašanje tako, da bi dajali teoretično izračunani parametri enake vrednosti kot eksperimentalno izmerjeni. Postavitev ali izbira primerne reološkega modela omogoča napoved reoloških lastnosti (Vaje iz fizikalne farmacije, 2006).

Z reološkega vidika v grobem delimo tekočine na newtonske in ne-newtonske tekočine.

2.8.3.1 Newtonske tekočine

Newtonske ali idealne tekočine so idealizirane tekočine (plini, voda, raztopine topljencev z nizko molekulsko maso, olje), pri katerih je viskoznost pri danem tlaku in temperaturi konstantna in neodvisna od delovanje sile na sistem (mehanske obremenitve) in njenega trajanja. Odvisnost med strižno hitrostjo in napetostjo je zato linearna (Slika 20 - levo). Veliko realnih tekočin v določenem območju strižnih napetosti ali določenem temperaturnem območju izkazuje newtonsko obnašanje (Zupančič Valant, 2007).

Slika 20 prikazuje viskoznost idealnih tekočin, ki je pri konstantni temperaturi neodvisna od strižne napetosti ali strižne hitrosti. Naklon premice (levo) predstavlja viskoznost (Gorjanc, 2011).



Slika 20: Viskoznost dveh idealnih tekočin (levo) in neodvisnost viskoznosti od strižne napetosti (desno) (Gorjanc, 2011)

2.8.3.2 Ne-newtonske tekočine

Ne-newtonske tekočine so realne tekočine, katerih viskoznost pri danem tlaku in temperaturi ni konstantna, ampak se spreminja glede na jakost, smer in čas delovanja strižne sile. Odvisnost med strižno hitrostjo in strižno napetostjo ni linearna. Preden začnejo teči je pri nekaterih tekočinah potreben preseči strižno silo (začetno mejo tečenja oziroma mejno napetost) (Slika 21) Ko pa se strižni tok vzpostavi, izkazujejo podobne lastnosti kot tekočine, ki za tok ne potrebujejo mejne napetosti (Zupančič Valant, 2007).

Glede na odziv med obremenitvijo ne-newtonske tekočine delimo na časovno neodvisne in časovno odvisne tekočine, kjer je obnašanje tekočine odvisno tudi od časa delovanja mehanske obremenitve.

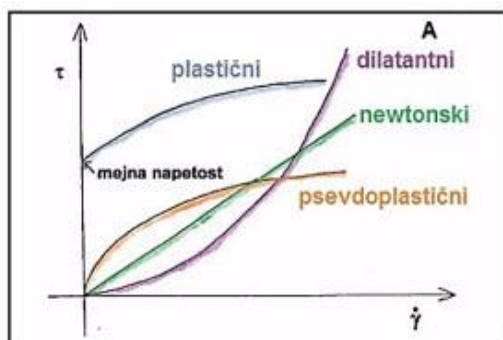
Časovno neodvisne ne-newtonske tekočine

- Pseudoplastične tekočine so realne tekočine pri katerih viskoznost z naraščajočo strižno obremenitvijo (hitrostjo) pada (»shear thinning«) (Slika 22). Razlog za takšno delovanje je delovanje zunanje sile, ki povzroči orientacijo polimernih molekul vzdolž osi, kar zmanjša notranje trenje med molekulami in dolge polimerne verige

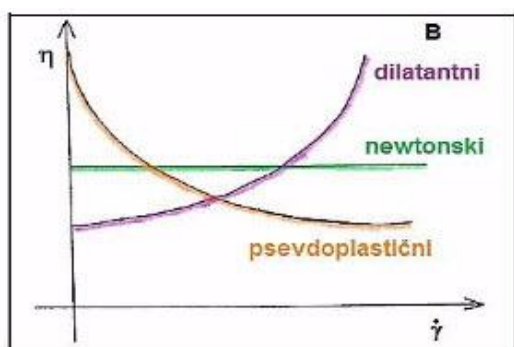
lažje zdrsnejo ena ob drugi. Sekundarne vezi se pretrgajo in pride do znižanje viskoznosti. Med psevdoplastične tekočine spadajo predvsem polimerne raztopine, razni koloidi, mleko, želatina, kri, barve idr. (Vaje iz fizikalne farmacije, 2006).

- Dilatantske tekočine so realne tekočine pri katerih viskoznost z večanjem strižne napetosti narašča (»shear thickening«) (Slika 22). Pojav je ravno nasproten psevdoplastičnosti. Razlog za takšno obnašanje je, da se z večanjem obremenitve strukturni elementi premaknejo, tako da se med njim pojavi večje število medsebojnih interakcij. Delci se zato pri gibanju zato medsebojno bolj ovirajo. Posledica tega je povečana viskoznost (Vaje iz fizikalne farmacije, 2006). Tako obnašanje lahko opazimo v visoko koncentriranih suspenzijah, kjer ni dovolj tekoče faze, da bi se delci lahko orientirali v smeri toka (Zupančič Valant, 2007).
- Binghamsko plastične tekočine so realne tekočine, za katere je značilno, da imajo dovolj čvrsto strukturo, da se do neke mere lahko upirajo strižnemu toku. Ko zunanja strižna sila preseže notranjo silo strukture, snov steče (Slika 21). To je mejna strižna napetost ali plastična napetost, ki je opredeljena kot strižna napetost pri strižni hitrosti: $\dot{\gamma} = 0$ (Zupančič Valant, 2007).

Najlažje prikažemo pestrost tokovnega obnašanja sistemov z reogrami, kjer predstavimo odvisnost strižne napetosti (τ) od strižne hitrosti ($\dot{\gamma}$) (Slika 21) ali pa s t.i. viskoznostnimi diagrami, kjer prikažemo odvisnost viskoznosti (η) od strižne hitrosti ($\dot{\gamma}$) (Slika 22).



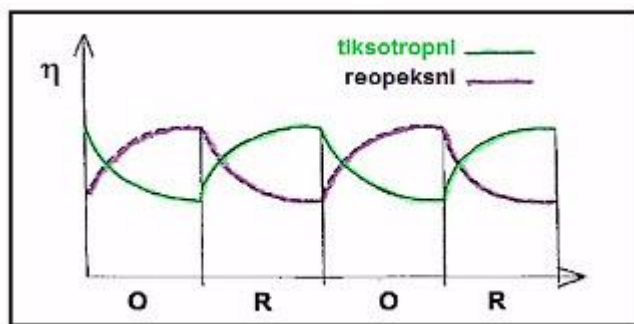
Slika 21: Reogram za časovno neodvisne tipe newtonskih tekočin: psevdoplastične tekočine (oranžna), newtonske tekočine (zeleno), dilatantne tekočine (vijolična) in (Binghamsko) plastične tekočine (siva) (Drobnič, 2013)



Slika 22: Viskoznostna krivulja za časovno neodvisne tipe newtonskih tekočin: psevdoplastične tekočine (oranžna), newtonske tekočine (zelena) in dilatantne tekočine (vijolična) (Drobnič, 2013)

Časovno odvisne ne-newtonske tekočine

- Tiksotropne tekočine so koloidni disperzni sistemi, katerih obnašanje je odvisno od časa delovanja mehanske sile (Slika 23). V mirovanju tvorijo gele, pod vplivom mehanskih sil pa ponovno postanejo tekoči. Viskoznost s časom in naraščajočo obremenitvijo pada (geli, paste, med, kečap). Razlog za tiksotropijo je porušenje strukture sistema v obremenitveni fazi, v razbremenitveni fazi pa se po določenem času struktura ponovno zgradi (reverzibilen proces) (Vaje iz fizikalne farmacije, 2006).
- Reopektične tekočine so realne tekočine (razni lubrikanti), katerih obnašanje je prav tako kot za tiksotropne sisteme odvisno od trajanja obremenitve. Reopeksija je nasproten pojav tiksotropiji, kar pomeni, da se v obremenitveni fazi strukturiranost veča, kar vodi k zvečanju viskoznosti (Slika 23). V razbremenitveni fazi pa gre v prvotno stanje (reverzibilen proces) (Vaje iz fizikalne farmacije, 2006).



Slika 23: Odvisnost viskoznosti od časa v obremenitveni (O) in razbremenitveni (R) fazi za tiksotropične tekočine (zeleno) in reopeksične tekočine (vijolična) (Drobnič, 2013)

- Viskoelastične tekočine so realne tekočine in so reološko najbolj kompleksne. Kažejo viskozno in elastično obnašanje, ki je odvisno tudi od časa delovanja mehanske sile. Po razbremenitvi pa shranjena energija omogoča vrnitev viskoelastičnih sistemov v prvotno obliko, za tisti delež, ki pripada elastičnosti (Vaje iz fizikalne farmacije, 2006).

2.8.4 Lastnosti viskoelastičnih snovi

Viskoznost in elastičnost sta osnovni lastnosti materialov kot odziv na delovanje strižnih, nateznih ali tlačnih sil (Kariž in Šernek, 2009).

Viskoelastičnosti sistemov ni mogoče karakterizirati z enostavnimi reološkimi enačbami v obliki $\tau = f(\dot{\gamma})$, saj se obnašajo zelo kompleksno - viskozno in elastično hkrati (Vaje iz fizikalne farmacije, 2006), zato si lahko elastičnost in viskoznost ponazorimo s pomočjo dveh modelov (Drobnič, 2013):

Elastičnost

Ponazorimo jo z odzivom vzmeti, ki predstavlja idealno trdno telo (idealna elastična snov). Ko vzmet obremenimo s strižno silo, se le-ta deformira elastično. Energija, ki je potrebna za deformacijo vzmeti, se akumulira. Po končani obremenitvi se telo povrne v prvotno stanje (Slika 24) (Drobnič, 2013).



Slika 24: Odvisnost strižne napetosti od velikosti deformacije za idealno elastično snov - Hookov zakon (Kladnik, 1989)

Povezavo med strižno napetostjo in deformacijo opisuje Hookov zakon (enačba 9) (Drobnič, 2013).

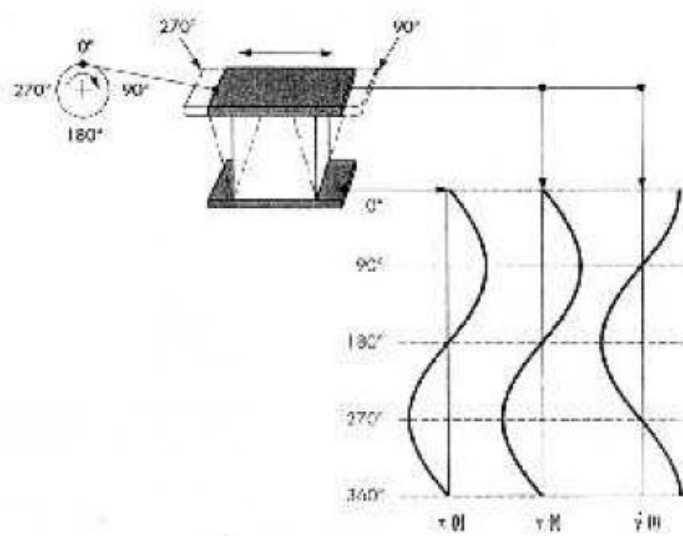
$$\tau(t) = G^* \cdot \gamma(t) \quad \left[\frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right] \quad \dots (9)$$

G^* je kompleksni strižni modul [Pa], ki je merilo odpornosti proti spremembi oblike, $\tau(t)$ je časovno odvisna strižna napetost, $\gamma(t)$ pa časovno odvisna deformacija (Zupančič Valant, 2007). Ker je,

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \text{konst.} \quad \dots (10)$$

sta obe sinusni krivulji v fazi, med njima ni faznega zamika (Slika 25), strižno hitrost pa lahko zapišemo po enačbi:

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_A \cdot \omega \cdot \cos \omega t \quad \dots (11)$$



Slika 25: Sinusna in kosinusna krivulja časovno odvisnih funkcij strižne napetosti $\tau(t)$, strižne deformacije $\gamma(t)$ in strižne hitrosti $\dot{\gamma}(t)$ za idealno elastično snov (Mezger, 2006)

Viskoznost

Ponazorimo jo z odzivom dušilke, ki predstavlja idealno newtonsko tekočino (idealna viskozna snov). Pri obremenitvi se ireverzibilno deformira. Energija, potrebna za deformacijo, se namreč po prenehanju delovanja strižnih sil izgubi v obliki toplote. Odziv dušilke opisuje Newtonov zakon (enačba 12)

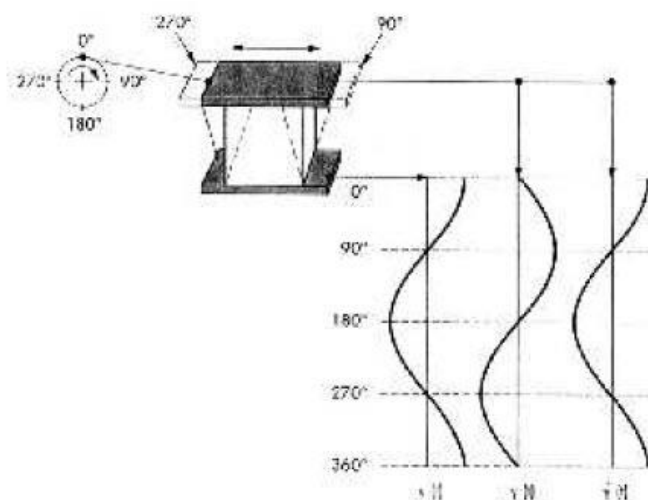
$$\tau(t) = \eta^* \cdot \frac{dy}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) \quad \left[\frac{N}{mm^2} \right] \quad \dots (12)$$

η^* predstavlja kompleksno viskoznost [Pa·s], $\dot{\gamma}(t)$ pa časovno odvisno strižno hitrost.

Ker je

$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = konst., \quad \dots (13)$$

je krivulja $\tau(t)$ vedno v fazi s krivuljo $\dot{\gamma}(t)$. Če vsilimo vzorcu sinusno spreminjajočo deformacijo $y(t)$, sta $\tau(t)$ in $\dot{\gamma}(t)$ kosinusni krivulji, fazni zamik je torej $\delta = 90^\circ$ (oz. $\pi/2$ v radianih) (Zupančič Valant, 2007).

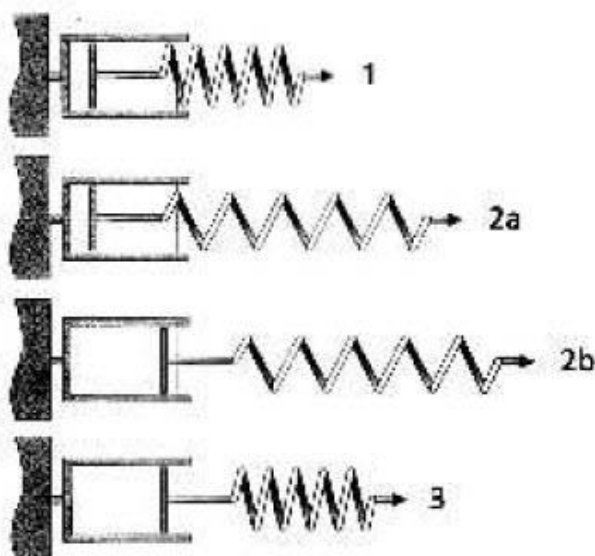


Slika 26: Sinusna in kosinusna krivulja časovno odvisnih funkcij strižne napetosti $\tau(t)$, strižne deformacije $\gamma(t)$ in strižne hitrosti $\dot{\gamma}(t)$ za idealno viskozno snov (Mezger, 2006)

2.8.4.1 Viskoelastične tekočine

Najbolj ekstremna primera reoloških lastnosti snovi sta Newtonov viskozni tok in Hookove elastične snovi. Večina naravnih umetnih snovi pa je v sredini med obema skrajnostima. Te snovi izkazujejo tako viskozne kot elastične lastnosti, odvisno od strižnih pogojev in časa delovanja striga. Take snovi, ki lahko del vstopajoče energije shranijo in del deformacije po prenehanju delovanja sile povrnejo, opredelimo kot viskoelastične (Klofutar, 1999).

Viskoelastične tekočine se obnašajo drugače kot viskoelastične trdne snovi, oboje pa imajo zakasnen odziv na deformacijo in zakasnen odziv na prenehanje deformacije (Mezger, 2006).



Slika 27: Obnašanje viskoelastičnih tekočin ob deformaciji (Mezger, 2006)

Odziv viskoelastične snovi na delovanje strižne sile pa lahko ponazorimo z *Maxwellovim mehanskim modelom*, ki je sestavljen iz zaporedno vezane dušilke (predstavlja viskozno komponento) in vzmeti (elastična komponenta) (Slika 27). V začetku sta obe komponenti nedeformirani (Slika 27 - 1), nato se na začetku delovanja sile deformira le vzmet (Slika 27 - 2a), ob nadaljnjem delovanju sile se prične premikati tudi bat v dušilki- vzorec se deformira do določene stopnje glede na velikost sile (Slika 27 - 2b). Ko sila preneha delovati, se vzmet vrne v prvotno lego, dušilka pa ne, vzorec ostane delno deformiran (Slika 27 - 3) (Mezger, 2006).

To lahko podamo z enačbo:

$$\tau = G \cdot \gamma + \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad \left[\frac{N}{mm^2} \right] \quad \dots (14)$$

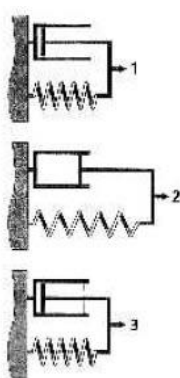
kjer $G \cdot \gamma$ predstavlja linearno zvezo (Hookov zakon), $\eta \cdot \frac{d\gamma}{dt}$ pa dušenje.

Doprinos odziva v fazi (sinusni del) predstavlja elastično komponento, doprinos odziva izven faze (kosinusni del) pa predstavlja viskozno komponento viskoelastičnega odziva (Zupančič Valant, 2007).

Les obravnavamo kot viskoelastično snov, saj ima elastične in viskozne lastnosti (Torelli, 1989). Strižna napetost je v obeh elementih enaka na sistem delujoči strižni napetosti, deformacija celotnega sistema pa je enaka vsoti deformacij obeh komponent, kar ponazarja enačba 15 (Kariž in Šernek, 2009).

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_e}{dt} + \frac{d\gamma_v}{dt} \quad \dots (15)$$

2.8.4.2 Viskoelastične trdne snovi



Predstaviti se jih da s Kelvin-Voigtovim mehanskim modelom, kjer sta dušilka in vzmet vezani vzporedno (Slika 28). Na začetku sta obe komponenti nedeformirani (Slika 28 - 1). Ob delovanju sile dušilka upočasnjuje raztezanje vzmeti (Slika 28 - 2). Ko sila preneha delovati, se sistem po določenem času vrne v začetni položaj (dušilka upočasnjuje krčenje vzmeti) (Slika 28 - 3) (Mezger, 2006).

Slika 28: Obnašanje viskoelastičnih trdnih snovi ob deformaciji (Mezger, 2006)

2.9 VRSTE REOMETROV

Proučevanje reološkega obnašanja realnih sistemov v industriji, ki v večini spadajo med ne-newtonske tekočine, postaja vedno bolj pomembno na področju optimizacije procesov, kontrole kakovosti vstopnih in izstopnih produktov in pri formulaciji novih ter pri razvoju že obstoječih produktov. Reološka opredelitev ne-newtonskih tekočin je lahko zelo zapletena, zato je potrebno uporabiti primerne reometre in izvajati različne merilne tehnike in postopke. Izbira ustreznega inštrumenta je odvisna od lastnosti tekočine in namena reološkega proučevanja (Zupančič Valant, 1999).

Reometrija nam pomaga reološke parametre meriti in kasneje tudi vrednotiti. Poznamo več različnih metod in instrumentov, s katerimi lahko merjene tekočine ocenimo. Za določanje viskoznosti tekočin lahko uporabljamo enostavne viskozimetre npr. pretočne, kroglične, pri

bolj konsistentnih sistemih pa za opredelitev viskoelastičnih lastnosti uporabljamo rotacijske in oscilacijske viskozimetre oz. reometre (Zupančič Valant, 2007 in Mezger 2006).

Za določevanje viskoznosti newtonskih tekočin se največ uporabljajo (povzeto po Kuhelj, 2011):

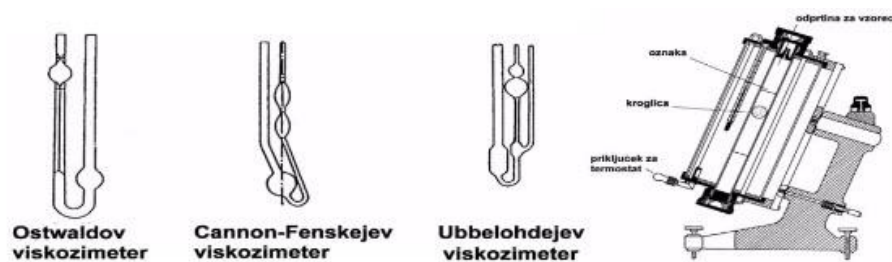
- kapilarni viskozimetri (viskozimeter po Ostwaldu, Cannon-Fenskeju, Ubbelohdeju) (Slika 29),

za bolj viskozne idealne in manj viskozne neidealne sisteme pa:

- viskozimetri s padajočo kroglico (Hoeppplerjev viskozimeter) (Slika 29),

za proučevanje reološkega obnašanja ne-newtonskih tekočin pa uporabljamo:

- rotacijske viskozimetre oz. reometre,
- oscilacijske viskozimetre oz. reometre



Slika 29: Kapilarni viskozimetri (levo), Hoeppplerjev viskozimeter (desno) (Barnes HA in sod., 1989)

2.9.1 Rotacijski reometri oz. viskozimetri

Rotacijski reometri in viskozimetri so instrumenti, ki se zelo pogosto uporabljajo za proučevanje reološkega obnašanja ne-newtonskih tekočin. Merilni sistem je sestavljen iz dveh delov, od katerih lahko eden miruje in drugi rotira, lahko pa tudi oba rotirata (Zupančič Valant, 2007).

Glede na način merjenja razvrščamo rotacijske reometre v dve skupini (Zupančič Valant, 2007):

- reometre z nastavljivo strižno hitrostjo in
- reometre z nastavljivo strižno napetostjo.

2.9.1.1 Reometer z nastavljivo strižno hitrostjo

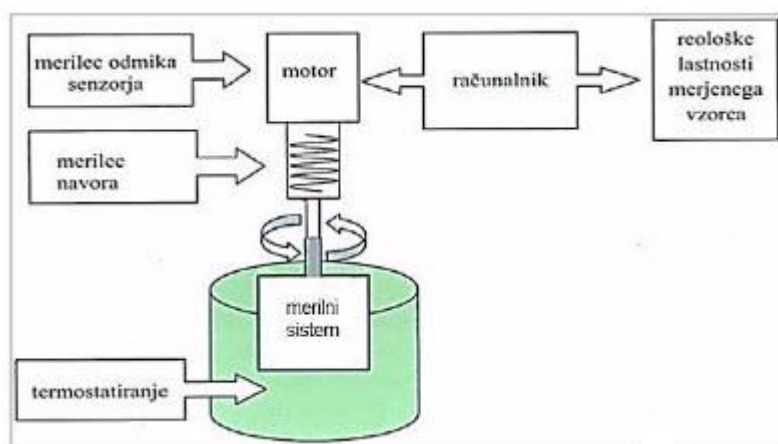
Zgrajeni so iz statičnega in rotirajočega dela. Vzorec proučevanega materiala izpostavimo strigu pri določeni strižni hitrosti ali strižni deformaciji ter merimo strižno napetost (neodvisna spremenljivka je torej strižna hitrost). Strižna hitrost je sorazmerna nastavljeni obodni hitrosti, strižna napetost pa je sorazmerna izmerjenemu navoru, ki je posledica upora tekočine proti strigu (Zupančič Valant, 2007).

2.9.1.2 Reometer z nastavljivo strižno napetostjo

Neodvisna spremenljivka pri tem tipu reometra je strižna napetost, merimo pa strižno hitrost oz. strižno deformacijo (Kuhelj, 2011).

Bistvo teh reometrov novejše generacije je natančnejša meritev v širšem območju strižnih napetosti in drugačna zasnova naprave. Rotirajoči del senzorskega sistema poganja motor, katerega vrednost navora je predhodno nastavljena. Električni vnos moči je linearno povezan z vrednostjo navora. Odpor vzorca proučevanega materiala proti uporabljeni strižni napetosti pa povzroči, da se rotor odmakne od začetne lege ali pa, da se vrti z določeno kotno hitrostjo. Hitrost rotorja in pozicija deformacije sta merjeni z digitalnim optičnim kodirnikom, ki zabeleži najmanj 0,04 μ rad velike odmike od začetne lege senzorja, prav tako pa tudi visoke kotne hitrosti (Zupančič Valant, 2007).

Prednosti reometrov z nastavljivo strižno napetostjo so: izvajanje meritev pri zelo nizkih strižnih deformacijah pri stacionarnih in oscilatornih tokovnih pogojih, uporaba večjega števila tehnik merjenja ter testiranje vzorcev v neprekinjenem procesu v zelo širokem območju strižnih napetosti (Zupančič Valant, 2007).



Slika 30: Shema rotacijskega reometra z nastavljivo strižno napetostjo (Zupančič Valant, 2007)

2.9.2 Oscilacijski reometri

To so najnovejši viskozimetri oz. reometri, ki nam v primerjavi z ostalimi metodami omogočajo natančnejšo določitev elastičnih in plastičnih lastnosti viskoelastičnih sistemov, ne da bi med meritvijo bistveno posegli v notranjo strukturo vzorca. S tem mislimo na porušenje sekundarnih vezi. Vzorec, ki ga namestimo med merilni sistem in spodnjo ploščo, izpostavimo stalnim, različno velikim oziroma hitrim strižnim obremenitvam, kar dosežemo z osciliranjem merilnega sistema. Vzorec se premikanju levo in desno upira z določenim navorom, ki ga zazna merilna vzmet, s katero je povezan. Signal se pretvori v električnega, s pomočjo računalniškega programa pa lahko izračunamo različne reološke parametre. (Vaje iz fizikalne farmacije, 2006).

2.10 OSNOVE MERJENJA Z REOMETRI

Z reometrom izvajamo različne teste, ki ponazorijo dogajanje v materialu (Kariž in Šernek, 2009):

- testi s spreminjanjem frekvence obremenjevanja,
- testi s spreminjanjem deformacije,
- meritve v izotermnih pogojih,
- meritve pri naraščanju temperature (linearno ali po stopnjah),
- meritve pri nihanju temperature,

- meritve viskoznosti v odvisnosti od časa in temperature,
- meritve strukturnih sprememb in regeneracije (tikotropija).

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

2.10.1 Oscilacijske meritve

Pri oscilacijskih meritvah se strižna hitrost in s tem strižna deformacija sinusno spreminja z določeno frekvenco (ω) in amplitudo (γ). Nastavljena strižna deformacija med meritvijo predstavlja vsiljeno nihanje, na katerega se preiskovana snov odzove s periodičnim nihanjem strižne napetosti z določeno frekvenco (kotno hitrostjo) ω in amplitudo γ_a (Zupančič Valant, 2007).

Če odziv snovi ponazorimo z odzivom vzmeti in dušilke, potem velja, da se idealna trdna snov odzove le elastično (kot vzmet) (Slika 31 A) in velja, da je časovno spreminjanje strižne napetosti vzmeti v fazi z vsiljeno deformacijo (γ_a) (enačba 16), medtem ko se idealna tekočina odzove viskozno (kot dušilka) (Slika 31 B) in velja, da je časovno spreminjanje strižne napetosti dušilke za vsiljeno deformacijo zamaknjeno za 90° (enačba 17) (Zupančič Valant, 2007).

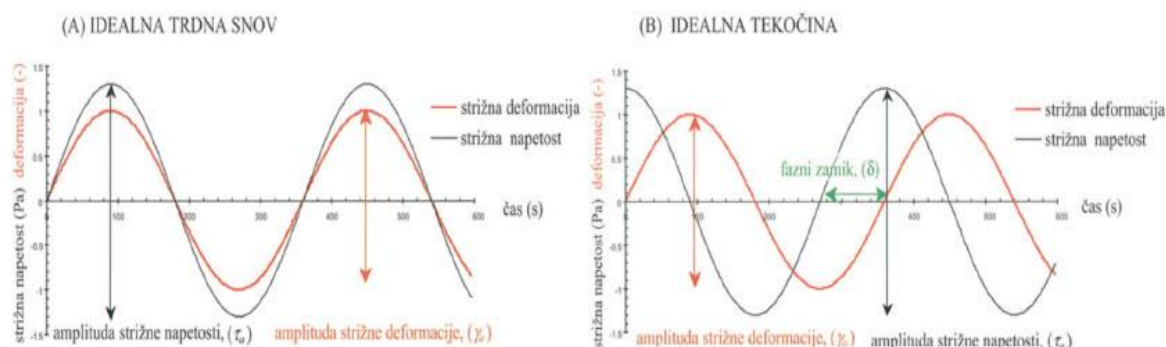
Pri tem se v snovi vzpostavi časovno odvisna strižna napetost ($\tau(t)$), ki se ravno tako sinusno spreminja, vendar je glede na deformacijo zamaknjena za določen fazni zamik (kot). Fazni kot je torej zamik med inducirano strižno napetostjo in vsiljeno deformacijo in omogoča opredelitev viskoelastičnih lastnosti (Zupančič Valant, 2007; Lapasin in Pricl, 1995).

Elastični odziv vzmeti:

$$\tau(t) = G \cdot \gamma_a \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \dots (16)$$

Viskozni odziv dušilke:

$$\tau(t) = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_a \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad \dots (17)$$



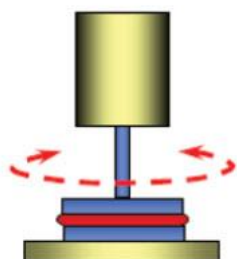
Slika 31: Shematski prikaz časovnega spreminjanja amplitude strižne deformacije in odziv strižne napetosti pri oscilatornem testu (A) za idealno trdno snov (odziv je v fazi s strižno deformacijo) in (B) za idealno tekočino (odziv je izven faze s strižno deformacijo) (Zupančič Valant, 2007).

Odziv realne viskoelastične snovi je sestavljen tako iz elastične kot tudi viskozne komponente. To pomeni, da se snov na vsiljeno sinusno nihanje strižne deformacije odzove z nihanjem strižne napetosti, ki ima enako frekvenco ω , različno amplitudo τ_a in je zamaknjena za določen fazni zamik δ (Zupančič Valant, 2007). Zaradi izgub energije (viskozni odziv) je amplituda strižne napetosti (τ_a) nižja od vsiljene deformacije (γ_a) (Slika 31) (Aulton, 2007).

Oscilacijske meritve so nekoliko dolgotrajnejše od rotacijskih. V ta namen lahko uporabljamo enake merilne sisteme, kot pri rotacijski viskozimetriji. Določiti moramo linearno viskoelastično območje s čimer določimo kako velikim deformacijam lahko izpostavimo vzorec, ne da bi porušili notranjo strukturo sistema. Določimo frekvenčno odvisnost viskoznosti vzorca pri konstantni deformaciji. Spremljamo lahko različne reološke parametre kot funkcijo temperature ali časa pri predhodno določenih pogojih (deformacija, frekvenca) (Vaje iz fizikalne farmacije, 2006).

Oscilacijski testi (Slika 32) se porabljajo pri raziskavah vseh vrst viskoelastičnih materialov, polimernih raztopin, mešanic, gelov, elastomerov in celo nekaterih trdnih snovi (Mezger, 2006). Omogočajo določitev elastične in viskozne komponente viskoelastične snovi. Ker so

viskoelastične lastnosti odvisne od časovnega poteka strižne deformacije, lahko s spreminjanjem frekvence oscilacije enostavno spremenimo časovni potek strižne deformacije v določenem frekvenčnem intervalu (Zupančič, 2013).



Slika 32: Oscilacijski test z vzporednimi ploščami (Baiardo, 2008)

Različni pogoji izvajanja meritev in dinamike obremenjevanja vplivajo na rezultate, saj lahko neprimerna velikost amplitude povzroči porušitev vezi v materialu in s tem spremeni njegove lastnosti. V primeru previsoke frekvence pa zakrije viskoznost materiala. Velikost obeh zgoraj omenjenih veličin je odvisna od vrste materiala in namena uporabe (Thermal solutions, 1999).

Nad določeno kritično vrednostjo začno z naraščajočo amplitudo deformacije G' in G'' padati, to pa kaže, da je reološko obnašanje testirane snovi prešlo iz linearnega v nelinearen viskoelastičen odziv (Zupančič Valant, 2007). Pri tem je potrebno zagotoviti, da je amplituda v linearnem območju viskoelastičnih deformacij materiala, saj v nasprotnem primeru dobimo popačene rezultate (Thermal solutions, 1999).

2.10.2 Merjeni parametri

Z reometrom lahko z merjenjem navora, deformacije in kotne hitrosti proučujemo (Kariž in Šernek, 2009):

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

Dinamični strižni modul

Za utrjevanje in spremljanje reoloških lastnosti lepil najpogosteje proučujemo dinamični strižni modul (G) (enačbi 18 in 19) (Zupančič Valant, 2007),

$$|G| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad \left[\frac{N}{mm^2} \right] \quad \dots (18)$$

oziroma izpeljano iz Hookovega zakona

$$|G^*| = \frac{\tau_a}{\gamma_a} \quad \left[\frac{N}{mm^2} \right] \quad \dots (19)$$

ki je sestavljen iz (povzeto po Kariž in Šernek, 2009 in Zupančič, 2013):

- elastičnega strižnega modula G' (njegova realna komponenta), (tudi »storage modulus«, modul akumulacije energije), ki se obnovi pri vsakem ciklu aplikacije deformacije in je prisoten v fazi z vsiljeno strižno deformacijo (enačba 20)

$$G' = \left(\frac{\tau_a}{\gamma_a} \right) \cdot \cos \delta \quad [Pa] \quad \dots (20)$$

- in viskoznega strižnega modula G'' (njegova imaginarna komponenta), (tudi »loss modulus«, modul energetske izgube), ki pa ni prisoten v fazi z vsiljeno strižno deformacijo (enačba 21).

$$G'' = \left(\frac{\tau_a}{\gamma_a} \right) \cdot \sin \delta \quad [Pa] \quad \dots (21)$$

Kot lahko vidimo iz enačb 20 in 21, sta G' in G'' sinusna in kosinusna funkcija faznega zamika δ .

Dinamični strižni modul predstavlja tudi celoten odpor na vsiljeno sinusno deformacijo (Zupančič Valant, 2007).

Fazni kot (zamik, izgubni kot)

Pomemben parameter je tudi fazni kot δ ($0^\circ < \delta < 90^\circ$), katerega tangens je enak razmerju med G'' in G' (enačba 22). Predstavlja razmerje med oddano in shranjeno energijo oziroma razmerje med viskoznim in elastičnim delom vzorca (Zupančič Valant, 2007). Pri idealnih trdnih snoveh je kot enak 0, saj je deformacija v fazi z napetostjo (Kariž in Šernek, 2009).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad [] \quad \dots (22)$$

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

Kompleksna viskoznost

Celoten odpor snovi proti toku predstavlja kompleksna viskoznost (η^*) (enačba 23), ki je kvocient kompleksnega strižnega modula G^* in frekvence ω . Tudi kompleksna viskoznost je sestavljena iz dveh komponent, pri čemer pa običajno z meritvami določamo le dinamično viskoznost (η') (enačba 24) (Zupančič Valant, 2007).

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad [Pa] \quad \dots (23)$$

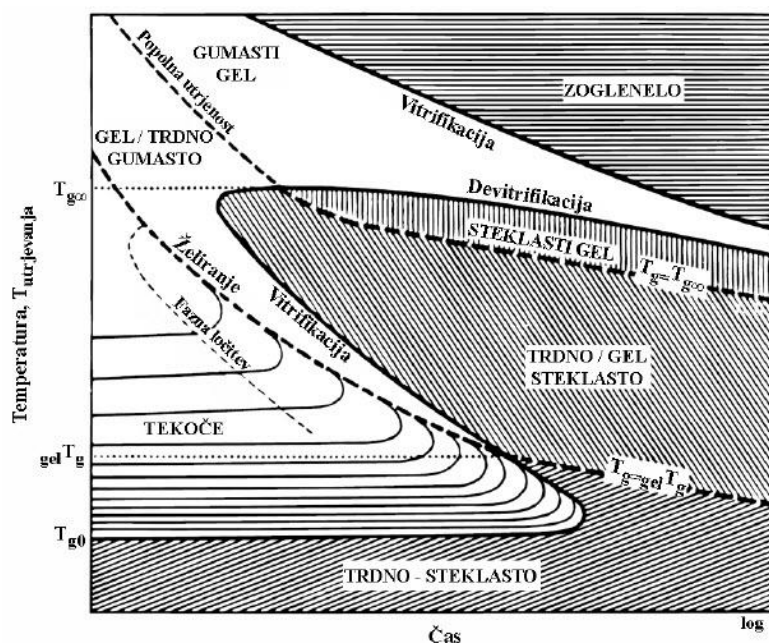
$$\eta' = \left(\frac{\tau_a}{\gamma_a \cdot \omega} \right) \cdot \sin \delta = \frac{G''}{\omega} \quad [Pa] \quad \dots (24)$$

Vse te dinamične količine pa lahko v območju linearnega viskoelastičnega odziva določimo tako z reometrom z nastavljlivo strižno hitrostjo kot z reometrom z nastavljlivo strižno napetostjo (Zupančič Valant, 2007).

Točka želiranja

Pri različnih temperaturah in časih izpostavitve lepilo prehaja v različna stanja (Slika 33): trdno - steklasto, tekoče, trdno/gel steklasto, gel/trdno gumasto, gumasti gel, steklasti gel in zoglenelo lepilo. Lepilo gre v procesu utrjevanja lepila skozi dve glavni fazi: želiranje in

vitifikacija (zamreženje). Med utrjevanjem lepila se zaradi povezovanja molekul viskoznost lepila povečuje. Točki, ko viskoznost doseže »neskončno« vrednost, pravimo točka želiranja in predstavlja prehod med tekočim ter gel stanjem. Z nadaljevanjem procesa utrjevanja se molekule vse bolj zamrežujejo med seboj in na koncu dosežejo vitifikacijo (zamreženje) (Jošt, 2009). Zamreženje predstavlja torej prehod med tekočo oz. elastično snovjo v trdno snov (Zheng, 2002).



Slika 33: Shematski prikaz prehodnih stanj pri izotermnem utrjevanju duromernih lepil (TTT diagram) (Jošt, 2009)

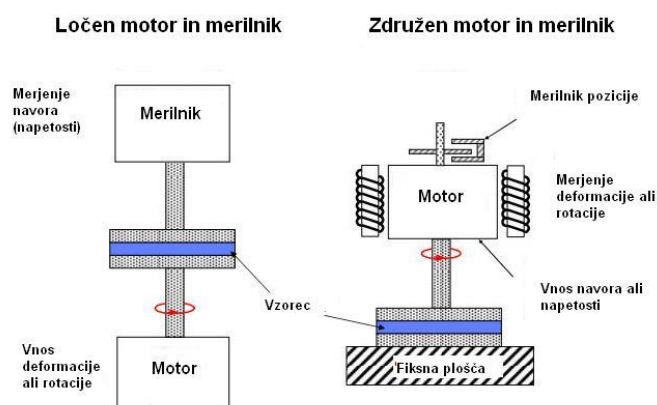
Obstaja več kriterijev za določevanje točke želiranja z merjenjem sprememb reoloških lastnosti pri utrjevanju lepila (Garnier in sod.,2002; Zheng, 2002). Najpogostejše se uporabljata:

- tangens izgubnega kota (δ) (razmerje med G' in G'') postane neodvisen od frekvence obremenjevanja ali
- krivulji G' in G'' se sekata ($\tan \delta=1$).

Tudi Kompolšek (2012) je v svoji projektni nalogi ugotovil, da je pri nemodificiranem lesu smrekovine lepilo iz utekočinjenega lesa potrebovalo daljši čas želiranja kot pri modificiranem, stopnja termične modifikacije pa ni vplivala na čas zamreženja lepila iz utekočinjenega lesa (vplivala pa je na čas želiranja - lepilo iz utekočinjenega lesa je hitreje želiralo pri višji stopnji termične modifikacije lesa).

2.10.3 Reometer ARES G2 proizvajalca TA INSTRUMENTS

Rotacijski reometri se zelo pogosto uporabljajo za proučevanje reološkega obnašanja newtonskih lastnosti tekočin. Mednje sodi tudi, v primerjavi s prejšnjimi vrstami reometrov, popolnoma na novo zasnovana naprava ARES G2 proizvajalca TA INSTRUMENTS. Večina reometrov ima na isti osi motor in merilnik, pri ARES G2 pa je motor ločen od merilnega dela (SMT zasnova - »separate motor and transducer«), s tem pa je ločen vpliv inercije motorja na meritev. Spodnja os je pritrjena na motor, ki zagotavlja obremenitev, na zgornji osi pa je merilnik, ki opravlja potrebne meritve sil in deformacije (Slika 34)



Slika 34: Zasnova rotacijskih reometrov, levo ARES G2, desno starejši tip reometra (Baiardo, 2008)

Nova zasnova omogoča natančnejše meritve, toda pojavijo se dodatni problemi s povezavo merilnih členov za temperaturo v ploščah z glavno enoto, saj ta ne more biti fizično izvedena. Temperaturni členi v oseh reometra tako podatke o temperaturi prenašajo v glavno enoto preko radijskega signala. Naprava ima ločeno samostojno napajalno enoto, kar izloči vpliv segrevanja in tresljajev na meritev, reometer pa je tudi lažji in manjši. Na napravi je na dotik občutljiv zaslon, preko katerega je mogoče spremljati in spreminjati glavne parametre reometra (Slika 35) (Baiardo, 2008)



Slika 35: Zaslon na dotik (Ares G2) (TA instruments-rheometers, 2006)

Reometer ARES G2 je izjemno zmogljiv reometer, s katerim lahko ugotavljamo različne reološke lastnosti (G' , G'' , η , $\tan\delta$) materiala pri oscilaciji ali rotaciji v odvisnosti od napetosti, amplitude, frekvence, temperature in časa.

Primeren je za proučevanje polimerov, lepil, premazov, reaktivnih materialov, srednje do visoko viskoznih tekočin ter trdnih snovi. Z reometrom ARES G2 lahko ugotavljamo viskoznost in viskoelastične lastnosti materiala ter proučujemo lezenje in relaksacijo. Spremljamo lahko fazne spremembe v materialu in prehodna stanja med utrjevanjem. Poleg tega lahko spremljamo dinamične mehanske lastnosti trdnih snovi pri torzijski obremenitvi. S širokim temperaturnim območjem delovanja od sobne temperature do 600 °C omogoča spremljanje obnašanja različnih materialov ter določitev tipičnih točk oziroma območij (območje steklastega stanja, T_g , območje viskoelastičnega stanja, viskozno stanje) (Šernek, 2009).



Slika 36: Reometer ARES G2 proizvajalca TA INSTRUMENTS (TA instruments-rheometers, 2006)

2.11 SPREMLJANJE REOLOŠKIH LASTNOSTI LEPIL MED UTRJEVANJEM

Na utrjevanje fenolnih lepil vpliva mnogo dejavnikov, med njimi so tudi reološke lastnosti lepila. Reološke lastnosti lepila, ki vplivajo na formiranje spoja, so: lastnosti tekočine (viskoznost, sposobnost adhezije), mehanizem utrjevanja, hitrost utrjevanja, stopnja utrjenosti in popolnost utrjevanja (Marra, 1992).

Pravilno utrjen lepilni spoj mora zadostiti predpisanim zahtevam (povzeto po Čermak, 2006):

- fizikalnim (nabrekanje, krčenje, topnost idr.),
- mehanskim (trdnostne in elastične lastnosti lepilnih spojev),
- biološkim (odpornost proti mikroorganizmom in insektom),
- ekološkim (škodljivi vplivi različnih lepil),
- ekonomskim (stroški lepljenja) in
- reološkim.

Reološke lastnosti se nanašajo na različne spremembe, ki v spoju nastanejo zaradi dolgotrajne izpostavljenosti obremenitvam in klimatskim razmeram in so odvisne od časa (staranje) (Čermak, 2006).

Spremljanje utrjevanja lepil z merjenjem sprememb reoloških lastnosti (z osciliranjem plošč reometra) bi lahko uvrstili med tehnike, ki zaznajo predvsem fizikalni del utrjevanja (Kariž in Šernek, 2009). Metode, ki odražajo fizikalni del utrjevanja so še (Jošt, 2009):

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

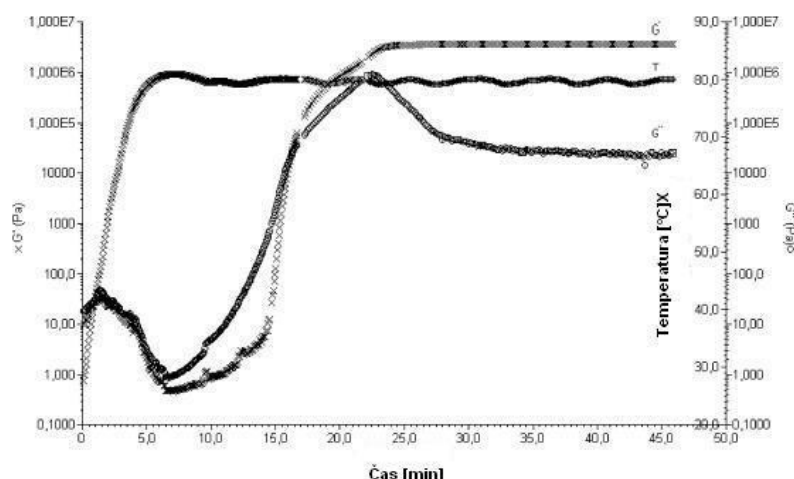
V osnovi gre za dinamično obremenjevanje vzorca lepila ter merjenje njegovega odziva (deformacije (amplitude), sile) (Kariž in Šernek, 2009). Ker je amplituda majhna, se notranja struktura lepila ne poruši, utrjevanje pa je zaradi tega nemoteno. Tako lahko kontinuirano spremljamo reološke lastnosti čez celoten proces utrjevanja (Duncan in Olusanya, 1999). Rezultati meritev so neposredno povezani z mehanskimi lastnostmi utrjenega lepila (Zheng, 2002).

Kot smo omenili že prej, temelji princip utrjevanja polimernih lepil na združevanju kratkih verig polimerov v daljše, kjer se v neki točki prostorsko zamrežijo (točka želiranja).

Ena izmed pomembnih mehanskih lastnosti je trdnost lepilnega spoja, ki je merilo za kvaliteto zlepljen spoja. Če želimo rezultate reoloških meritev povezati s praktičnim utrjevanjem lepila v lepilnem spoju, je potrebno lepilo v reometru izpostaviti enakim pogojem utrjevanja (Duncan in sod., 2003).

Slika 37 predstavlja primer spremljanja utrjevanja duromernega lepila (kot je tudi FF lepilo), z reometrom. Ko lepilu dovajamo toploto, oba modula (G' in G'') zaradi naraščanja temperature in s tem zmanjševanja viskoznosti padata. Prvi del krivulje predstavlja spremembo lastnosti materiala zaradi segrevanja. V nadaljevanju pa je spreminjanje reoloških lastnosti povezano predvsem s kemično reakcijo oz. utrjevanjem lepila. Oba modula v določeni točki skokovito narasteta. Najprej se poveča G'' , kar je posledica povečanja realnega dela kompleksne dinamične viskoznosti zaradi večanja molekulske mase polimerov. Nato sledi nenadno povečanje G' , ki postane večji od G'' (Regueira in sod., 2005; Scott, 2005).

V zadnji fazi se G' uravnovesi in ne spreminja več, medtem ko je pri G'' opazen vrh, ki naj bi predstavljal zamreženje (če je temperatura utrjevanja pod T_g lepila), šele nato se vrednost uravnovesi in ne spreminja več (Regueira in sod., 2005).



Slika 37: Primer spremljanja utrjevanja pri izotermnih pogojih 80°C za epoksidno lepilo (diglicidil eter bisfenola A (DGEBA)) (Regueira in sod., 2005)

Z reometrom lahko spremljamo tudi spremembe viskoznosti med utrjevanjem polimera, kar je predvsem pomembno pri proizvodnji laminatov, ker mora lepilo imeti dovolj nizko viskoznost, da omoči površino, obenem pa viskoznost ne sme biti prenizka, ker bi v tem primeru prišlo do prevelikega iztiskanja lepila na robovih (Franck, 2004).

Z reometrom je mogoče tudi zaznati razlike v utrjevanju zaradi hitrosti segrevanja. Tako je mogoče določiti optimalno hitrost segrevanja (Rosca in Vegnaud, 2004). Hitrost segrevanja vpliva na čas, potreben za doseganje minimalne viskoznosti in njeno spremembo. Prevelika hitrost segrevanja pa povzroči temperaturne in napetostne gradientne v materialu in neenakomerno utrjevanje.

Splošno je znano, da lepilo brez dodanega katalizatorja ob visoki temperaturi tudi utrdi, le da je čas utrjevanja bistveno večji, če pa je dodatek katalizatorja prevelik, pa zopet nima bistvenega vpliva na čas utrjevanja.

FF lepila navadno utrjujejo pri vročem lepljenju, če pa jim dodamo zelo agresivne katalizatorje, pa lahko utrjujejo tudi pri sobni temperaturi (Jošt, 2009). Že Ugovšek in Šernek (2012) sta proučevala vpliv količine katalizatorja na potek utrjevanja UF in MUF lepila in sta ugotovila, da je bila priporočena količina katalizatorja v obeh primerih 1 %.

Čop (2009) pa je ugotovil, da so bile pri termično modificiranem lesu reološke lastnosti ugodnejše pri lepljenju s FF lepilom kot z UF lepilom, čeprav razlike niso bile bistvene. Strižna trdnost spojev s FF lepili v primerjavi s strižno trdnostjo UF lepil se je v večini primerov celo povečala, sprememba vrednosti pH lesa zaradi termične modifikacije pa ni vplivala na utrjevanje FF lepila.

2.12 OPIS UPORABLJENIH DREVESNIH VRST IN NJIHOVE LASTNOSTI

V diplomski nalogi so bili vsi eksperimenti izvedeni na vzorcih smrekovega in bukovega lesa, zato sta v tem poglavju ti dve vrsti podrobneje opisani. Vzorec iz aluminija je služil samo kot orientacijska vrednost za primerjavo (kontrolno) rezultatov. Spodaj navedeni opis dveh uporabljenih lesnih vrst sem povzel po: Brus 2004.

2.12.1 Navadna bukev (*Fagus sylvatica* L)

Bukev je prava listopadna evropska drevesna vrsta. Severna meja njenega areala sega preko južne Skandinavije, vzhodno od Poljske in ob vzhodnem obrobju Karpatov do Krima in Kavkaza. Na jugu poteka preko Male Azije, južnega dela Balkanskega polotoka (do srednje Grčije), Italije in Korzike do severozahodne Španije. Od tu se bukev razprostira po vsej zahodni Evropi, vključno z Anglijo do Danske in Skandinavije na severu (Slika 38).



Slika 38: Areal navadne bukve

V Sloveniji je bukev najpogostejša drevesna vrsta in je splošno razširjena vsepovsod, razen v poplavnih področjih Pomurja in Podravja ter v Primorju. Zelo je cenjena tudi v parkih in drevoredih. Glede na to, v katerem delu Slovenije najdemo bukove gozdove, jih razdelimo

na: submediteranske (gozdovi na obmorski strani Dinaridov nad pasom gabrovca z ojstrico), predgorske (zlasti gričevni predeli na Notranjskem in Dolenjskem), predalpske in dinarske.

Les bukve (bukovina) ima visoko gostoto (gostota $\rho_0 = 490 \dots 680 \dots 880 \text{ kg/m}^3$), je trd, trden in težak, vendar je na prostem neobstojeen les. Se zelo krči in nabreka. Stabilnost je neugodna, trdnostne lastnosti pa so glede na gostoto nadpovprečno visoke (zelo dobra upogibna trdnost). Bukovina je zelo žilava in malo elastična. Je rdečkastobeale barve, v kolikor ni prisotnosti diskoloriranega lesa se beljava in jedrovina barvno ne ločita. Diskoloriran les se pojavlja večinoma pri starejših drevesih, ki pa je ponavadi bolj rdečerjav in ga pri bukvi imenujemo »rdeče srce«. Za rdeče srce pa je značilno močno otiljenje trahej, ki med drugim otežujejo impregnacijo lesa. Branike so razločne. Kasni les vsebuje manj trahej in je nekoliko temnejši od ranega. Traheje so difuzno razporejene, so velikosti $100 \mu\text{m}$ in so na prečnem prerezu vidne z lupo. Zelo značilni so številni in široki trakovi, ki so na površini vidni kot rdečkasta vretenca, na radialni pa kot očitna, do več milimetrov visoka zrcala, ki zelo vplivajo na izgled lesa. Les se zelo dobro cepi, struži, lušči, reže v furnirje in predvsem po parjenju se zelo dobro upogiba. Zelo dobro se žeblija, vijači, lepi in polira. Ročna ali strojna obdelava je enostavna, zaradi visoke gostote lesa je nekoliko povečano krhanje orodij in nekoliko povečana poraba energije. Z izjemo rdečega srca se dobro impregnira. Nezaščiten bukovina je podvržena okužbi z glivami in insekti in je le zmerno trajna. Za sušenje se, zaradi visoke gostote, nagnjenosti k diskoloraciji, zvijanju, pokanju in nastanku rjavordečih obarvanj, priporoča blag režim sušenja. Površinsko se brez težav obdeluje z vsemi komercialnimi laki. Bukovina nima specifičnega vonja in okusa, ima pa veliko ogrevalno moč.

Zaradi pogostosti (je naš najbolj razširjen listavec), velikih dimenzij in dobrih lastnosti bukovega lesa je bukev gospodarsko najbolj pomembna drevesna vrsta pri nas. Na trgu jo najdemo kot hlodovino, žagan les, furnir, vezan les in razne polizdelke. Ločeno se prodaja neparjena, parjena in beljena bukovina. Je zelo uporaben les in se uporablja za gradbeno mizarstvo, stopnice, opaže, parket, pohištvo, palete, igrače, vezane, furnirske, mizarske, iverne in vlaknene plošče, celulozo in celo za zelo kvalitetno oglje. Krivljen in vezan les se uporablja predvsem za šolsko in pisarniško pohištvo, pri katerem je potrebna predvsem trda

površina. Ustrezno obdelan in prepariran les bukve pa je odličen za izdelavo železniških pragov.

Bukov les je pomembna industrijska surovina, na kateri temelji proizvodnja luščenega furnirja in vezanega lesa, ki predstavlja izhodišče za široko paleto najvrednejših lesnih proizvodov. Bukovina se poleg tega uporablja tudi za rezan furnir, pohištvo, galanterijske izdelke, ročaje orodij, železniške pragove in redkeje za konstrukcije (Čufar, 2006).

2.12.2 Navadna smreka (*Picea abies* Karst)

Smreka je Evropska drevesna vrsta. Vzhodna meja njenega areala poteka od Finske do Karpatov, južna je na Balkanu in v Pirenejih, zahodna pa v osrednji Franciji. Na severu sega v Skandinavijo do 70° severne širine. Na severovzhodu pa sklenjeno prehaja v areal sibirske smreke. Je borealno-alpska rastlina in ji ugaja hladnejše celinsko podnebje z obilo padavinami, ki ohranjajo sveža tla in vlažno ozračje (Slika 39).



Slika 39: Areal navadne smreke

V Sloveniji naravno raste v dveh predelih, v Alpah v nadmorski višini od 800 m do 1800 m in v Dinarskem gorstvu v mraziščih od 600 m do 1000 m nadmorske višine. Sajena in pospeševana pa danes raste po vsej Sloveniji, izjema so samo močvirna rastišča v panonskem svetu, obrečne nižine in suhi predeli sredozemskega sveta. V zadnjih nekaj stoletjih so se pod gospodarskim vplivom razvili predvsem širni smrekovi gozdovi na Pohorju, Jelovici in Pokljuki. V Dinarskem svetu pa se smreka pojavlja v mraziščnih dolinah in v vrtačah, kjer se zadržuje hladen in vlažen zrak. Lepo razvita mrazišča smrekovja v Sloveniji so v

Trnovskem gozdu, na Kočevskem in v Snežniškem pogorju. Najdemo jo tudi v nižinskem delu Slovenije, vendar pa je tam večinoma antropogenega nastanka.

Smreko so podobno kot v vsej srednji Evropi tudi v Sloveniji močno razširili v 2. polovici 19. stoletja. Zaradi hitre in ravne rasti ter kakovostnega lesa je omogočila največji vrednostni prirastek na enoto površine. Nekoč redkeje razširjena smreka je tako postala naša gospodarsko najpomembnejša drevesna vrsta. Po podatkih iz leta 2001 je smreka z 32 % lesne zaloge skupaj z bukvijo naša najpogostejša drevesna vrsta.

Smreka je vednozeleno, do 50 m visoko iglasto drevo s stožčasto krošnjo. Deblo je ravno, gladko, enakomerno razvito do vrha in polnolesno. Rast je v prvih letih počasna in je močno odvisna od količine svetlobe, ki prodre do listov. Več svetlobe pomeni večji prirastek in obratno. Pospeševanje rasti traja do približno 35. leta, ko je na višku in tedaj prirašča do 70 cm letno. Doseže starost do 300 let in več.

Smrekovina je lahek, mehak, elastičen les smreke. Njegova gostota (gostota $r_0 = 300...430...640 \text{ kg/m}^3$) je nizka do srednja in močno variira, odvisna pa je od samega rastišča. Les je večinoma rumenkastobel, v starosti tudi rumenkastorjav, ki vsebuje smolne kanale, ti pa so majhni, vidni le z lupo in so pretežno posamezni. Smrekovina ima neobarvano jedrovino, zato se beljava in jedrovina barvno ne ločita. Svež les diši po smoli. Širina branik je odvisna od rastišča in je lahko zelo ozka ali pa zelo široka. Branike pa so zelo razločne. Prehod iz svetlega, belkastega ranega lesa do rdečkastorumenega kasnega lesa je večinoma postopen. Krčenje je zmerno. Les se lahko cepi, lepo lušči in je le malo nagnjen k zvijanju in pokanju. Obdeluje se z lahkoto, brez težav se površinsko obdeluje z vsemi komercialnimi laki, lepi se dobro, suši se brez težav, dobro pa se tudi žeblja in vijachi. Nezaščiten les je le zmerno odporen proti atmosferilijam in neodporen proti insektom in glivam. Pri uporabi na prostem mora biti zato smrekovina pravilno vgrajena in zaščitena oz. površinsko obdelana. Zaradi nizke vsebnosti ekstraktivov je les kemično komajda aktiven. Ob stiku z vodo, kislinami, bazami, alkoholom, maščobami, olji, bakrom ali medenino ne pride do obarvanja. Ob stiku z železom se les sivkasto obarva, železo pa ne korodira.

Smrekovina se uporablja v gradbeništvu, pohištveni industriji, papirni industriji, pri izdelavi glasbil in celo za novoletna drevesa. Poseben pomen ima kot gradbeni in konstrukcijski les za visoke in nizke gradnje. Uporablja se za ostrešja in konstrukcije v industrijskih halah, športnih dvoranh, za mostove, za rudniške in ogrodne konstrukcije, za skeletna konstrukcije, stene, stropne, stopnice, okna, fasade, vrata, tla, balkone, pergole, vhodna vrata in ograje, za betonske opaže, drogove, zaboje, palete, igrače, in talne kocke. Primerna je tudi za proizvodnjo lesnih tvoriv (vezane plošče, mizarske plošče, iverne in vlaknene plošče), kot tudi za proizvodnjo celuloze in papirja. Na trgu jo najdemo kot hlodovino, žagan les in furnir.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIAL

3.1.1 Uporabljen les

V raziskavi smo uporabili pomembnejši gospodarski lesni drevesni vrsti v Sloveniji, les bukve (*Fagus sylvatica* L) in smreke (*Picea abies* Karst.) ter aluminij, ki nam je služil za čim bolj realno primerjavo pri meritvah med procesi utrjevanja FF lepila.

3.1.2 Uporabljeno lepilo

Uporabili smo eno izmed prvih sintetičnih lepil, FF lepilo, tipa novolak (Slika 40), za proizvodnjo vezanega lesa, slojnatega lesa in za druge proizvode, namenjene za furniranje in lepljenje podobnih lesnih kompozitov.



Slika 40: FF lepilo tipa novolak, uporabljeno v raziskavi

3.1.3 Uporabljena naprava

Oscilacijske meritve, ki smo jih izvedli z reometrom z nastavljivo strižno napetostjo ARES G2 (Slika 41), proizvajalca TA Instruments, smo preko računalniškega paketa TRIOS in Excel obdelali, analizirali in primerjali.



Slika 41: Reometer Ares G2, proizvajalca TA Instruments, uporabljen v raziskavi

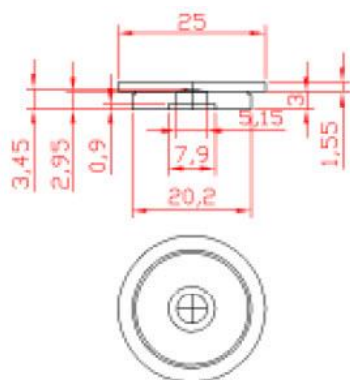
3.2 METODE DELA

Z oscilacijskim testom, ki ga omogoča reometer »Ares G2«, smo proučevali reološke lastnosti FF lepil med procesom utrjevanja pri različnih hitrostih segrevanja. Spremljali in primerjali smo G' in G'' FF lepila na smrekovih in bukovih diskah z vrednostmi za lepilo na aluminijastih diskah ter na osnovi presečišč obeh krivulj ugotavljali točko želiranja in zamreženja lepila.

3.2.1 Izdelava in geometrija vzorcev

Za proučevanje reoloških lastnosti lepil se najpogosteje uporabi geometrija vzporednih plošč (ang. parallel plate). V raziskavi smo najprej uporabili standardne aluminijaste diske, ki smo jih dobili od proizvajalca naprave ARES G2 in so nam služili zgolj za primerjavo in kontrolo meritev pri proučevanju reoloških lastnosti FF lepila. Nas so predvsem zanimale reološke lastnosti FF lepila v sistemu les-lepilo-les, zato smo kasneje aluminijaste diske zamenjali z

zračno suhimi diski iz smrekovine (*Picea abies* Karst) in bukovine (*Fagus sylvatica* L) okroglih oblik, z zunanjim premerom 25,0 mm in manjšim, notranjim premerom 20,2 mm (Slika 42).



Slika 42: Dimenzija diska za preskušanje na reometru ARES G2

Leseni diski (Slika 43) so bili narejeni na CNC stroju, namenjenemu za struženje lesnih izdelkov in polizdelkov v podjetju Pohištvo Horvat Anton s.p. v Murski Soboti.



Slika 43: Zračno suhi diski (z leve proti desni): smrekovega in bukovega lesa ter aluminija

3.2.2 Vpenjanje diskov v čeljusti reometra ARES G2

Diske smo s pomočjo ključa za privijanje (Slika 44 LEVO) vpeli v čeljusti reometra (Slika 44 DESNO) in določili stičišče obeh ploskev.



Slika 44: Čeljusti reometra ARES G2 za vpenjanje vzorcev (LEVO spodnja in zgornja čeljust s ključem za privijanje, DESNO glava čeljusti reometra z vijaki za pritrdjevanje diskov)

Čeljusti smo nato razmaknili in z injekcijsko brizgalko nanесли FF lepilo (Slika 45). Zatem smo čeljust spet zbližali na razdaljo 0,1 mm ter začeli s poskusom.



Slika 45: Nanos FF lepila na lesene diske

Pri nanašanju lepila na diske smo morali biti zelo previdni, saj so površine diskov zelo majhne, zato sila, ki je potrebna, da stisnemo diske skupaj, lahko iz lepilnega spoja iztisne lepilo in potem dejansko merimo silo trenja med diski in ne samega utrjevanja lepila.

Vpete diske smo po končanem poskusu (Slika 46) odvili iz čeljusti reometra in jih nadomestili z novimi diski. FF lepilo smo segrevali pri različnih hitrostih: 10°C /min, 20°C /min, 30°C /min, 40°C /min, 50°C /min in 60°C /min. Narejenih je bilo več ponovitev (3-5) pri določeni hitrosti segrevanja in različnih vrstah podlage (aluminijasti, bukovni in smrekovi diski).



Slika 46: Diski po končanem utrjevanju FF lepila (z leve proti desni: aluminij, bukev, smreka)

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

Rezultate meritev smo s pomočjo računalniškega paketa TRIOS in Microsoft Excel-a obdelali, analizirali in jih ponazorili z grafi.

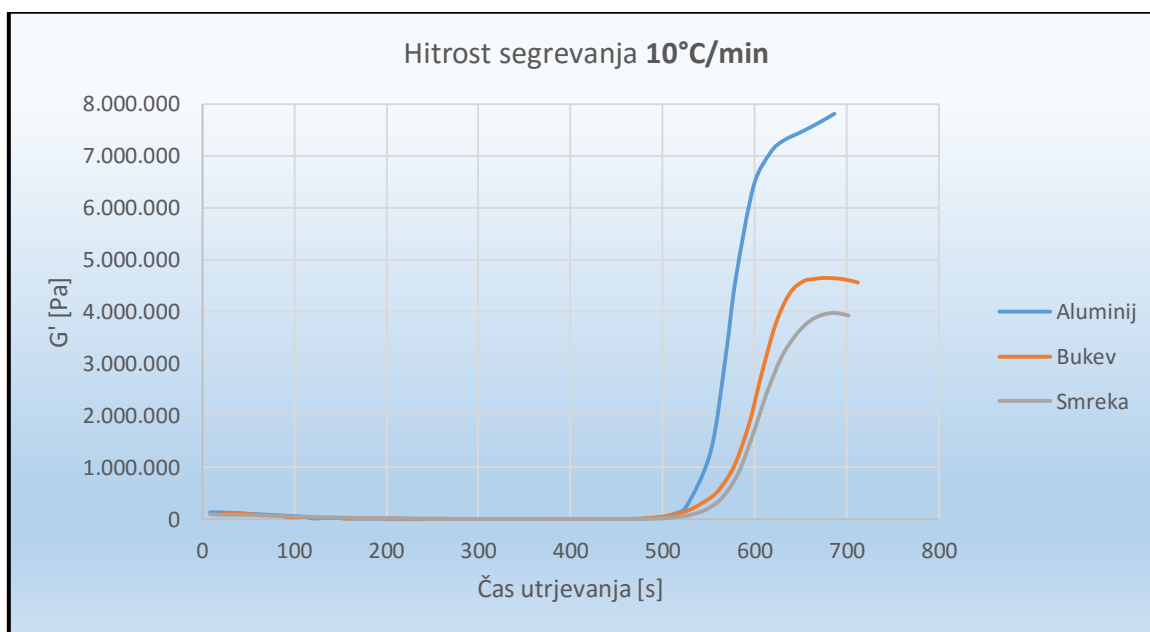
Z oscilacijskimi testi smo določili oba strižna modula (G' in G''), iz presečišč krivulj G' in G'' pa smo odčitali točko želiranja in na osnovi maksimuma G'' določili še točko zamreženja FF lepila. Ker je bilo narejenih več poskusov pri vsaki hitrosti segrevanja FF lepila in različnih vrstah podlag, smo za prikaz rezultatov izbrali le eno reprezentativno meritev za posamezno kombinacijo.

Vse meritve so bile izvedene pri frekvenci obremenjevanja 1 Hz. Deformacija je bila 0,01 rad, razmik med ploščama oziroma diskoma pa je znašal 0,5 mm. Na napravi ARES G2, ki omogoča kontinuirano spremljanje reoloških lastnosti lepil med procesom utrjevanja, smo uporabili sinusoidno obremenitev, ki je osnova za izračun G' in G'' .

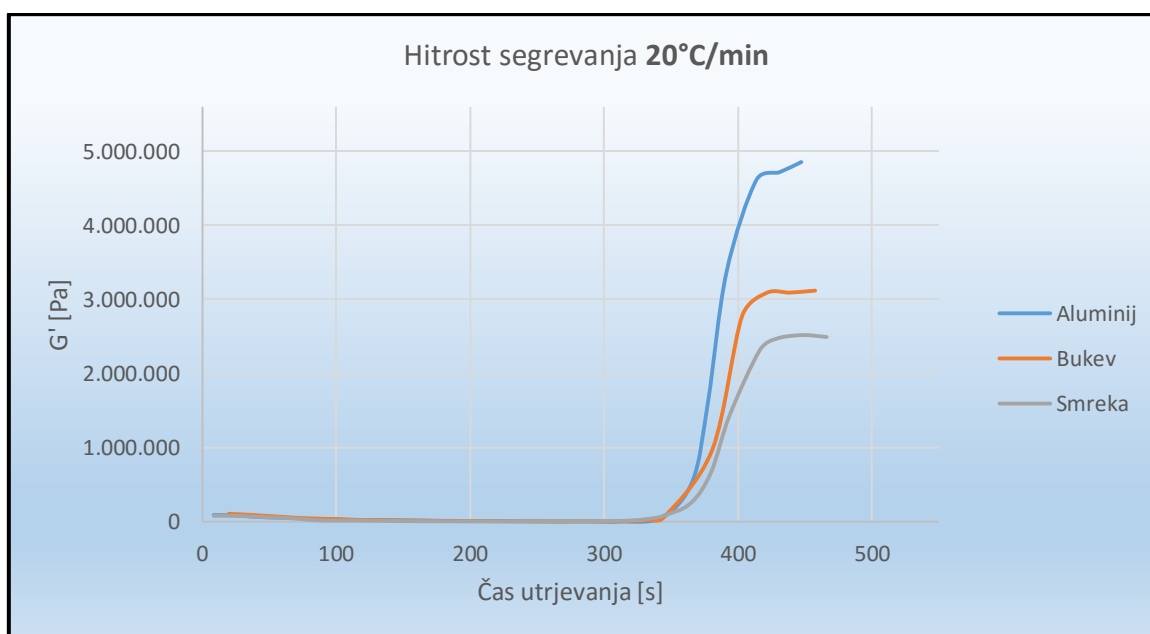
Vrednosti G' in G'' FF lepila so se po določenem času ustalile, zato smo pri hitrosti segrevanja 10°C/min z meritvami zaključili po približno 700 sekundah, pri hitrosti segrevanja 20°C/min po 450 sekundah, pri 30°C/min po 350 sekundah in pri hitrostih segrevanja 40-60°C/min po približno 250-300 sekundah.

4.1 VPLIV PODLAGE NA ELASTIČNI STRIŽNI MODUL FF LEPILA PRI RAZLIČNIH HITROSTIH SEGREVANJA IN VRSTAH PODLAGE

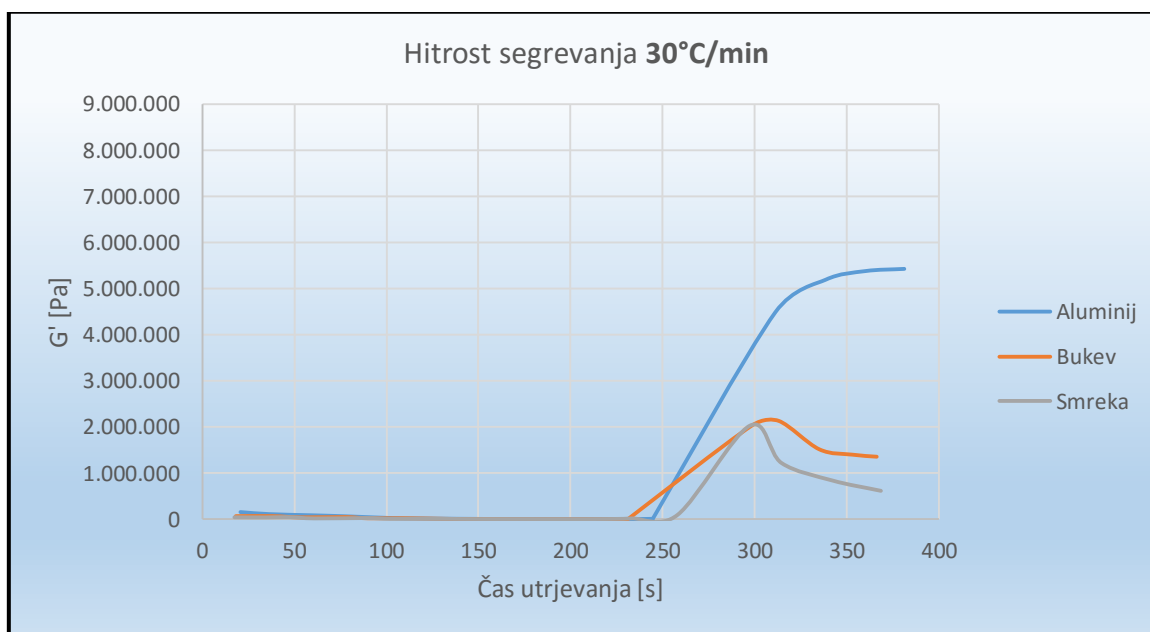
Na slikah od 47 do 52 je prikazana odvisnost G' FF lepila od časa utrjevanja glede na vrsto podlage (aluminijasti, bukovi in smrekovi diski) pri hitrostih segrevanja 10°C/min (Slika 47), 20°C/min (Slika 48), 30°C/min (Slika 49), 40°C/min (Slika 50), 50°C/min (Slika 51) in 60°C/min (Slika 52).



Slika 47: Vpliv podlage na elastični strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 10°C/min.



Slika 48: Vpliv podlage na elastični strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 20°C/min.

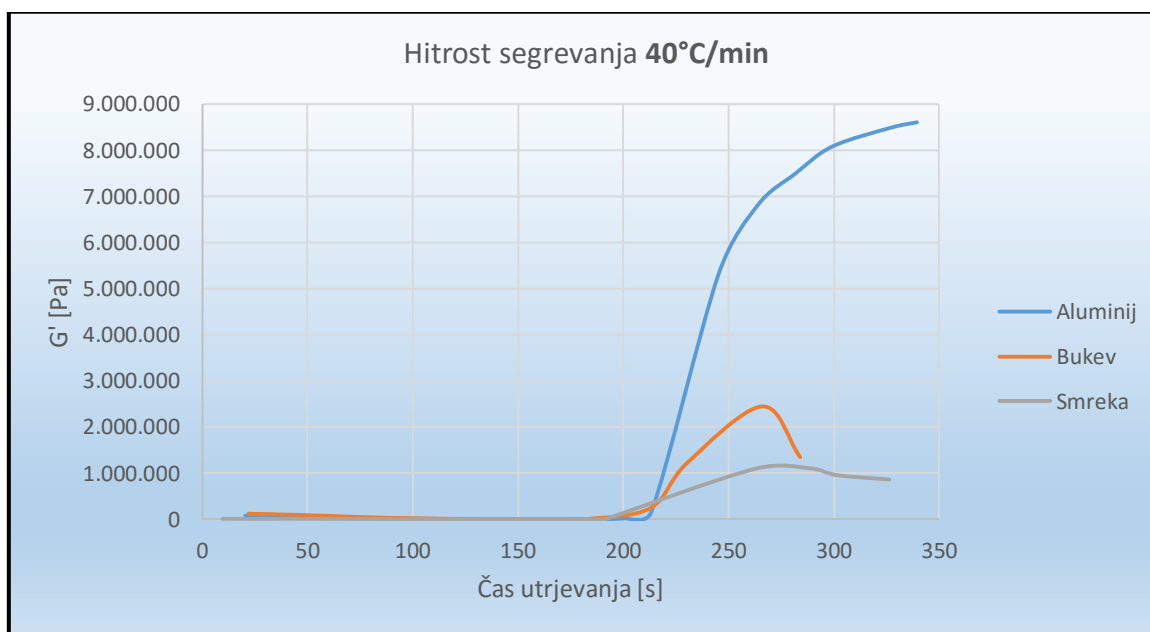


Slika 49: Vpliv podlage na elastični strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 30°C/min.

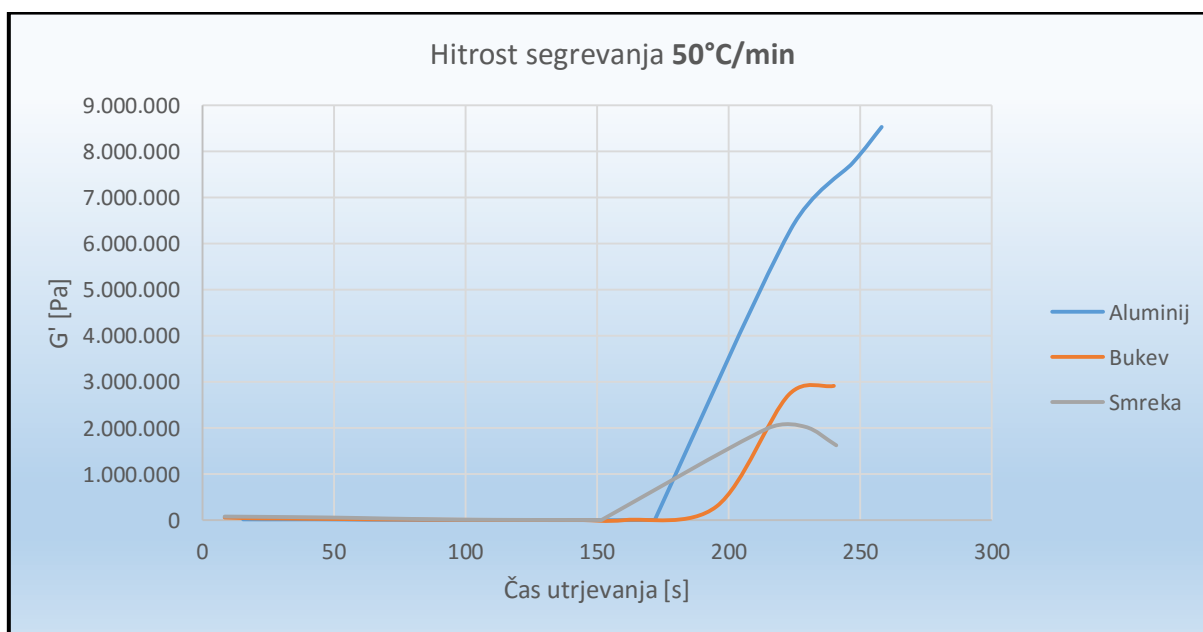
Iz grafov (slike od 47 do 52) je razvidno, da na G' FF lepila vplivata hitrost segrevanja in podlaga. G' FF lepila je pri nižjih hitrostih segrevanja (Slika 47) začel naraščati kasneje (približno pri 550 sekundah) kot pri višjih hitrostih (Slika 52) (približno pri 150 sekundah).

Pri uporabi aluminijastih diskov je G' FF lepila pri vseh hitrostih segrevanja naraščal prej kot pri uporabi lesenih diskov. Če pa primerjamo uporabo bukovih diskov s smrekovimi, pa je pri vseh hitrostih segrevanja, G' FF lepila pri smrekovih diskih v splošnem naraščal kasneje kot pri bukovih diskih, a je bila razlika zanemarljiva.

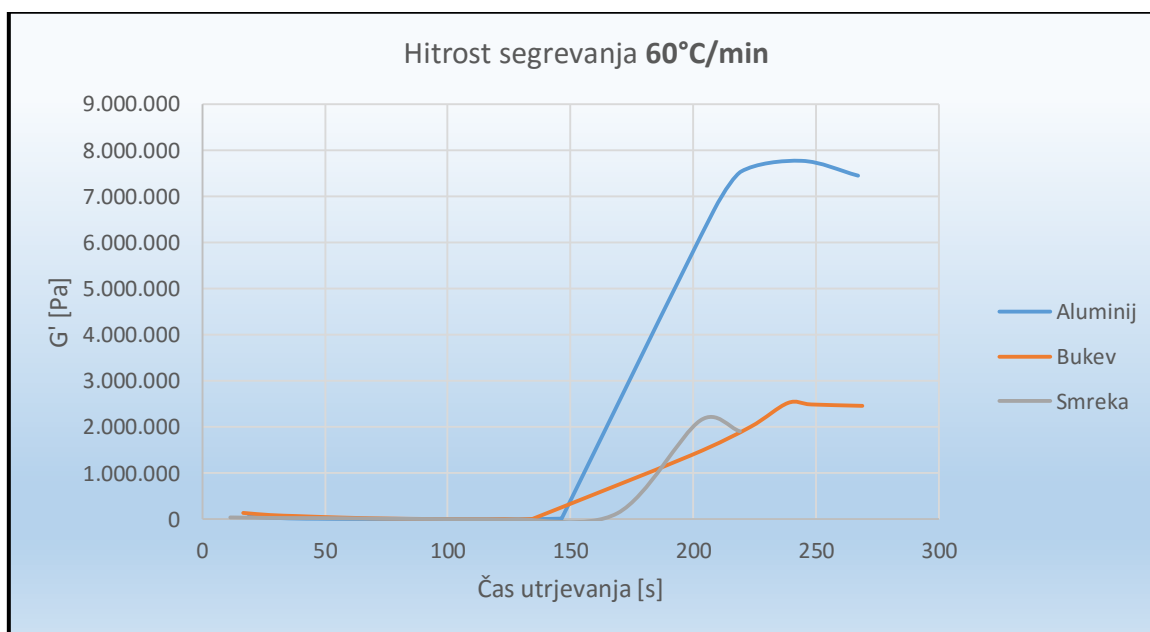
Vrednosti G' FF lepila se razlikujejo glede na vrsto podlage. Pri uporabi aluminijastih diskov vrednosti naraščajo vse do 8MPa, medtem ko pri bukovih in smrekovih diskih ne opazimo bistvenih razlik (vrednosti G' so pod 5MPa).



Slika 50: Vpliv podlage na elastični strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 40°C/min.



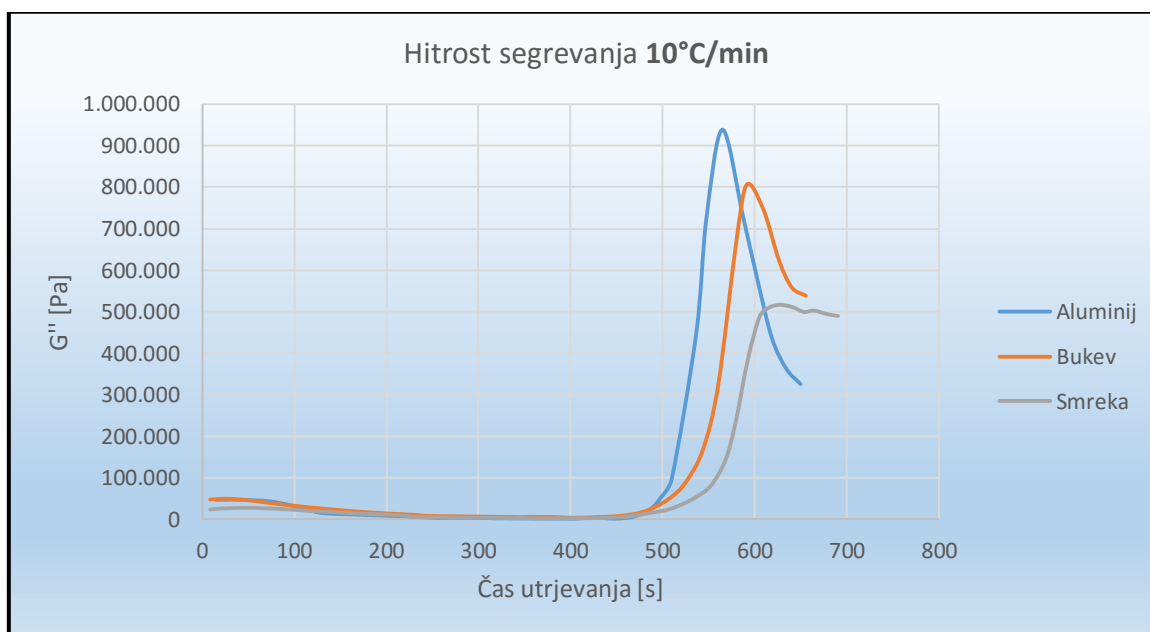
Slika 51: Vpliv podlage na elastični strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 50°C/min



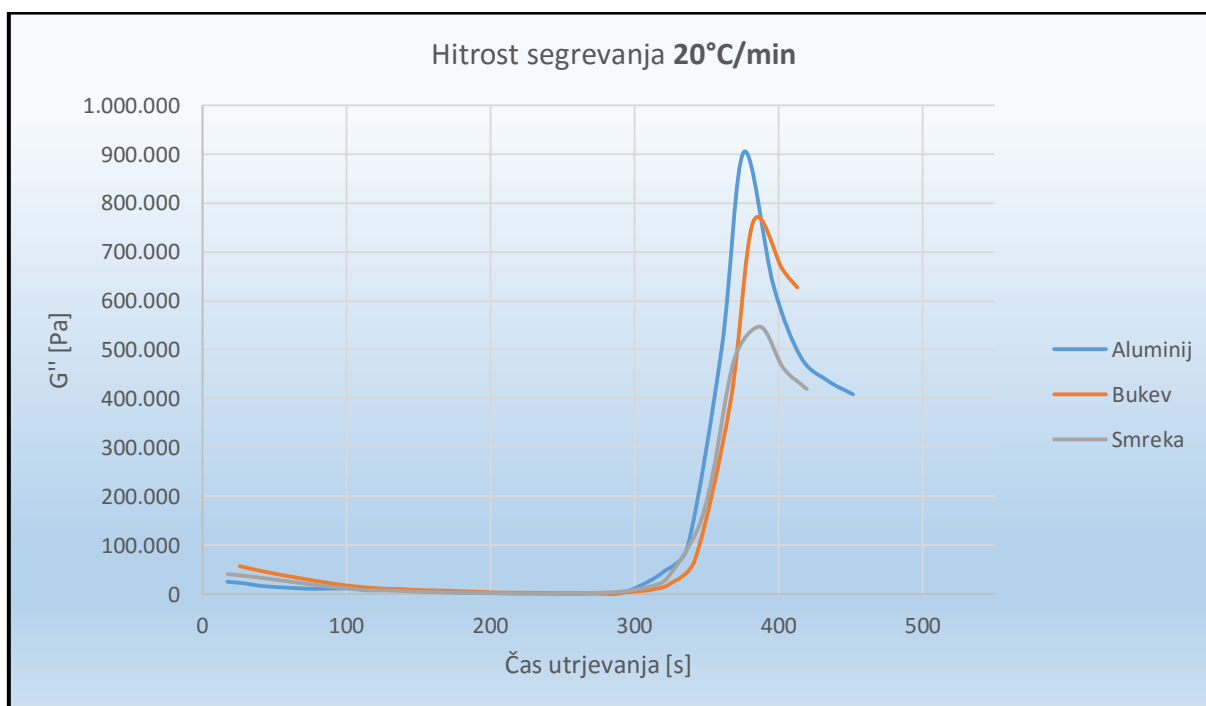
Slika 52: Vpliv podlage na elastični strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 60°C/min.

4.2 VPLIV PODLAGE NA VISKOZNI STRIŽNI MODUL FF LEPILA PRI RAZLIČNIH HITROSTIH SEGREVANJA IN VRSTAH PODLAGE

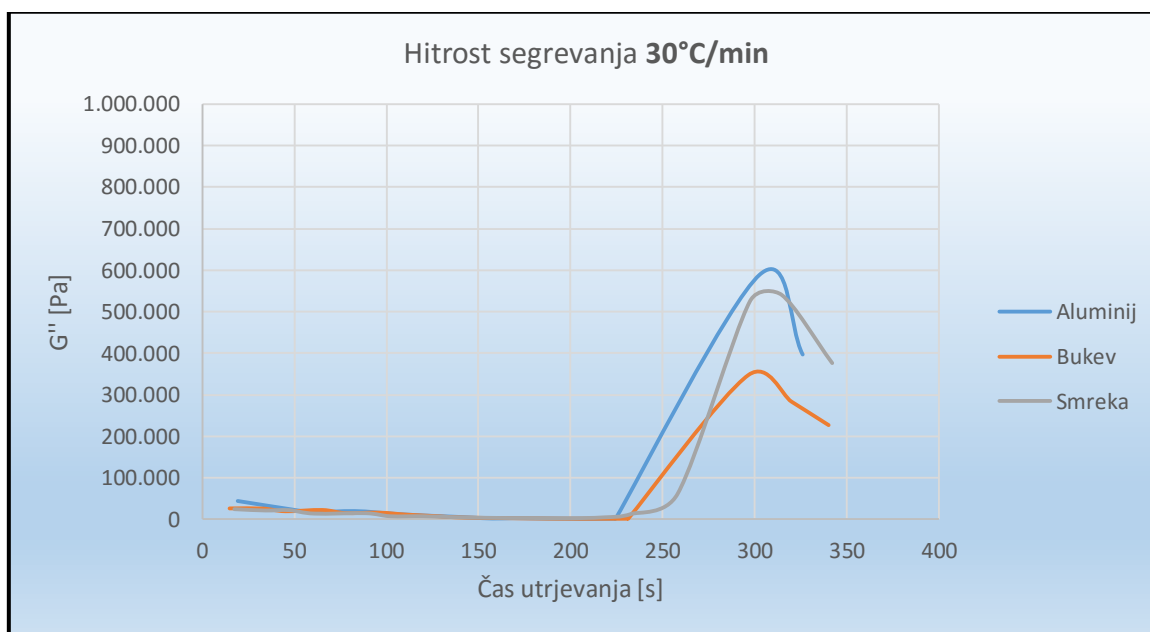
Na slikah od 53 do 58 je prikazana odvisnost G'' FF lepila od časa utrjevanja glede na vrsto podlage (aluminijasti, bukovi in smrekovi diski) pri hitrostih segrevanja 10°C/min (Slika 53), 20°C/min (Slika 54), 30°C/min (Slika 55), 40°C/min (Slika 56), 50°C/min (Slika 57) in 60°C/min (Slika 58).



Slika 53: Vpliv podlage na viskozni strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 10°C/min.



Slika 54: Vpliv podlage na viskozni strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 20°C/min.

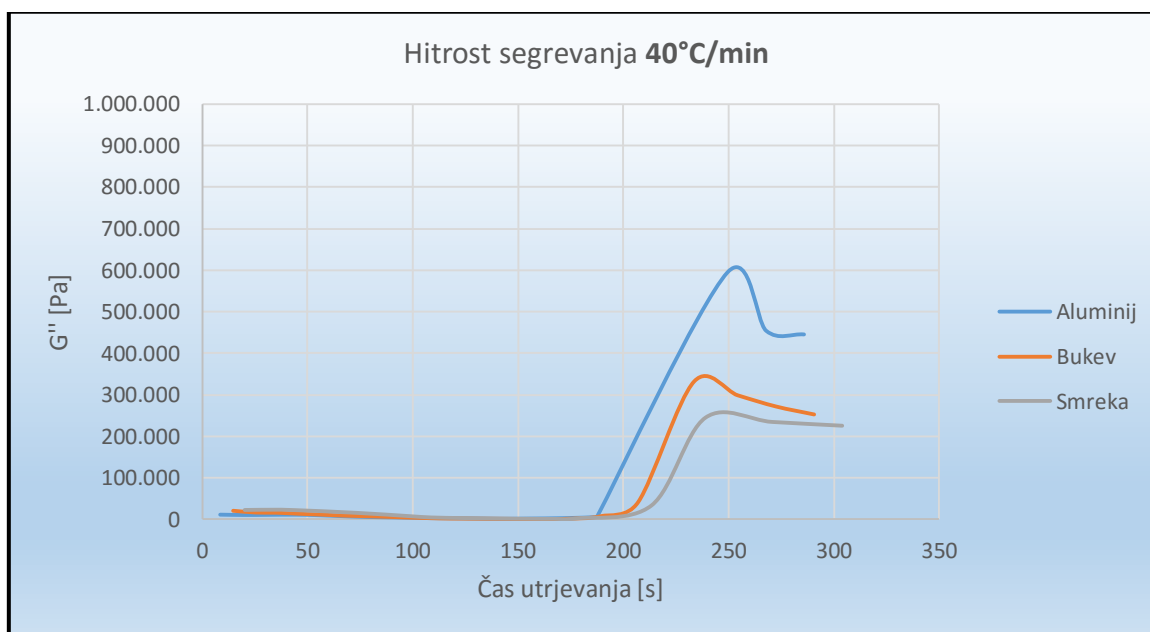


Slika 55: Vpliv podlage na viskozni strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 30°C/min.

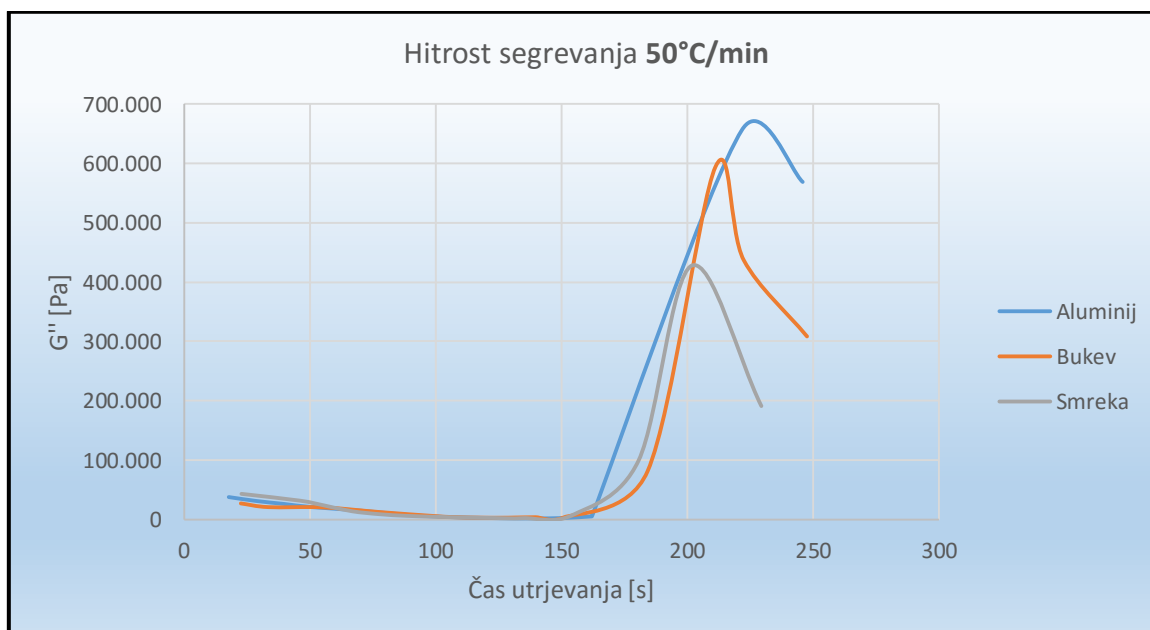
Iz grafov (slike od 53 do 58) je razvidno, da podobno kot na G' FF lepila, tudi na G'' FF lepila vplivata hitrost segrevanja in podlaga. G'' FF lepila je pri višjih hitrostih segrevanja (Slika 53) začel prej naraščati (približno pri 550 sekundah) kot pri nižjih hitrostih (Slika 58) (približno pri 150 sekundah).

Pri uporabi aluminijastih diskov je G'' FF lepila, podobno kot pri G' , naraščal prej kot pa pri uporabi lesenih diskov. Če pa primerjamo uporabo bukovih diskov s smrekovimi, pa je G'' FF lepila pri smrekovih diskih v splošnem naraščal kasneje kot pri bukovih diskih.

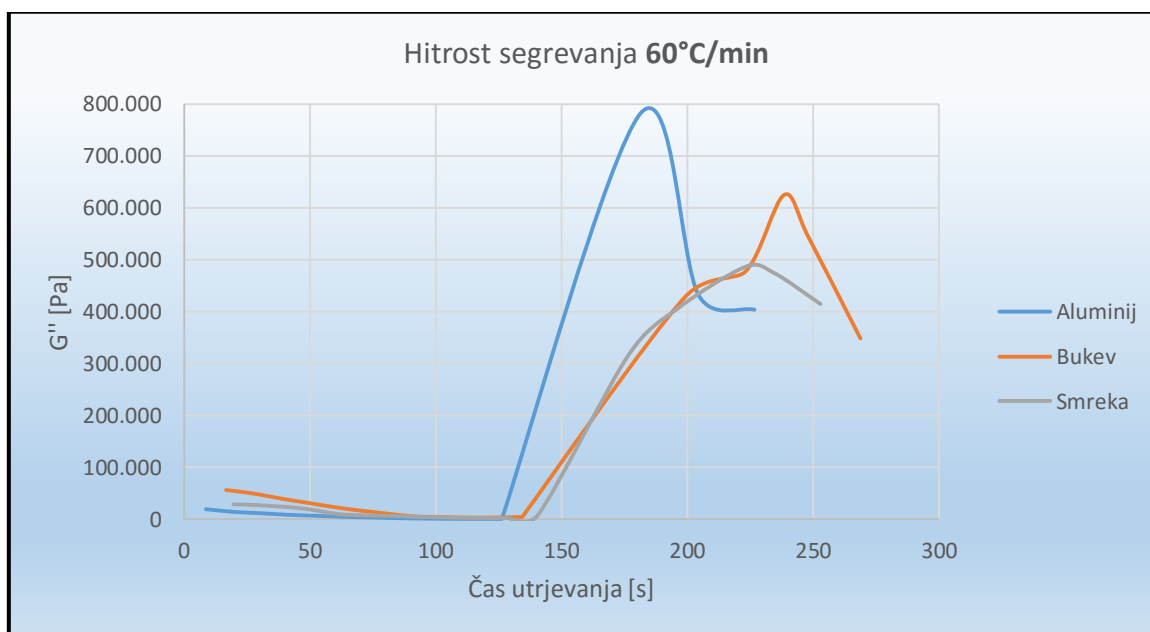
Vrednosti G'' FF lepila se razlikujejo glede na vrsto podlage. Pri uporabi aluminijastih diskov vrednosti naraščajo vse do 1MPa, pri uporabi bukovih diskov pa v splošnem lahko opazimo višje vrednosti kot pri uporabi smrekovih diskov.



Slika 56: Vpliv podlage na viskozni strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 40°C/min.



Slika 57: Vpliv podlage na viskozni strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 50°C/min.



Slika 58: Vpliv podlage na viskozni strižni modul FF lepila pri hitrosti segrevanja 60°C/min.

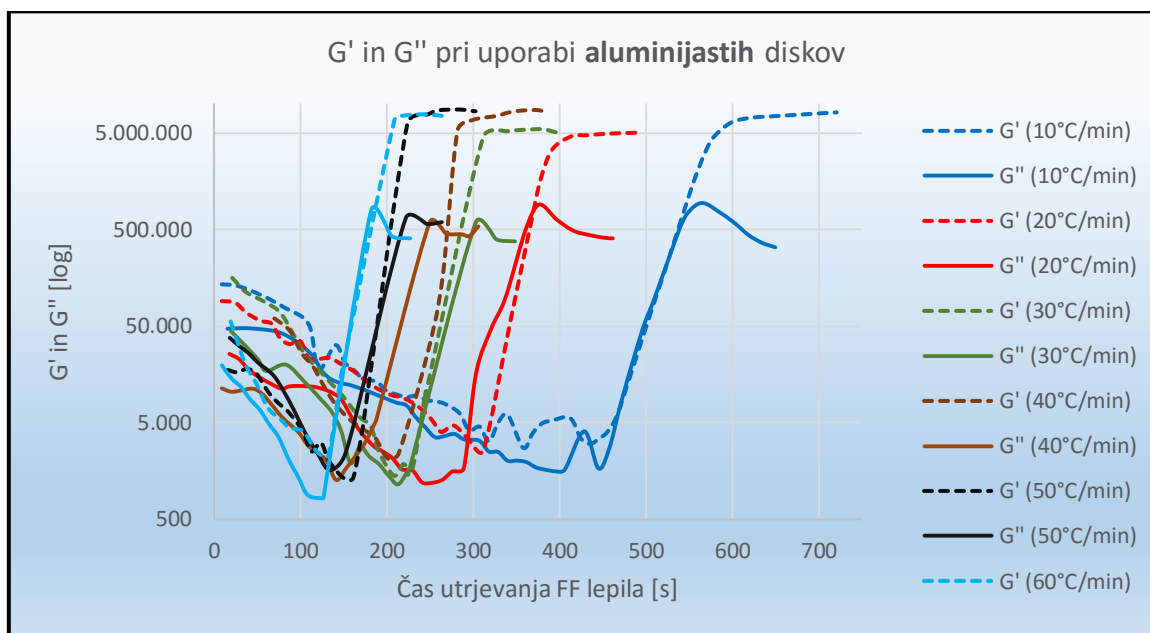
4.3 ELASTIČNI STRIŽNI MODUL G' IN VISKOZNI STRIŽNI MODUL G'' FF LEPILA GLEDE NA PODLAGO PRI RAZLIČNIH HITROSTIH SEGREVANJA

Na slikah od 59 do 61 je prikazana odvisnost G' in G'' pri uporabi aluminijastih (Slika 59), bukovih () in smrekovih diskov (Slika 61) pri različnih hitrostih segrevanja (od 10 do 60°C/min).

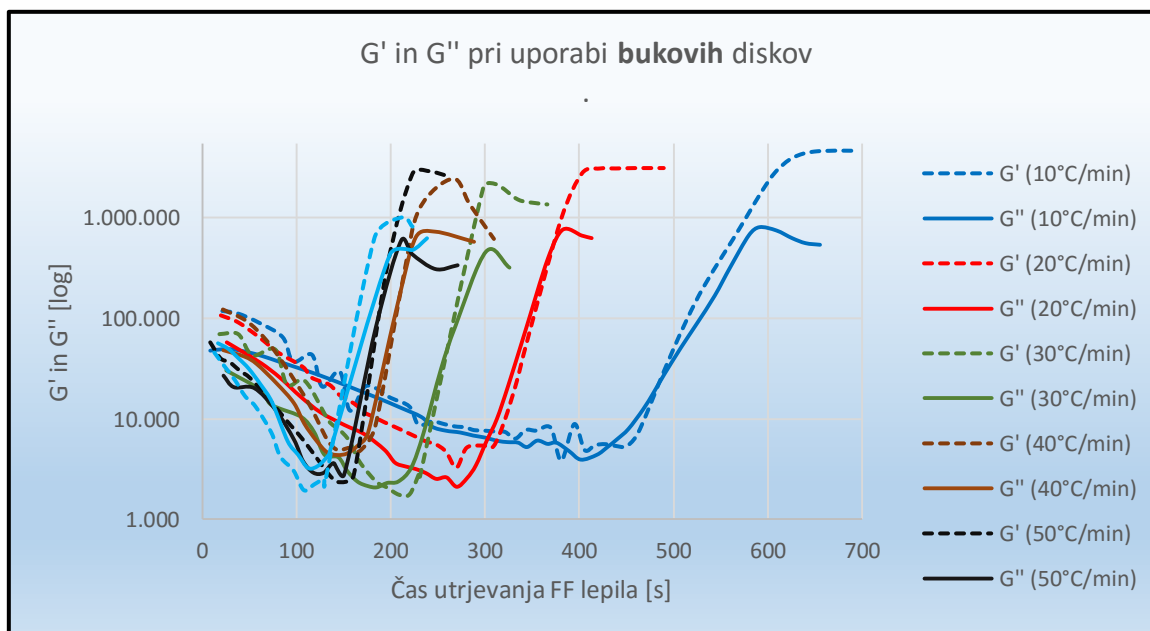
Na osnovi obeh modulov lahko ugotovimo (slika od 59 do 61), da se čas utrjevanja FF lepila, ne glede na vrsto podlage, zmanjšuje z naraščajočo hitrostjo segrevanja.

FF lepilo spada med polikondenzacijska lepila, za katerega je značilno kombinirano utrjevanje. Prvi del krivulje (slike od 59 do 61) predstavlja spremembo lastnosti materiala zaradi segrevanja (fizikalni proces), v nadaljevanju pa je spreminjanje reoloških lastnosti povezano predvsem s kemično reakcijo (kemijsko utrjevanje), kjer se dogajajo spremembe na molekularni ravni.

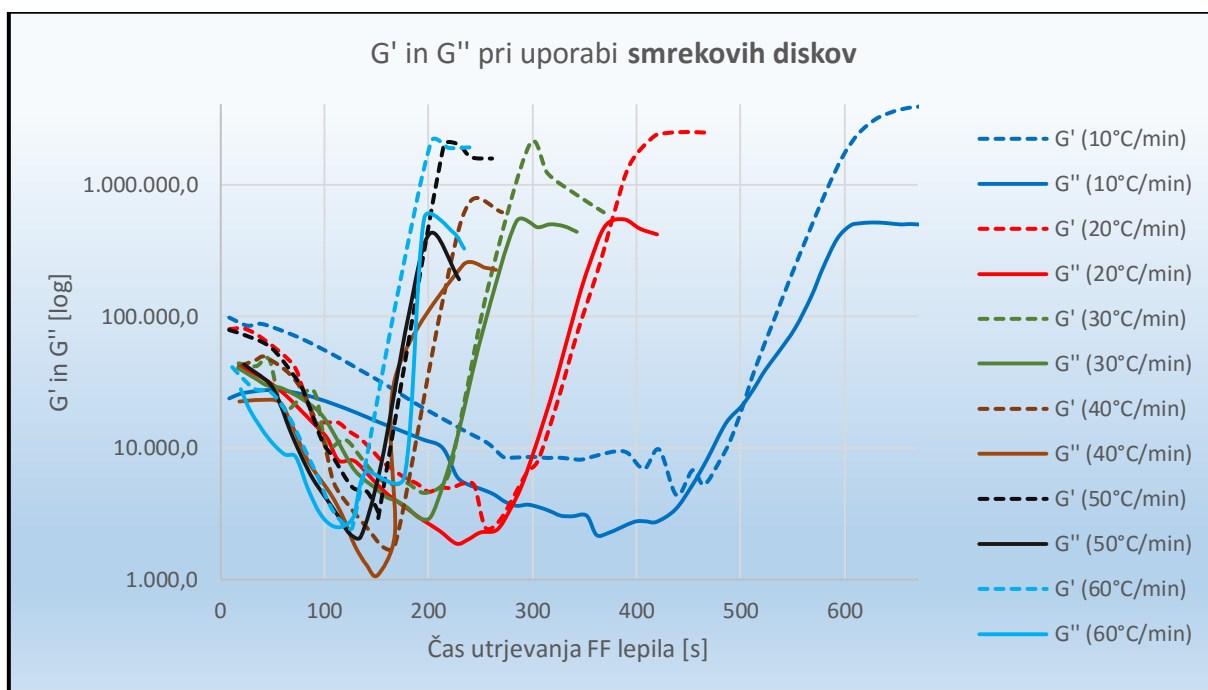
Oba modula v določeni točki skokovito narasteta. Najprej se poveča G'' , kar je posledica povečanja realnega dela kompleksne dinamične viskoznosti zaradi večanja molekulske mase polimerov, nato sledi nenadno povečanje G' , ki je v vseh primerih, ne glede na vrsto podlage, večji od G'' .



Slika 59: Elastični strižni modul G' in viskozni strižni modul G'' pri uporabi aluminijastih diskov.



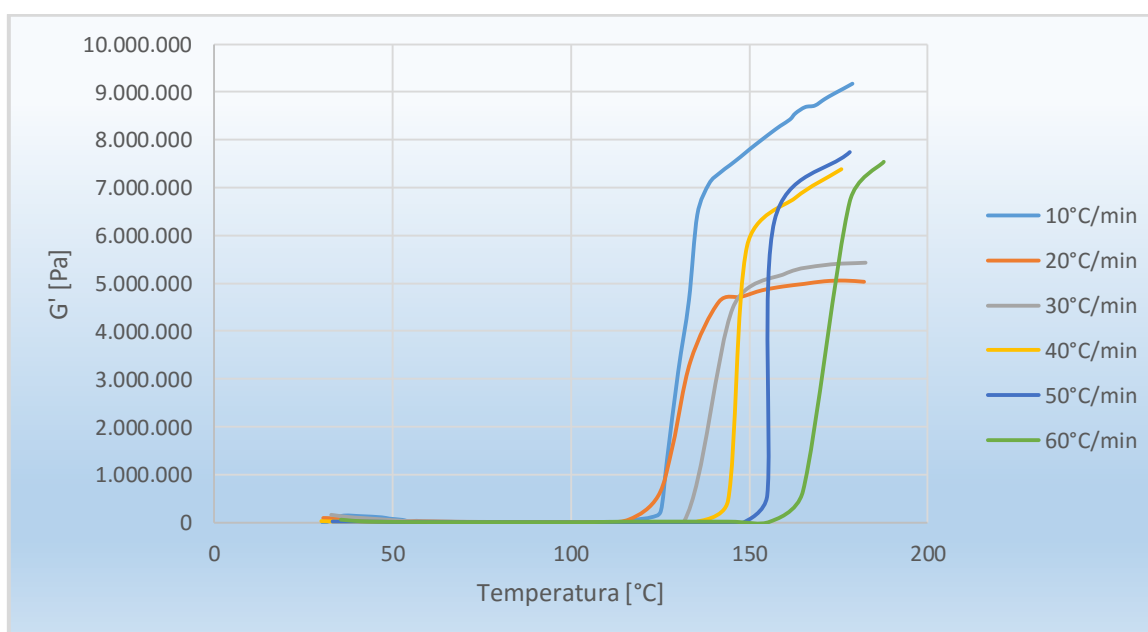
Slika 60: Elastični strižni modul G' in viskozni strižni modul G'' pri uporabi bukovih diskov.



Slika 61: Elastični strižni modul G' in viskozni strižni modul G'' pri uporabi smrekovih diskov.

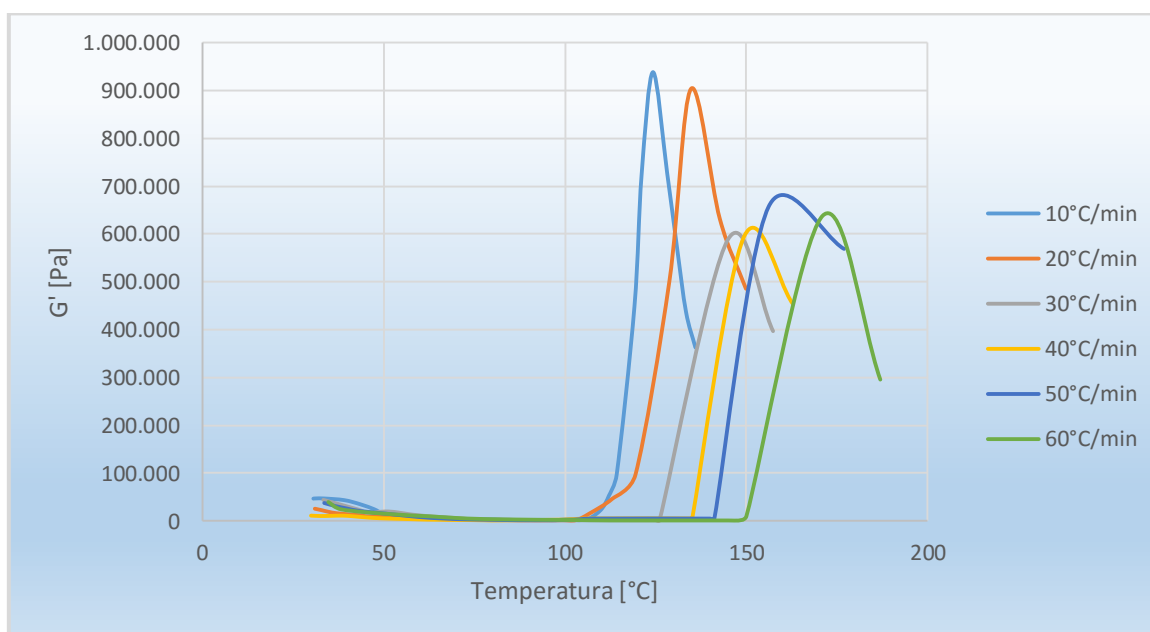
4.4 VPLIV TEMPERATURE NA ELASTIČNI IN VISKOZNI STRIŽNI MODUL FF LEPILA PRI UPORABI ALUMINIJASTIH DISKOV

Kot vidimo tudi temperatura vpliva na G' (Slika 62) in G'' FF lepila (Slika 63) pri uporabi aluminijastih diskov.



Slika 62: Vpliv temperature na elastični strižni modul FF lepila pri različnih hitrostih segrevanja.

Kot lahko razberemo iz grafov (Slika 62 in Slika 63), se z naraščajočo hitrostjo segrevanja povečuje tudi temperatura, pri kateri oba modula začneta naraščati. Pri hitrosti segrevanja $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se to zgodi pri 110°C , pri hitrosti segrevanja $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pa šele pri 150°C . To lahko pojasnimo s prenosom toplote iz lepilnih ploskev v lepilni spoj in s prevodnostjo materiala, saj ima pri nižjih hitrostih segrevanja ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) FF lepilo več časa za utrjevanje, kot pri višjih hitrostih segrevanja ($60^{\circ}\text{C}/\text{min}$) in posledično začne lepilni spoj utrjevati že pri nižji temperaturi.



Slika 63: Vpliv temperature na viskozni strižni modul FF lepila pri različnih hitrostih segrevanja.

4.5 TOČKA ŽELIRANJA IN TOČKA ZAMREŽENJA FF LEPILA GLEDE NA PODLAGO PRI RAZLIČNIH HITROSTIH SEGREVANJA

Po definiciji je točka želiranja stanje polimera, pri katerem nastanejo prve kovalentne vezi v vzorcu lepila, molekulska masa polimera pa naraste proti neskončni vrednosti; je torej prehod med tekočim in gel stanjem.

Za določanje točke želiranja FF lepila smo v naši raziskavi uporabili kriterij presečišč krivulj med G' in G'' , kjer velja, da je $\tan\delta = 1$ (ob predpostavki, da čas za dosego točke želiranja ni odvisen od frekvence obremenjevanja). V praksi se včasih zgodi, da po tem kriteriju ni mogoče določiti točke želiranja, saj se krivulji G' in G'' ne sekata. Zato smo v raziskavi izmed

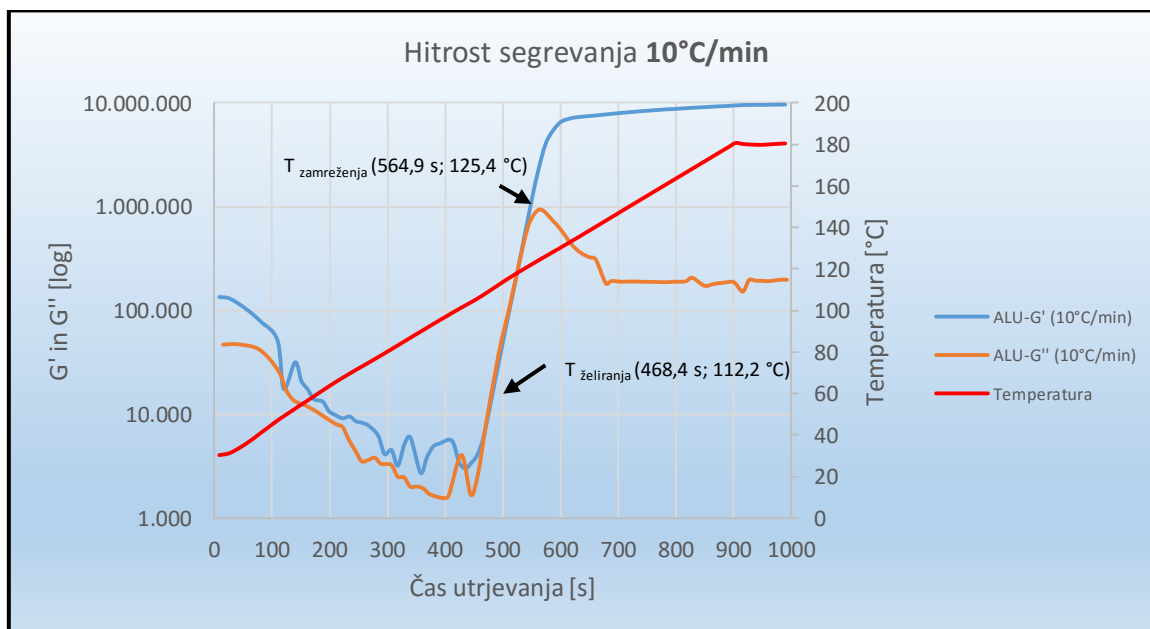
vseh narejenih poskusov pri različnih hitrostih segrevanja in vrstah podlag, izbrali tiste krivulje, kjer je točko želiranja bilo mogoče določiti. Pri različnih hitrostih segrevanja in vrstah podlag smo določili čas utrjevanja FF lepila in temperaturo, pri kateri je lepilo začelo želirati.

Točko zamreženja FF lepila pa smo določili tako, da smo pri G'' poiskali vrh krivulje in odčitano vrednost zapisali tudi na grafih. Pri različnih hitrostih segrevanja in vrstah podlag smo določili čas utrjevanja FF lepila in temperaturo, pri kateri se je zgodilo zamreženje.

4.5.1 Želiranje in zamreženje FF lepila pri hitrosti segrevanja $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

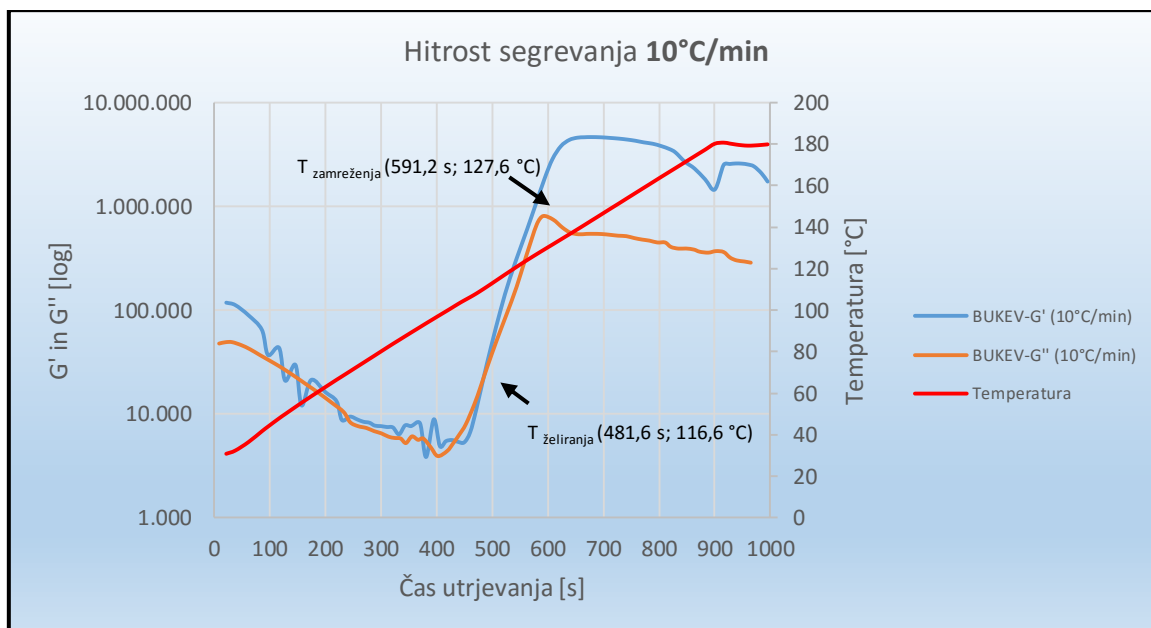
Slike od 64 do 66 prikazujejo odvisnost G' in G'' FF lepila od časa utrjevanja pri uporabi aluminijastih diskov (Slika 64), bukovih diskov (Slika 65) in smrekovih diskov (Slika 66), pri hitrosti segrevanja $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Iz Slika 64 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi aluminijastih diskov doseglo točko želiranja pri 468,4 sekundah in $112,2^{\circ}\text{C}$, točko zamreženja pa pri 564,9 sekundah in $125,4^{\circ}\text{C}$.



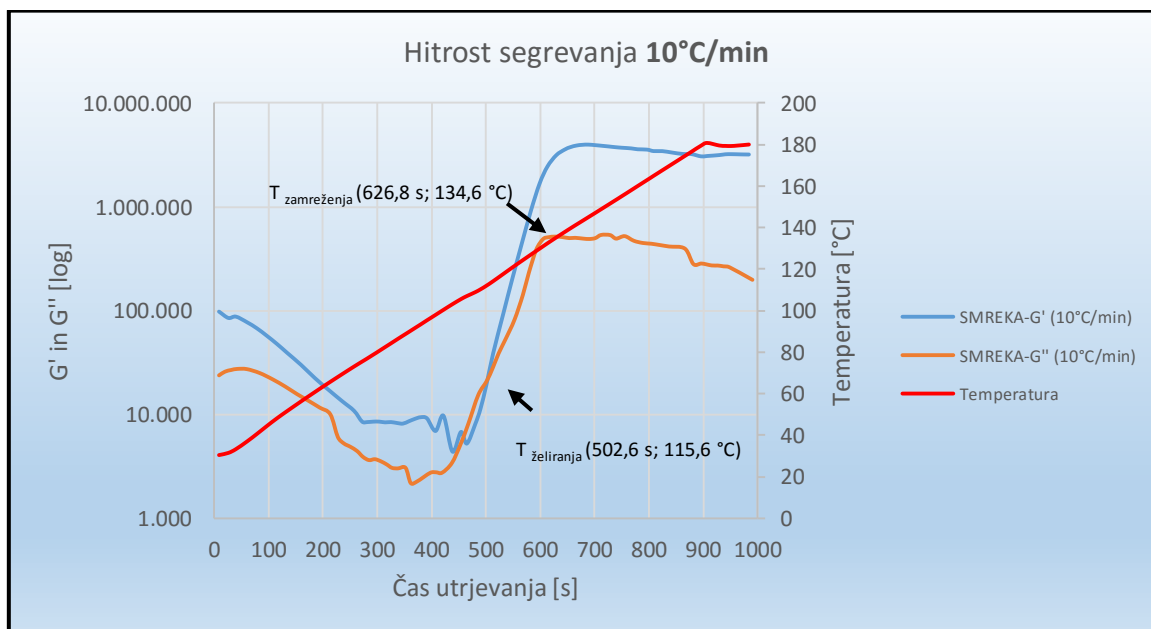
Slika 64: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov pri hitrosti segrevanja lepila $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Iz Slika 65 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi bukovih diskov doseglo točko želiranja pri 481,6 sekundah in 116,6 °C, točko zamreženja pa pri 591,2 sekundah in 127,6 °C.



Slika 65: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi bukovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 10°C/min.

Iz Slika 66 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi smrekovih diskov doseglo točko želiranja pri 502,6 sekundah in 115,6 °C, točko zamreženja pa pri 626,8 sekundah in 134,6 °C.

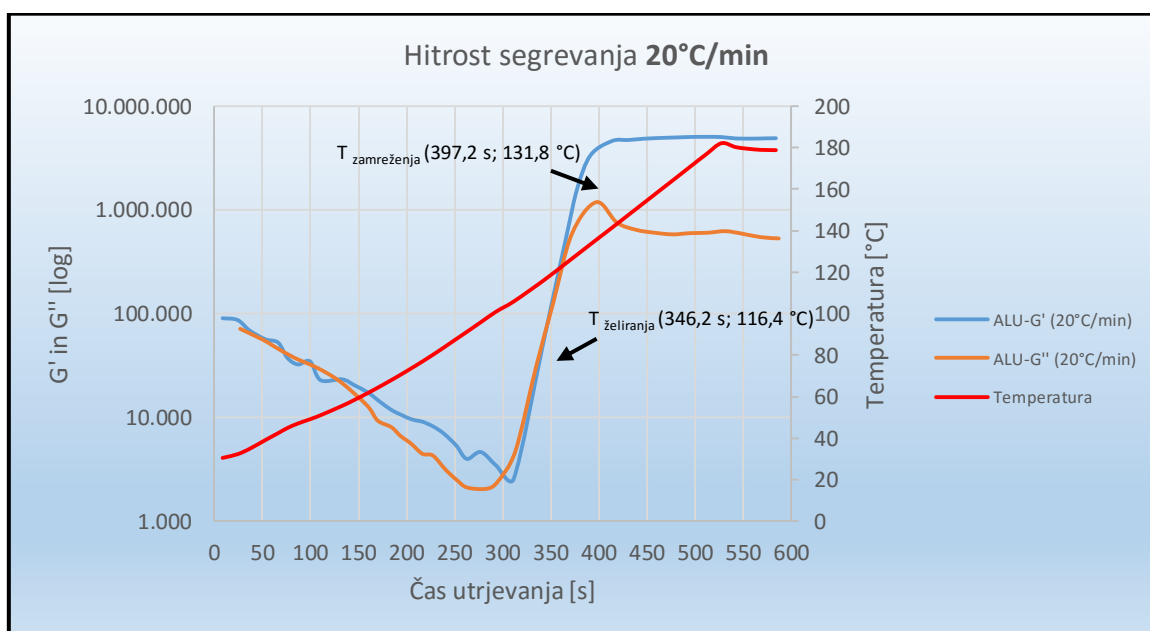


Slika 66: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi smrekovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 10°C/min.

4.5.2 Želiranje in zamreženje FF lepila pri hitrosti segrevanja 20°C/min

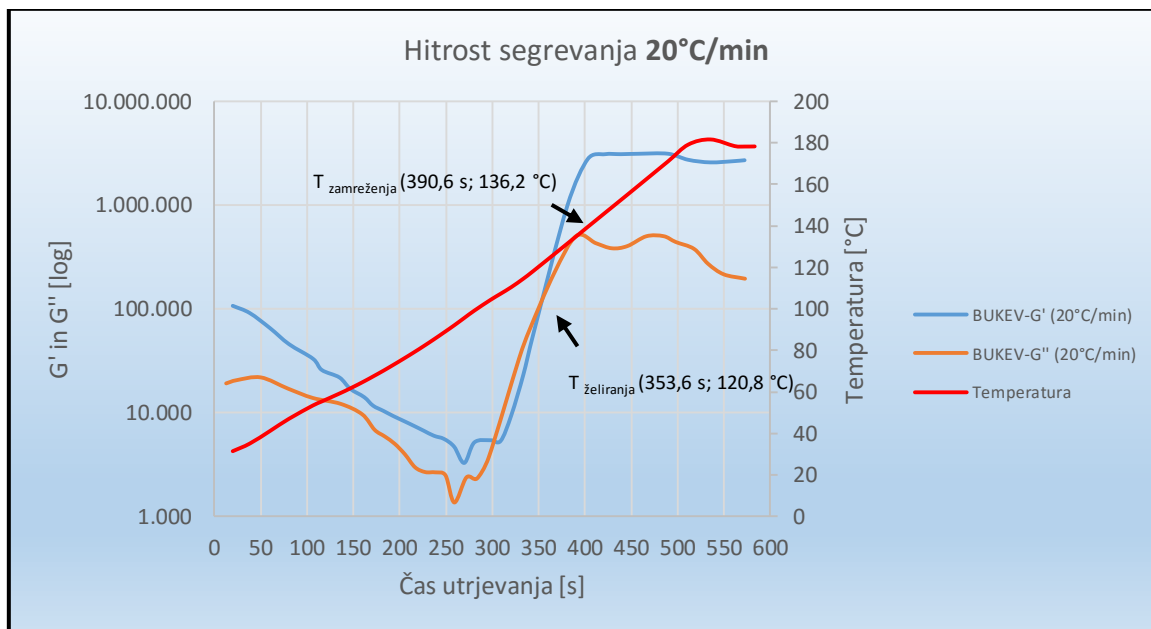
Slike od 67 do 69 prikazujejo odvisnost G' in G'' FF lepila od časa utrjevanja pri uporabi aluminijastih diskov (Slika 67), bukovih diskov (Slika 68) in smrekovih diskov (Slika 69), pri hitrosti segrevanja 20°C/min.

Iz Slika 67 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi aluminijastih diskov doseglo točko želiranja pri 346,2 sekundah in 116,4 °C, točko zamreženja pa pri 397,2 sekundah in 131,8 °C.



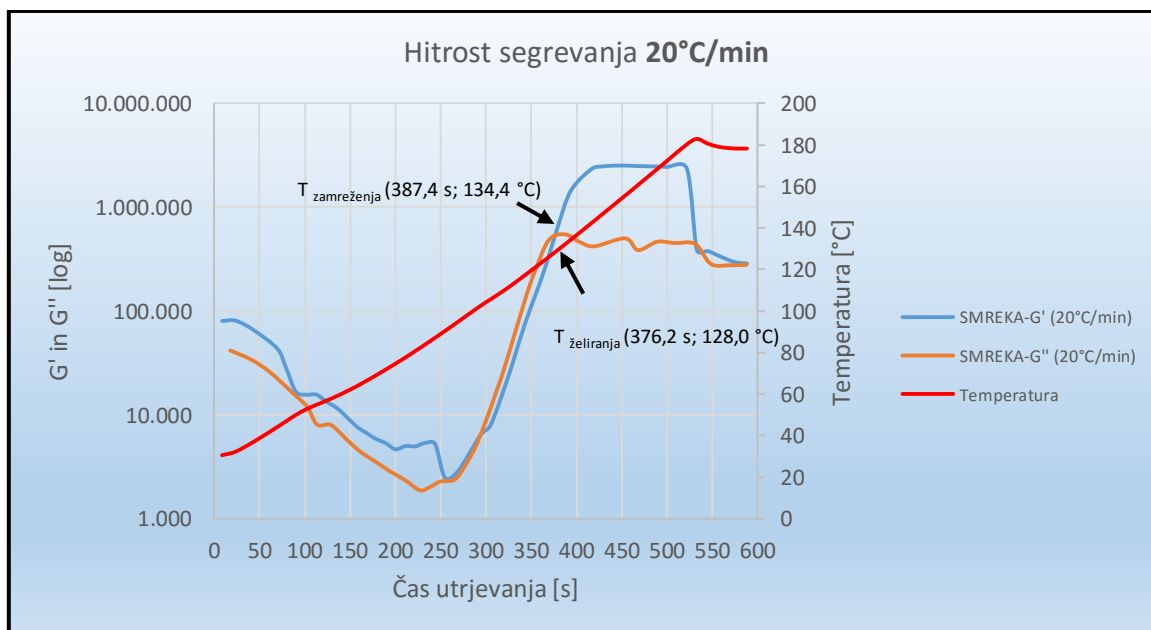
Slika 67: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 20°C/min.

Iz Slika 68 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi bukovih diskov doseglo točko želiranja pri 353,6 sekundah in 120,8 °C, točko zamreženja pa pri 390,6 sekundah in 136,2 °C.



Slika 68: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi bukovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 20°C/min.

Iz Slika 69 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi smrekovih diskov doseglo točko želiranja pri 376,2 sekundah in 128,0 °C, točko zamreženja pa pri 387,4 sekundah in 134,4 °C.

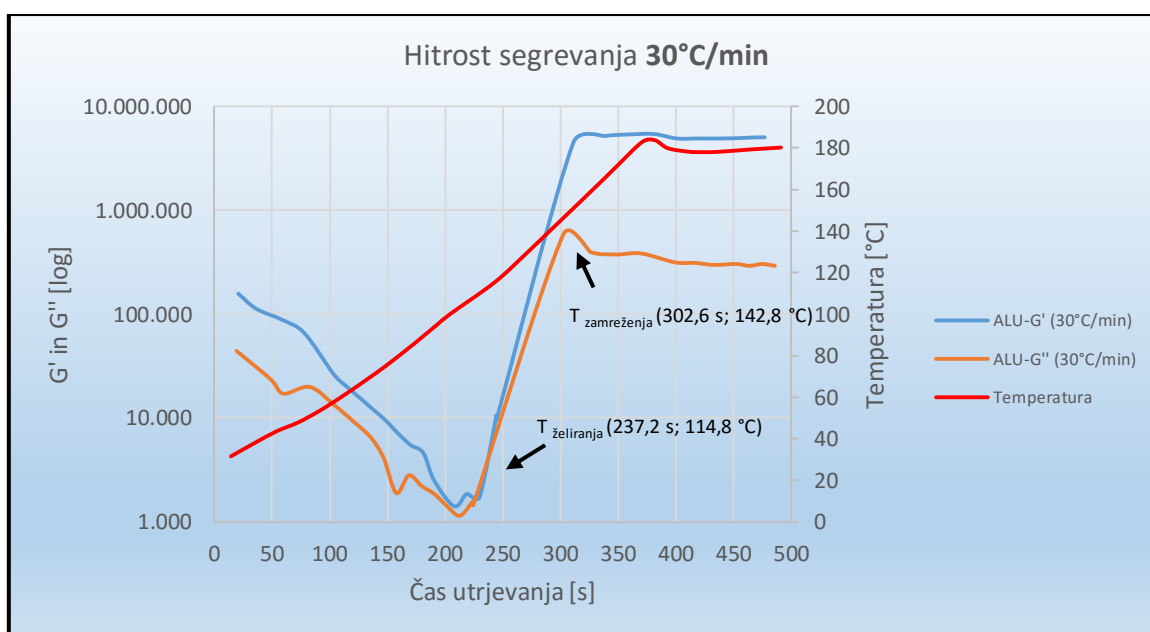


Slika 69: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi smrekovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 20°C/min.

4.5.3 Želiranje in zamreženje FF lepila pri hitrosti segrevanja 30°C/min

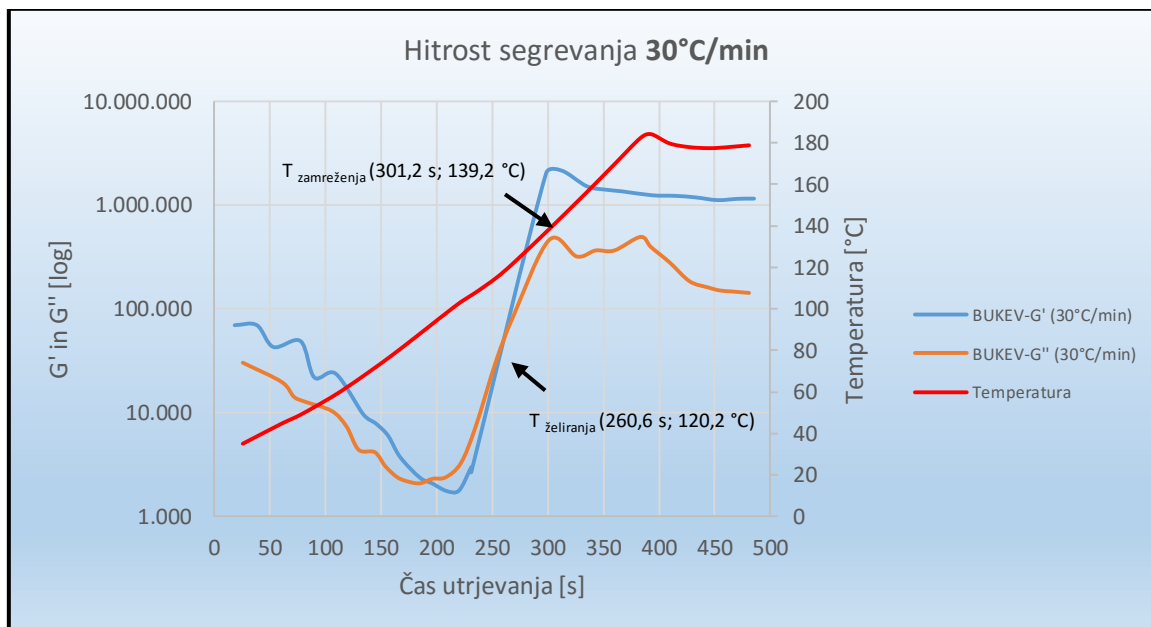
Slike od 70 do 72 prikazujejo odvisnost G' in G'' FF lepila od časa utrjevanja pri uporabi aluminijastih diskov (Slika 70), bukovih diskov (Slika 71) in smrekovih diskov (Slika 72), pri hitrosti segrevanja 30°C/min.

Iz Slika 70 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi aluminijastih diskov doseglo točko želiranja pri 237,2 sekundah in 114,8 °C, točko zamreženja pa pri 302,6 sekundah in 142,8 °C.



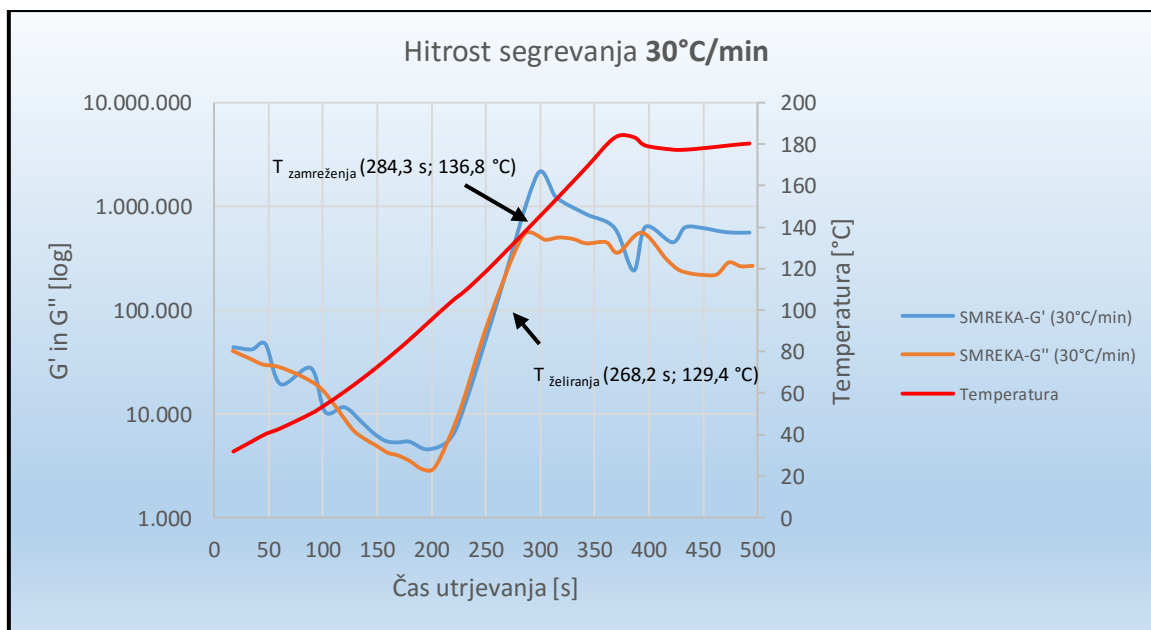
Slika 70: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 30°C/min.

Iz Slika 71 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi bukovih diskov doseglo točko želiranja pri 260,6 sekundah in 120,2 °C, točko zamreženja pa pri 301,2 sekundah in 139,2 °C.



Slika 71: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi bukovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 30°C/min.

Iz Slika 72 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi smrekovih diskov doseglo točko želiranja pri 268,2 sekundah in 129,4 °C, točko zamreženja pa pri 284,3 sekundah in 136,8 °C.

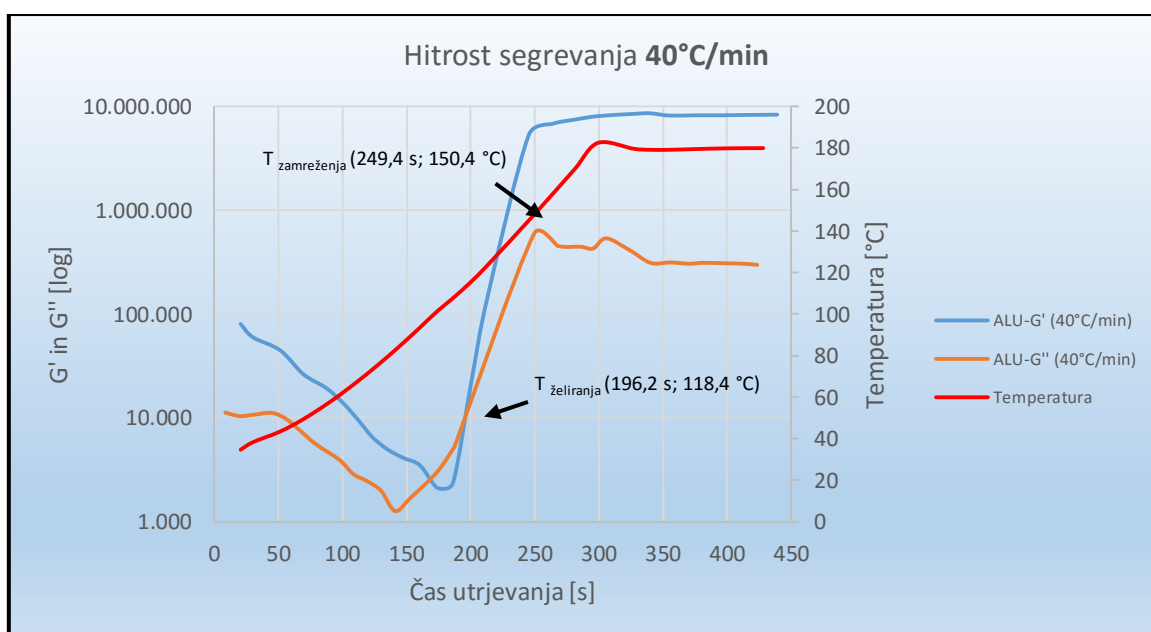


Slika 72: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi smrekovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 30°C/min.

4.5.4 Želiranje in zamreženje FF lepila pri hitrosti segrevanja 40°C/min

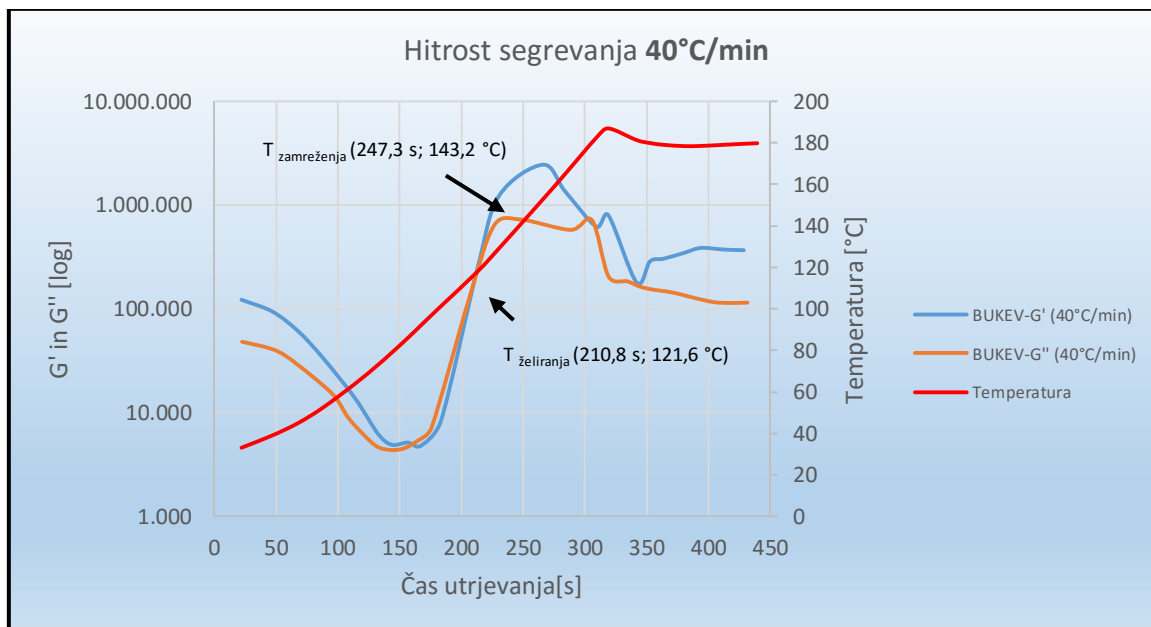
Slike od 73 do 75 prikazujejo odvisnost G' in G'' FF lepila od časa utrjevanja pri uporabi aluminijastih diskov (Slika 73), bukovih diskov (Slika 74) in smrekovih diskov (Slika 75), pri hitrosti segrevanja 40°C/min.

Iz Slika 73 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi aluminijastih diskov doseglo točko želiranja pri 196,2 sekundah in 118,4 °C, točko zamreženja pa pri 249,4 sekundah in 150,4 °C.



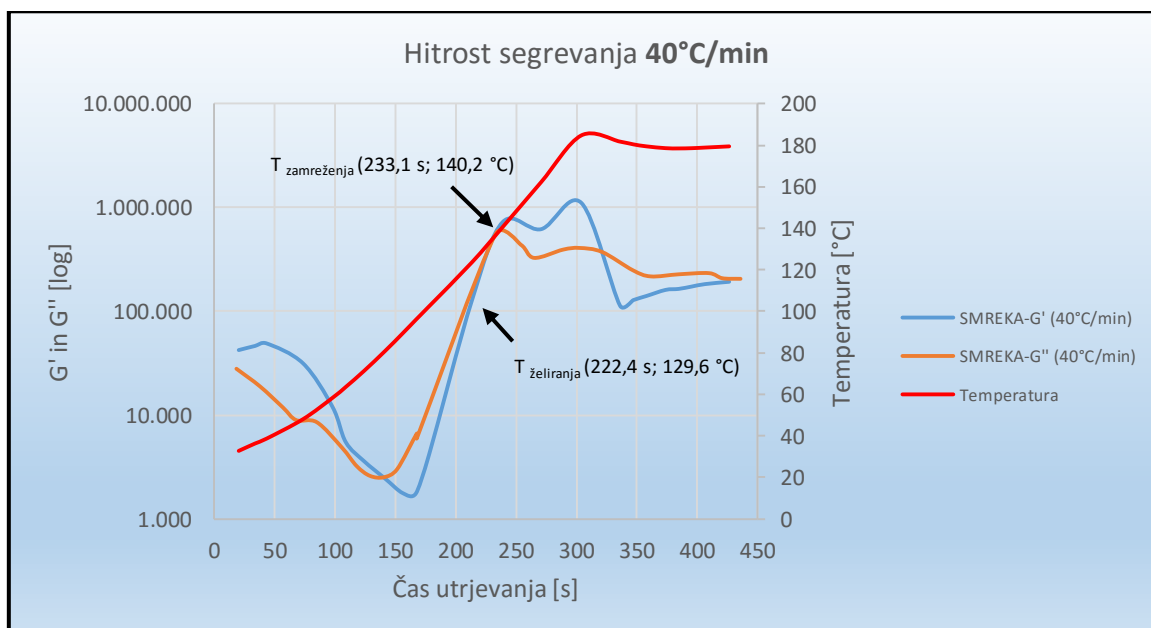
Slika 73: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 40°C/min.

Iz Slika 74 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi bukovih diskov doseglo točko želiranja pri 210,8 sekundah in 121,6 °C, točko zamreženja pa pri 247,3 sekundah in 143,2 °C.



Slika 74: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi bukovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 40°C/min.

Iz Slika 75 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi smrekovih diskov doseglo točko želiranja pri 222,4 sekundah in 129,6 °C, točko zamreženja pa pri 233,1 sekundah in 140,2 °C.

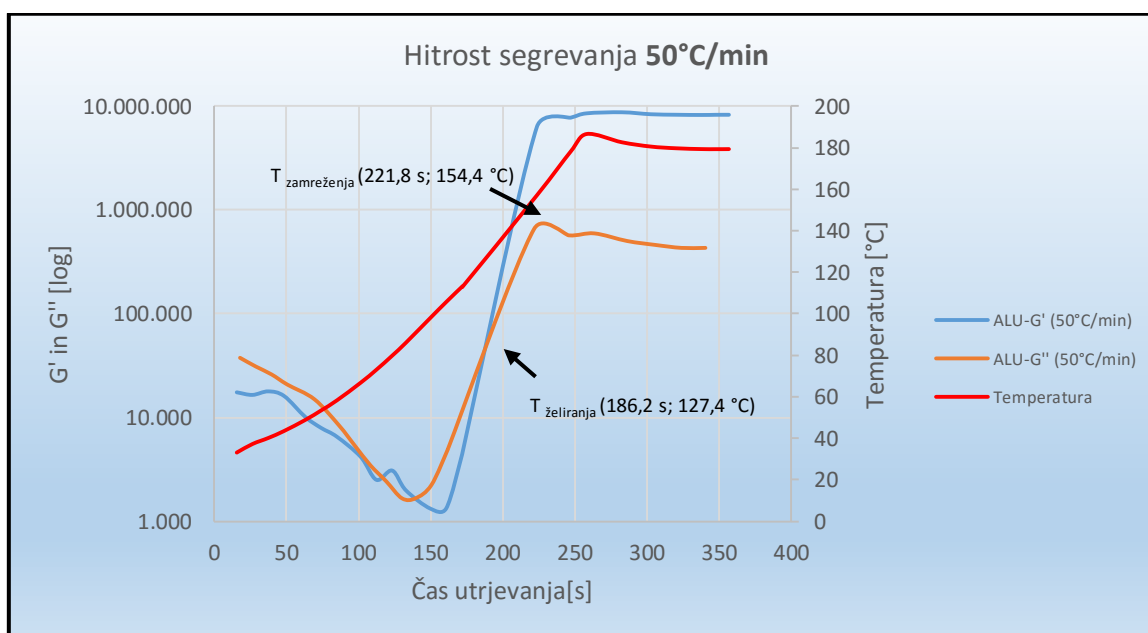


Slika 75: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi smrekovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 40°C/min.

4.5.5 Želiranje in zamreženje FF lepila pri hitrosti segrevanja 50°C/min

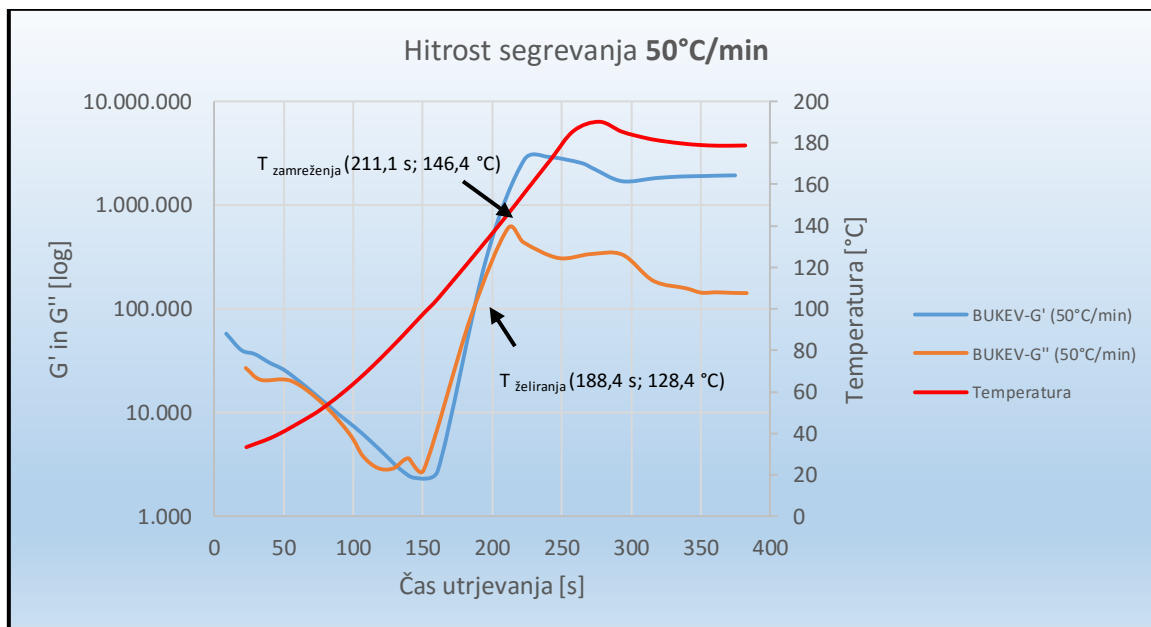
Slike od 76 do 78 prikazujejo odvisnost G' in G'' FF lepila od časa utrjevanja pri uporabi aluminijastih diskov (Slika 76), bukovih diskov (Slika 77) in smrekovih diskov (Slika 78), pri hitrosti segrevanja **50°C/min**.

Iz Slika 76 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi aluminijastih diskov doseglo točko želiranja pri 186,2 sekundah in 127,4 °C, točko zamreženja pa pri 221,8 sekundah in 154,4 °C.



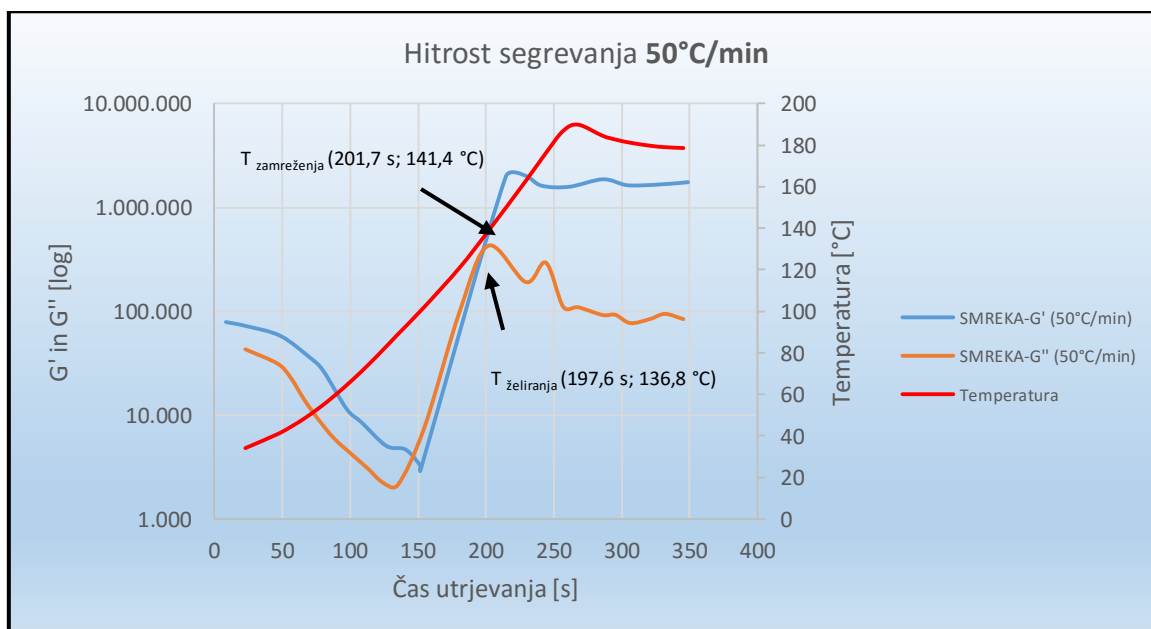
Slika 76: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 50°C/min.

Iz Slika 77 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi bukovih diskov doseglo točko želiranja pri 188,4 sekundah in 128,4 °C, točko zamreženja pa pri 211,1 sekundah in 146,4 °C.



Slika 77: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi bukovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 50°C/min.

Iz Slika 78 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi smrekovih diskov doseglo točko želiranja pri 197,6 sekundah in 136,8 °C, točko zamreženja pa pri 201,7 sekundah in 141,4 °C.

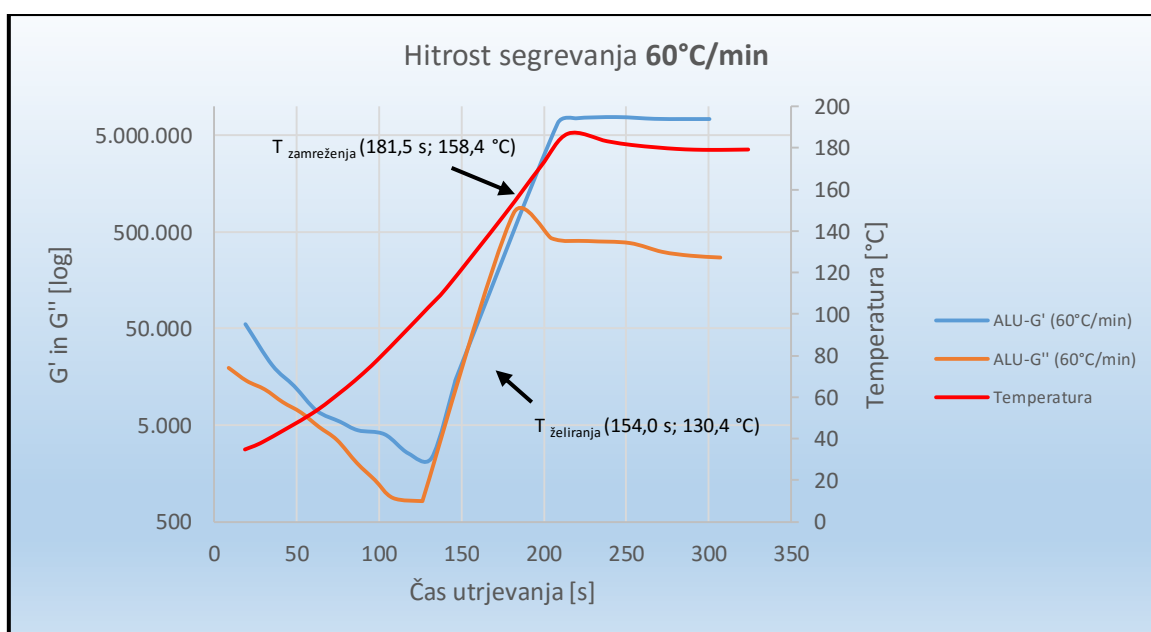


Slika 78: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi smrekovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 50°C/min.

4.5.6 Želiranje in zamreženje FF lepila pri hitrosti segrevanja 60°C/min

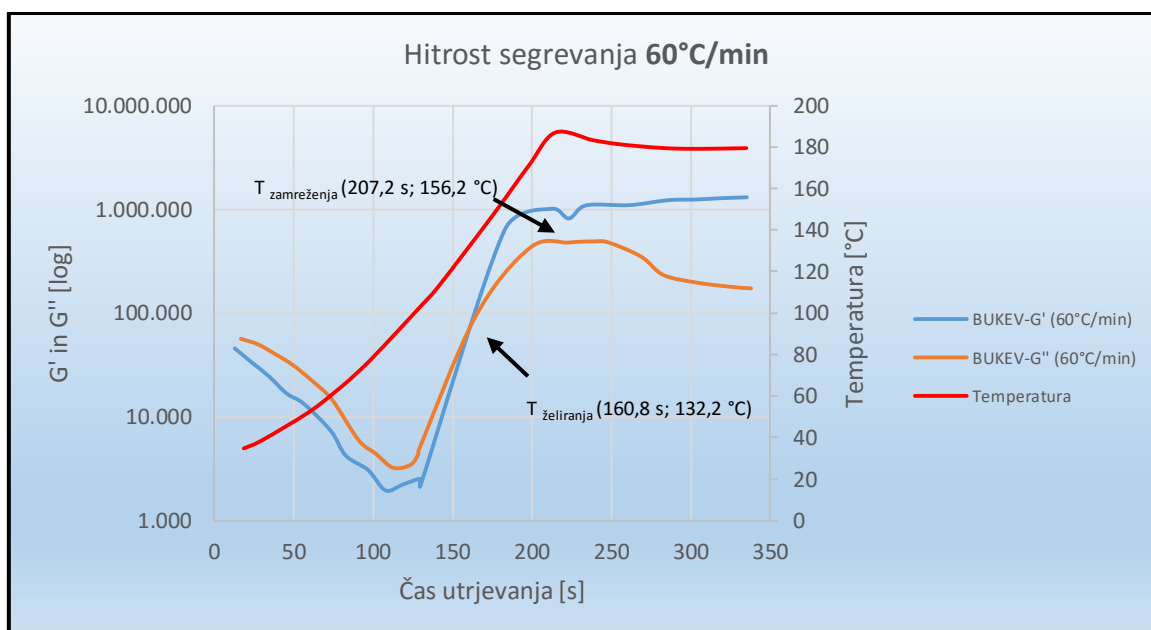
Slike od 79 do 81 prikazujejo odvisnost G' in G'' FF lepila od časa utrjevanja pri uporabi aluminijastih diskov (Slika 79), bukovih diskov (Slika 80) in smrekovih diskov (Slika 81), pri hitrosti segrevanja 60°C/min.

Iz Slika 79 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi aluminijastih diskov doseglo točko želiranja pri 154,0 sekundah in 130,4 °C, točko zamreženja pa pri 181,5 sekundah in 158,4 °C.



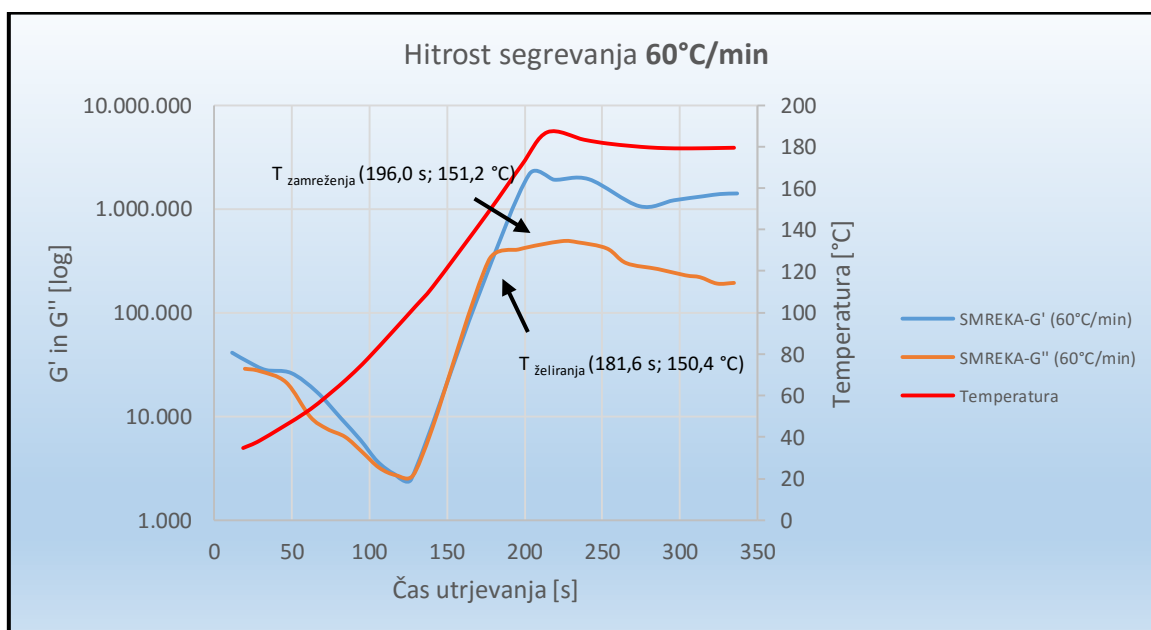
Slika 79: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 60°C/min.

Iz Slika 80 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi bukovih diskov doseglo točko želiranja pri 160,8 sekundah in 132,2 °C, točko zamreženja pa pri 207,2 sekundah in 156,2 °C



Slika 80: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi bukovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 60°C/min.

Iz Slika 81 je razvidno, da je FF lepilo pri uporabi smrekovih diskov doseglo točko želiranja pri 181,6 sekundah in 150,4 °C, točko zamreženja pa pri 196,0 sekundah in 151,2 °C.



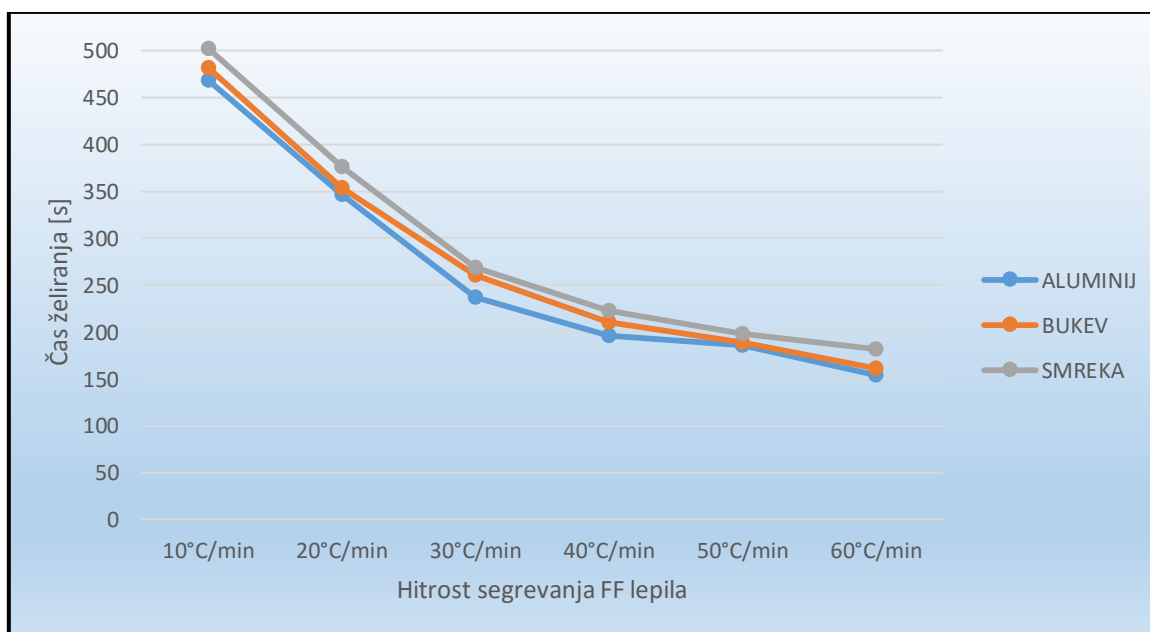
Slika 81: Točka želiranja in zamreženja FF lepila pri uporabi smrekovih diskov pri hitrosti segrevanja lepila 60°C/min.

4.6 ČAS IN TEMPERATURA ŽELIRANJA TER ZAMREŽENJA FF LEPILA GLEDE NA PODLAGO PRI RAZLIČNIH HITROSTIH SEGREVANJA

4.6.1 Čas želiranja

Slika 82 in Preglednica 2 prikazujeta odvisnost časa želiranja FF lepila pri uporabi aluminijastih in lesenih diskov pri različnih hitrostih segrevanja. Ugotovimo lahko, da se čas želiranja FF lepila pri vseh vrstah podlage z povišano hitrostjo segrevanja skrajšuje.

V splošnem lahko ugotovimo, da se časi želiranja glede na vrsto podlage pri različnih hitrostih segrevanja bistveno ne razlikujejo, saj so pri uporabi lesenih diskov časi želiranja pri določeni hitrosti segrevanja v primerjavi z uporabo aluminijastih diskov, za malenkost večji, kar je lahko posledica nehomogenosti v strukturi in slabši prenos toplote iz lesenih diskov v notranjost lepilnega spoja.



Slika 82: Čas želiranja FF lepila glede na podlago pri različnih hitrostih segrevanja.

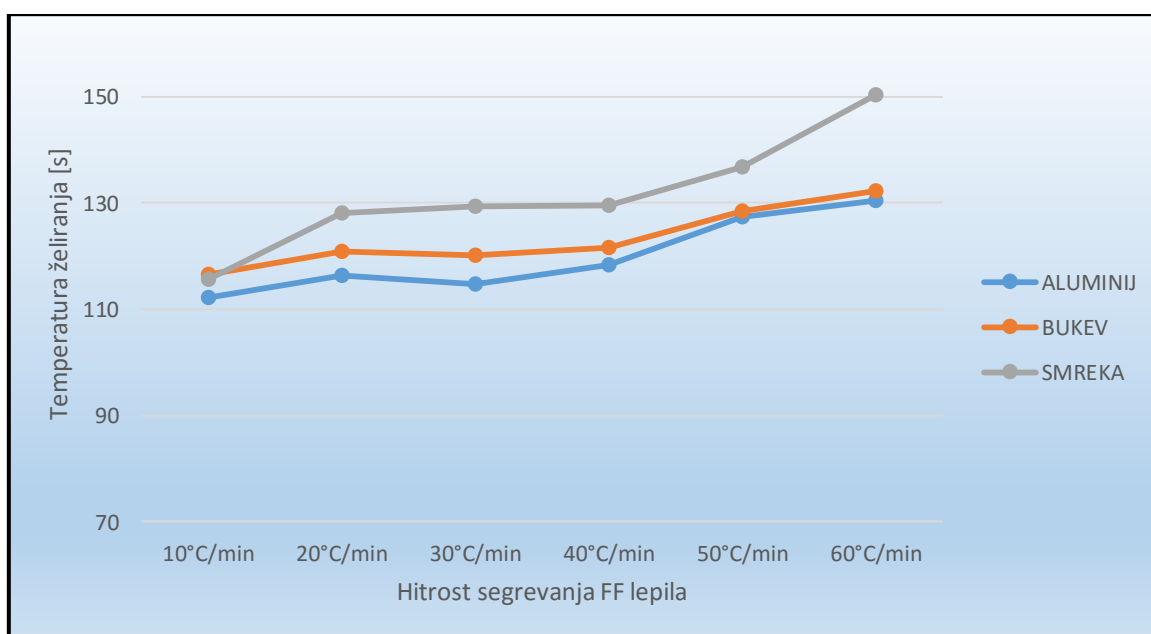
Preglednica 2: Čas želiranja (s) FF lepila.

	10°C/min	20°C/min	30°C/min	40°C/min	50°C/min	60°C/min
ALUMINIJ	468,4	346,2	237,2	196,2	186,2	154,0
BUKEV	481,6	353,6	260,6	210,8	188,4	160,8
SMREKA	502,6	376,2	268,2	222,4	197,6	181,6

4.6.2 Temperatura želiranja

Slika 83 in Preglednica 3 prikazujeta odvisnost temperature želiranja FF lepila pri uporabi aluminijastih in lesenih diskov pri različnih hitrostih segrevanja. V splošnem lahko ugotovimo, da se temperatura želiranja FF lepila pri vseh vrstah podlage s povejšano hitrostjo segrevanja povečuje.

Višjo temperaturo želiranja, v primerjavi z uporabo aluminijastih diskov pri različnih hitrostih segrevanja, lahko opazimo pri uporabi lesenih diskov. Če pa primerjamo uporabo bukovih in smrekovih diskov pri različnih hitrostih segrevanja FF lepila, lahko opazimo nekoliko višje temperature želiranja pri uporabi smrekovih diskov.



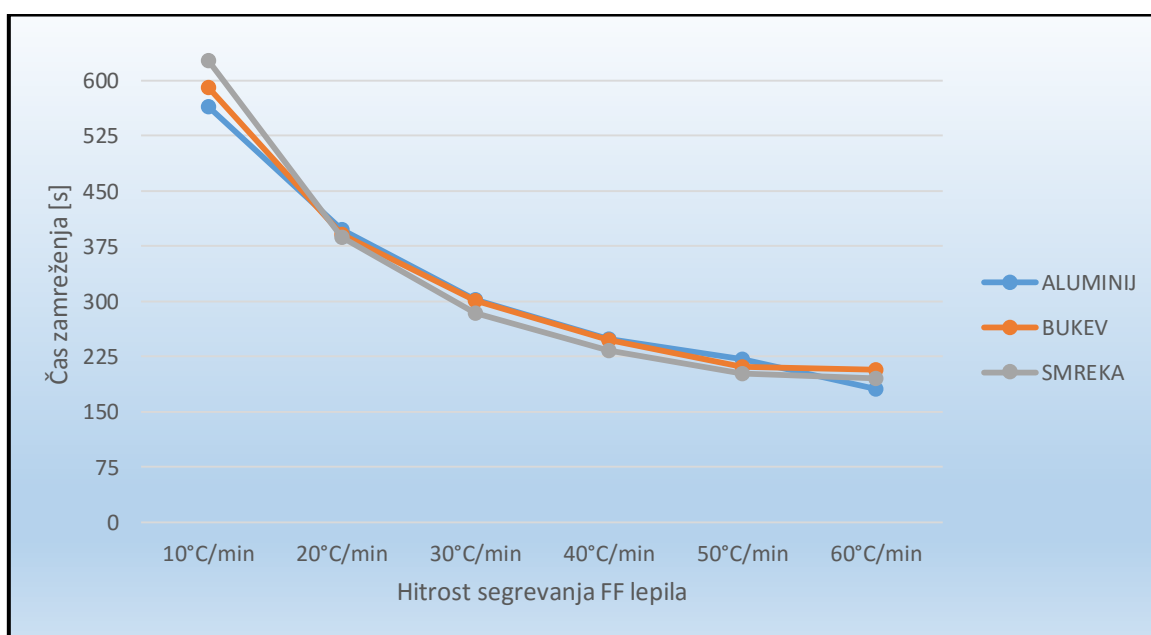
Slika 83: Temperatura želiranja FF lepila glede na podlago pri različnih hitrostih segrevanja.

Preglednica 3: Temperatura želiranja (°C) FF lepila.

	10°C/min	20°C/min	30°C/min	40°C/min	50°C/min	60°C/min
ALUMINIJ	112,2	116,4	114,8	118,4	127,4	130,4
BUKEV	116,6	120,8	120,2	121,6	128,4	132,2
SMREKA	115,6	128	129,4	129,6	136,8	150,4

4.6.3 Čas zamreženja

Slika 84 in Preglednica 4 prikazujeta odvisnost časa zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih in lesenih diskov pri različnih hitrostih segrevanja. Ugotovimo lahko, da se enako kot čas želiranja, tudi čas zamreženja FF lepila pri vseh vrstah podlage s povišano hitrostjo segrevanja zmanjšuje.



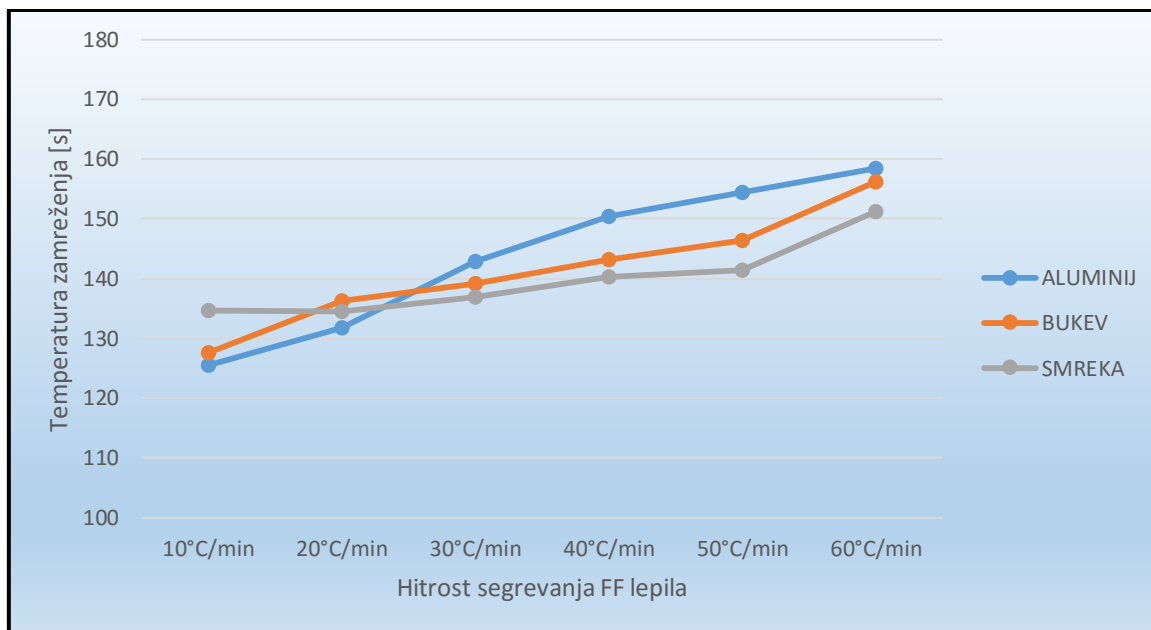
Slika 84: Čas zamreženja FF lepila glede na podlago pri različnih hitrostih segrevanja.

Preglednica 4: Čas zamreženja (s) FF lepila.

	10°C/min	20°C/min	30°C/min	40°C/min	50°C/min	60°C/min
ALUMINIJ	564,9	397,2	302,6	249,4	221,8	181,5
BUKEV	591,2	390,6	301,2	247,3	211,1	207,2
SMREKA	626,8	387,4	284,3	233,1	201,7	196

4.6.4 Temperatura zamreženja

Slika 85 in Preglednica 5 prikazujeta odvisnost temperature zamreženja FF lepila pri uporabi aluminijastih in lesenih diskov pri različnih hitrostih segrevanja. Tudi tu lahko, podobno kot pri temperaturi želiranja, v splošnem ugotovimo, da se temperatura želiranja FF lepila pri vseh vrstah podlage z povišano hitrostjo segrevanja povečuje.



Slika 85: Temperatura zamreženja FF lepila glede na podlago pri različnih hitrostih segrevanja.

Preglednica 5: Temperatura zamreženja (°C) FF lepila.

	10°C/min	20°C/min	30°C/min	40°C/min	50°C/min	60°C/min
ALUMINIJ	125,4	131,8	142,8	150,4	154,4	158,4
BUKEV	127,6	136,2	139,2	143,2	146,4	156,2
SMREKA	134,6	134,4	136,8	140,2	141,4	151,2

5 SKLEPI

Glede na dobljene rezultate opravljene raziskave lahko podamo naslednje ugotovitve:

- z merjenjem reoloških lastnosti FF lepil z reometrom lahko zelo podrobno spremljamo celoten proces utrjevanja.
- vrsta podlage vpliva na G' in G'' FF lepila, saj sta v povprečju oba modula pri uporabi aluminijastih diskov začela naraščati nekoliko prej kot pri uporabi bukovih in smrekovih diskov.
- uporaba bukovih diskov v primerjavi s smrekovimi ni bistveno vplivala na G' in G'' FF lepila.
- hitrost segrevanja FF lepila pri vseh vrstah podlag vpliva na čas utrjevanja FF lepila, ki se s povišano hitrostjo segrevanja zmanjšuje.
- temperatura vpliva na G' in G'' FF lepila pri uporabi aluminijastih diskov, saj se z večjo hitrostjo segrevanja, znižuje temperatura, pri kateri začnejo vrednosti G' in G'' FF lepila naraščati.
- vrsta podlage ne vpliva bistveno na čas želiranja in zamreženja FF lepila.
- vrsta podlage vpliva na temperaturo želiranja in zamreženja FF lepila, saj so časi želiranja pri uporabi aluminijastih diskov krajši kot pa pri uporabi smrekovih in bukovih diskov, časi zamreženja pri uporabi aluminijastih diskov pa kažejo obraten trend kot pri času želiranja, saj se le ti daljši kot pa pri uporabi smrekovih in bukovih diskov.

6 POVZETEK

Pri utrjevanju lepila, ki je poleg nanosa in toka, prenosa, penetracije lepila in omočitve površine lesa, ena izmed pomembnejših faz pri procesu oblikovanja lepilnega spoja, je še število nejasnosti, od katerih so odvisne nadaljnje mehanske in fizikalne lastnosti lepilnega spoja. V raziskavi smo te nejasnosti skušali pojasniti predvsem z vidika spremljanja reoloških lastnosti FF lepila med procesom utrjevanja.

V realnosti skoraj vsi materiali izkazujejo tako elastične kot viskozne lastnosti. Ker les obravnavamo kot viskoelastično snov, sta nas v diplomski nalogi z vidika reologije najbolj zanimala elastični strižni modul G' (predstavlja idealno elastično snov) in viskozni strižni modul G'' (predstavlja idealno viskozno snov) FF lepila med procesom utrjevanja.

Najprej smo v raziskavi, s pomočjo reometra ARES G2, ki nam omogoča kontinuirano spremljanje reoloških lastnosti lepila med procesom utrjevanja, ugotavljali vpliv hitrosti segrevanja ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$) in vrste podlage (aluminijasti, bukovi in smrekovi diski) na G' in G'' FF lepila. Pri uporabi aluminijastih diskov smo ugotavljali vpliv temperature na G' in G'' FF lepila pri različnih hitrostih segrevanja. Zanimala nas je tudi točka želiranja in zamreženja FF lepila pri različnih hitrostih segrevanja. S tem namenom smo ugotavljali vpliv časa in temperature želiranja in zamreženja FF lepila pri različnih hitrostih segrevanja.

Ugotovili smo, da se je z naraščanjem hitrosti segrevanja pri vseh vrstah podlag skrajševal čas, ko sta krivulji G' in G'' FF lepila začeli naraščati. G'' je bil pri vseh vrstah podlag v povprečju večji kot G' , kar ustreza povečanju realne komponente kompleksne dinamične viskoznosti η^* kot posledica povečanja molekularne mase polimera.

Ugotovili smo, da se z naraščajočo hitrostjo segrevanja FF lepila, pri uporabi aluminijastih diskov, povečuje tudi temperatura, pri kateri sta oba modula začela naraščati.

Medtem ko se je čas želiranja in zamreženja FF lepila pri vseh vrstah podlage in pri različnih hitrostih segrevanja, zmanjševal, se je temperatura želiranja in zamreženja FF lepila pri vseh

vrstah podlage s povišano hitrostjo segrevanja, povečevala. Zaključimo lahko, da lahko z merjenjem reoloških lastnosti FF lepil z reometrom zelo podrobno spremljamo celoten proces utrjevanja.

7 VIRI

- Allison J.N., Goddard W. A. III. 1985. Oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde. *Journal of catalysis*, 92: 127-135
- Aulton M.E. 2007. Aultons Pharmaceuticals. The design and manufacture of medicines, 3rd edition, Churchill Livingstone, Edinburgh: 55.
- Baiardo M. 2008. Rheology-theory and applications course. TA Instruments: 151 str.
- Barnes H.A., Hutton J.F. and Walters K. 1989. An introduction to rheology. Elsevier, Amsterdam: 199 str.
- Brus R. 2004. Drevesne vrste na Slovenskem. Ljubljana, Mladinska knjiga: 399 str.
- Bučar B., Gornik B. D., Strnad T. 2001 Vpliv stopnje kondenzacije MUF smol na lastnosti lepilnih spojev. *Zbornik gozdarstva in lesarstva*, 66: 139-155.
- Čermak M. 2006. Lepila in materiali za površinsko obdelavo in zaščito lesa: 82 str.
Dostopno na:
<http://www.cpi.si/files/cpi/userfiles/ucbeniki/lepilainmaterializapovrsinskoobdelavo.pdf>
(12.4.2016)
- Čop M. 2009. Vpliv vrednosti pH termično modificiranega lesa na utrjevanje lepil. Diplomsko delo. Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 63 str.
- Čufar K. 2006. Anatomija lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 185 str.
- Das S. 2005. Wood/polymeric isocyanate resin interactions: species dependence. PhD, Blacksburg, Virginia: 278 str.

Dolgan F. 2010. Vpliv hladnega predstiskanja na lastnosti težko gorljive vezane plošče. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 56 str.

Dremel M., Grudnik Z., Herlah T. 2007. Naravna lepila: raziskovalna naloga. OŠ Gustava Šiliha Velenje 33 str.

Drobnič P. 2013. Reološko ovrednotenje termoreverzibilnih hidrogelov za podkožno aplikacijo. Diplomsko delo. Ljubljana, Fakulteta za farmacijo: 60 str.

Duncan B.C, Olusanya A. 1999. Rewiew of rheological measurment methods for visco-elastic adhesived. Centre for Materials Measurement and Technology, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK: 29 str.

Duncan B.C, Abbott S., Court R., Roberts R., Leatherdale D. 2003. A rewiew of adhesive bonding assembly processes and measurement methods. National Physical Laboratory, Teddington: 73 str.

Fenolit d.d., dostopno na: <http://www.fenolit.si/index.php?id=2&lang=sl&page=1>
(14.03.2016)

Franck A.J. 2004. Understanding rheology of thermosets. TA Instruments. 14
http://www.tainstruments.com/pdf/literature/AAN015_V1c_U_Thermoset.pdf
(12.4.2015)

Gačnikar R. 2013. Izdelava orodja za brizganje umetnih mas za nosilec konzole absorberja. Diplomsko delo. Maribor, Fakulteta za strojništvo, Podjetniško strojništvo: 59 str.

Garnier S., Pizzi A., Vorster O.C., Halasz L. 2002. Rheology of polyflavonoid tannin-formaldehyde reactions before and after gelling. Journal of applied polymer science, 86:852-863

Gorjanc A., 2011. Matematični model viskoznosti v kozmetični industriji. Diplomsko delo. Maribor, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 55 str.

Jamšek M., Šarc L. 2007. Nevarne kemikalije : simptomi in znaki, prva pomoč in zdravljenje zastrupitev. Priročnik. Ljubljana. Ministrstvo za zdravje. Urad RS za kemikalije: 447 - 448

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: 106 str.

Kalčič I. 2006. Omočitev in adhezija pri lepljenju hitrorastočih drevesnih vrst. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 43 str.

Kariž M., Šernek M. 2009. Spremljanje reoloških lastnosti lepil med utrjevanjem. Les, 61, 05: 178-187

Kladnik R. 1989. Visokošolska fizika, 1.del. Mehanski in toplotni pojavi, Ljubljana, Državna založba Slovenije

Klofutar C. 1999. Viskoznost tekočin in raztopin. V: Reologija živil. 19. Bitenčevi Živilski dnevi, Ljubljana, 10. in 11. junij 1999. Žlender B., Gašperlin L. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 31-34

Kompolšek U. 2012. Utrjevanje utekočinjenega lesa pri lepljenju termično modificirane smrekovine. Diplomski projekt. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 32 str.

Kuhelj V. 2011. Proučevanje vpliva vrste hipromeloze na reološke lastnosti izdelanih vodnih disperzij. Magisterska naloga. Ljubljana, Fakulteta za farmacijo: 68 str.

Lapasin R, Pricl S. 1995. Rheology of industrial polysaccharide. Theory and Applications. Blackie Academic & Professional, London, UK

- Leban I., Jelovčan I., 2007. Lepila in lepljenje. Škofja Loka, Srednja lesarska šola Škofja Loka. Dostopno na:
http://www.cpi.si/files/cpi/userfiles/Lesarstvo_tapetnistvo/LEPILA_IN_LEPLJENJE.pdf
(12.5.2016)
- Marra A. A. 1992. Technology of wood bonding: Principles in Practice. New York Van Nostrand Reinhold: 454 str
- Medved S. 2008. Laminatne talne obloge. Formaldehid. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 38 str.
- Mezger T.G. 2006. The reology handbook. Hannover, Vincentz: 299 str.
- Musil V. 2013. Temeljne značilnosti polimernih materialov. Celje, Visoka šola za tehnologijo polimerov. Dostopno na:
<http://www.vstp.si/Portals/0/obvestila/Pregled%20izbranih%20polimerov.pdf>
(04.03.2016)
- Regueira L. N., Gracia-Fernandez C.A., Gomez-Barre-iro S. 2005. Use of rheology, dielectric analysis and differential scanning calorimetry for gel time determination of a thermoset. Polymer, 46: 5979-5985
- Resnik J. 1989. Lepila in lepljenje lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 103 str.
- Robnik S. 2010. Kakovost lepilnega spoja pri lepljenju parketa na različne podlage. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Rosca I.D., Vergnaud J.M. 2004. Rheometers in scanning mode by changing the rates of linear temperature programming for the cure of rubbers. Polymer testing, 23: 59-67

Scott B. C. 2005. Evaluation of phenol formaldehyde resin cure rate. MSc, Blacksburg, Virginia, 81 str.

SIST EN 204. Razvrstitev plastomernih lepil za les za nekonstrukcijsko uporabo. 2002

SIST EN 301. Lepila na osnovi fenolov in aminoplastov za nosilne lesene konstrukcije - Razvrstitev in zahteve. 2006

SIST EN 12765. Razvrstitev duromernih lepil za les za nekonstrukcijsko uporabo. 2002

Slovenski kemijski portal. Dostopno na:

<http://www.kemija.org/index.php/kemija-mainmenu-38/24-kemijacat/78-enostopenjska-konverzija-benzena-v-fenol> (11.04.2016)

Ščernjavič D. 2008. Lepljen les za konstrukcijske namene. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Šega B. 2003. Osnove lepljenja lesa: študijsko gradivo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 62 str.

Šernek M. 1999. Vpliv bistvenih dejavnikov na penetracijo in trdnost UF lepilnega spoja pri lepljenju bukovine. Magistrsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 111 str.

Šernek M. 2004. Študijsko gradivo pri predmetu Furnir in lepljen les. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 50 str.

Šernek M. 2009. Reometer ARES G2. Raziskovalna oprema nove generacije na oddelku za lesarstvo. Les, 61: 211 - 212

Škoda B. 2008. Dielektrične lastnosti utrjenih lepilnih filmov. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 36 str.

TA Instruments-rheometers. 2006. TA instruments: 54 str.

Tehovnik N. 2010. Izolacija fenolov in taninov iz lubja breze. Diplomsko delo. Maribor, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Oddelek za kemijsko tehnologijo: 43str

Thermal solutions. 1999. Determination of the linear viscoelastic region of a polymer using a strain sweep on the DMA 2980. TA Instruments.

http://www.tainstruments.com/library_download.aspx?file=TS61.pdf (15. 17. 2013)

TORELLI, N., 1989. Zgradba in lastnosti lesa : (za interno uporabo). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo, Katedra za tehnologijo lesa: 92 str.

Ugovšek A., Šernek M. 2012. Proučevanje vpliva količine katalizatorja na utrjevanje urea formaldehidnega in melamin-urea-formaldehidnega lepila z diferencčno dinamično kalorimetrijo. Les, 64: 6-11

Vaje iz fizikalne farmacije. 2006. Ljubljana. Fakulteta za farmacijo: 39-49 Dostopno na:

http://studentski.net/gradivo/ulj_ffa_fa1_fif_vaj_dolocanje_viskoznosti_idealnih_in_neidealnih_sistemov_01?r=1 (14.5.2016)

Witt M. 2004. Novel plate rheometer configuration allows monitoring real-time wood adhesive curing behavior. J. Adhesion Sci. Technol, 18, 8:893-904

Zheng J. 2002. Studies of PF resole/isocyanate hybrid adhesives. PhD. Blacksburg, Virginia, 213

Zupančič A. 2013. Vpliv različnih dodanih soli na fizikalno-kemijske lastnosti raztopin polivinlalkohola. Diplomsko delo. Ljubljana, Fakulteta za farmacijo: 59 str.

Zupančič Valant A. 2007. Uvod v reologijo. Ljubljana, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo: 97 str.

Žumer M. 1999. Reologija. V: Reologija živil. 19. Bitenčevi živilski dnevi, Ljubljana, 10. in 11. junij 1999. Žlender B., Gašperlin L. (ur.). Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo: 1-13

ZAHVALA

Zahvaljujem se prof. dr. Milanu Šerneku, za veliko pomoč pri izvedbi, usmerjanju in nastajanju tega diplomskega dela.

Zahvala gre tudi recenzentu prof. dr. Marku Petriču za strokovno recenzijo diplomskega dela.

Zahvaljujem se mlademu raziskovalcu dr. Matjažu Čopu in doc. dr. Mirku Karižu za pomoč in nasvete pri eksperimentalnem delu diplomske naloge.

Zahvaljujem se tudi vsem profesorjem in ostalim zaposlenim, ki so v času mojega študija pripomogli k uspešnemu zaključku le tega.

Hvala podjetju Pohištvo Horvat Anton s.p. iz Murske Sobotice za izdelavo lesenih diskov.

Zahvaljujem se tudi prijatelju Kristjanu Gaborju za vzpodbudo in podporo pri nastajanju diplomske naloge.

Zahvala gre družini, bratu z družino in vsem prijateljem, prijateljicam za vse nasvete, potrpežljivost in moralno podporo pri izdelavi diplomske naloge.

Hvala tudi vsem neimenovanim, ki ste mi kakorkoli v vseh letih mojega izobraževanja pomagali in mi stali ob strani.