

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Boris CILENŠEK

**VPLIV SESTAVE UREA-FORMALDEHIDNEGA
LEPILA NA NJEGOVE REOLOŠKE IN
DIELEKTRIČNE LASTNOSTI MED PROCESOM
UTRJEVANJA**

MAGISTRSKA NALOGA

Magistrski študij - 2. stopnja

Ljubljana, 2013

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Boris CILENŠEK

**VPLIV SESTAVE UREA-FORMALDEHIDNEGA LEPILA NA
NJEGOVE REOLOŠKE IN DIELEKTRIČNE LASTNOSTI MED
PROCESOM UTRJEVANJA**

MAGISTRSKA NALOGA
Magistrski študij - 2. stopnja

**EFFECT OF COMPOSITION OF UREA-FORMALDEHYDE
ADHESIVE ON ITS RHEOLOGICAL AND DIELECTRIC
PROPERTIES DURING CURING PROCESS**

M. Sc. THESIS
Master Study Programmes

Ljubljana, 2013

Magistrska naloga je zaključek magistrskega študija – 2. stopnja lesarstva. Meritve in testiranja so bila izvedena na Univerzi v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, v laboratorijih Katedre za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja magistrske naloge imenoval prof. dr. Milana Šerneka in za recenzenta prof. dr. Marka Petriča.

Mentor: prof. dr. Milan Šernek

Recenzent: prof. dr. Marko Petrič

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: Ime in priimek.....

Član: Ime in priimek.....

Član: Ime in priimek.....

Član: Ime in priimek.....

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Boris Cilenšek

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Du2
DK	UDK 630*824.843
KG	dielektrične lastnosti/prevodnost/reologija/strižni modul/urea-formaldehidno lepilo/utrjevanje
AV	CILENŠEK, Boris
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	2013
IN	VPLIV SESTAVE UREA-FORMALDEHIDNEGA LEPILA NA NJEGOVE REOLOŠKE IN DIELEKTRIČNE LASTNOSTI MED PROCESOM UTRJEVANJA
TD	Magistrska naloga (Magistrski študij - 2. stopnja)
OP	XII, 50 str., 18 pregl., 30 sl., 23 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	Proučevali smo vpliv sestave urea-formaldehidne lepilne mešanice na reološke in dielektrične lastnosti med utrjevanjem. Vzorci lepila so se med seboj razlikovali v molarnem razmerju med ureo in formaldehidom; eden od vzorcev pa je vseboval dodatek melamina. Lepilne mešanice so bile že predhodno pripravljene, pred poskusom jim je bilo treba dodati le še katalizator. Testiranja smo izvajali z reometrom ARES-G2, ki je bil povezan z računalnikom in LCR-metrom. Tako nam je bilo omogočeno, da smo hkrati spremljali reološke in dielektrične lastnosti lepila med procesom utrjevanja. Pripravljeno lepilno mešanico smo nanесли na aluminijaste diske, jih približali na zeleno razdaljo in sprožili meritev. Temperatura segrevanja večine vzorcev je bila od 30 °C do 85 °C. Iz podatkov meritev smo za posamezne vzorce izračunali stopnjo utrjenosti. Ugotovili smo, da molarno razmerje med ureo in formaldehidom vpliva na reološke in dielektrične lastnosti, prav tako kot dodatek melamina ali moke. Pri večjih količinah dodanega katalizatorja smo beležili višje vrednosti obeh komponent strižnega modula in prevodnosti, same reakcije utrjevanja pa so potekale hitreje. Opazili smo korelacijo med rezultati obeh metod in sicer na osnovi tipičnih točk konverzije lepila, kot sta točka želiranja in zamreženja. Ugotovili smo tudi precejšno podobnost med izračuni stopnje utrjenosti iz elastičnega strižnega modula in prevodnosti, zlasti pri večjem dodatku katalizatorja.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Du2

DC UDC 630*824.843

CX dielectric properties/conductivity/rheology/shear modulus/urea-formaldehyde adhesive/curing

AU CILENŠEK, Boris

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 2013

TI EFFECT OF COMPOSITION OF UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE ON ITS RHEOLOGICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES DURING CURING PROCESS

DT M. Sc. Thesis (Master Study Programmes)

NO XII, 50 p., 18 tab., 30 fig., 23 ref.

LA sl

Al sl/en

AB Effect of urea-formaldehyde adhesive composition on rheological and dielectric properties during curing was examined. The main difference among adhesive samples was different molar ratio between urea and formaldehyde. One sample also contained melamine. Adhesive mixtures were pre-prepared, we just added a catalyst before testing. Tests were made using rheometre ARES-G2, connected to a computer and LCR metre. In this way we gained ability to analyze rheological and dielectric properties together during curing. A sample of a prepared adhesive mixture was applied on aluminium discs. Then we approached discs on a required distance and launched measurement. The heating temperature was set from 30 °C to 85 °C for most of the samples. From the test data, the degree of curing was calculated for each sample. We found out that the molar ratio between urea and formaldehyde affected rheological and dielectric properties, just as an addition of melamine and flour. When the quantity of the catalyst was higher, higher values for both components of shear modulus and conductivity were recorded, and also the curing reaction was faster. On the basis of typical points of adhesive conversion, as gel and vitrification points, a correlation between the results of both methods was detected..Significant similarity among the results of degree of curing calculated out of storage modulus and conductivity was discovered as well.

KAZALO VSEBINE

str.

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION.....	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VIII
KAZALO SLIK	IX
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	XI
1 UVOD.....	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA.....	1
1.2 CILJ	1
1.3 DELOVNE HIPOTEZE.....	1
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 REOLOGIJA	3
2.2 RAZISKAVE REOLOŠKIH LASTNOSTI LEPIL MED UTRJEVANJEM	4
2.3 UF LEPILA.....	6
2.3.1 Lastnosti UF lepil	6
2.3.2 Kemizem UF lepila.....	7
2.3.3 Utrjevanje UF lepil	7
2.4 OSCILATORNI TEST	8
2.5 STRIŽNI MODUL	8
2.6 RAZISKAVE DIELEKTRIČNIH LASTNOSTI LEPIL MED UTRJEVANJEM	9
2.7 DIELEKTRIČNA ANALIZA.....	10
2.7.1 Dielektrična vrednost (ϵ').....	11
2.7.2 Tangens izgubnega kota ($\tan\delta$).....	11
2.8 STOPNJA UTRJENOSTI ALI INDEKS UTRJEVANJA.....	12

2.9	DIFERENČNA DINAMIČNA KALORIMETRIJA	13
2.10	RAZISKAVE LEPIL MED UTRJEVANJEM PO METODI DSC	13
3	MATERIALI IN METODE	15
3.1	MATERIALI	15
3.1.1	Lepila	15
3.1.1.1	UF lepila z različnim razmerjem med ureo in formaldehidom	15
3.1.1.2	UF lepila z različnimi glavnimi komponentami in vsebnostmi suhe snovi	15
3.1.2	Katalizator	16
3.1.3	Dodatek moke	16
3.2	METODE	17
3.2.1	Priprava lepilne mešanice	17
3.2.2	Merjenje reoloških lastnosti lepilnih mešanic med procesom utrjevanja	19
3.2.3	Merjenje dielektričnih lastnosti lepilnih mešanic med procesom utrjevanja	20
3.2.4	Proučevanje utrjevanja lepilnih mešanic z DSC	23
4	REZULTATI Z RAZPRAVO	25
4.1	SPREMLJANJE UTRJEVANJA LEPILA	25
4.1.1	Vpliv sestave lepila na reološke in dielektrične lastnosti	25
4.1.2	Vpliv deleža katalizatorja na reološke in dielektrične lastnosti lepilnih mešanic med utrjevanjem	29
4.1.3	Vpliv dodatka moke na reološke in dielektrične lastnosti lepilnih mešanic med utrjevanjem ...	30
4.1.4	Karakterizacija utrjevanja lepilnih mešanic z DSC	35
4.1.5	Utrjevanje lepilnih mešanic pri maksimalni temperaturi eksotermnega signala (T_{max})	37
4.1.6	Korelacija med prevodnostjo in strižnim modulom lepilne mešanice	41
4.1.7	Primerjava stopnje utrjenosti lepila, izračunane iz prevodnosti in elastičnega strižnega modula	42
5	SKLEPI	46
6	POVZETEK	47
6.1	POVZETEK	47
7	VIRI	49

ZAHVALA

KAZALO PREGLEDNIC

str.

Preglednica 1: Molarno razmerje med ureo in formaldehidom za posamezno lepilno mešanico.....	15
Preglednica 2: Glavne sestavne komponente in vsebnost suhe snovi.....	16
Preglednica 3: Podatki o količini dodane moke in katalizatorja posamezni lepilni mešanici.....	17
Preglednica 4: Prikaz količine katalizatorja in moke, ki je bila dodana posamezni lepilni mešanici	19
Preglednica 5: Prikaz količine katalizatorja in moke, ki je bila dodana posamezni lepilni mešanici	20
Preglednica 6: Prikaz lepilnih mešanic in količine katalizatorja, ki jim je bila dodana.....	23
Preglednica 7: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni modul lepilne mešanice UF-C z 0,1 % katalizatorja ter čas, pri katerem so bile dosežene	26
Preglednica 8: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni modul lepilne mešanice UF-F z 0,1 % katalizatorja ter čas, pri katerem so bile dosežene	27
Preglednica 9: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni modul lepilne mešanice UF-C z 1 % katalizatorja ter čas, pri katerem so bile dosežene	28
Preglednica 10: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni modul lepilne mešanice UF-F z 1 % katalizatorja ter čas, pri katerem so bile dosežene	29
Preglednica 11: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni strižni modul lepilnih mešanic UF-C in UF-F z 0,1 in 1 % katalizatorja ter čas, pri katerem so bile dosežene.....	30
Preglednica 12: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni strižni modul lepilne mešanice UF-B in UF-B z 10 % moke ter čas, pri katerem so bile dosežene	31
Preglednica 13: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni strižni modul lepilne mešanice UF-C in UF-C z 10 % moke ter čas, pri katerem so bile dosežene	32
Preglednica 14: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni strižni modul lepilne mešanice UF-D in UF-D z 10 % moke ter čas, pri katerem so bile dosežene.....	33
Preglednica 15: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni strižni modul lepilne mešanice UF-E in UF-E z 10 % moke ter čas, pri katerem so bile dosežene.....	34
Preglednica 16: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni modul z dodatkom moke ali brez ter čas, pri katerem so bile dosežene	35
Preglednica 17: Temperatura in čas, pri katerem je posamezna lepilna mešanica dosegla $T_{\max}$	37
Preglednica 18: Časi, pri katerih sta lepilni mešanici UF-C in UF-F dosegli točko želiranja in zamreženja ter maksimalno prevodnost.....	41

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Oscilatorni test z vzporednimi ploščami (Kariž in Šernek, 2009).....	8
Slika 2: Tipična krivulja DSC polimera v odvisnosti od temperature (Jošt, 2009)	13
Slika 3: Strukturna formula amonijevega nitrata.....	16
Slika 4: Tehnica za merjenje količine lepilne mešanice	18
Slika 5: Natančnejša tehnika za merjenje količine katalizatorja.....	18
Slika 6: Reometer ARES-G2.....	21
Slika 7: Prikaz meritev utrjevanja lepilne mešanice v programu TRIOS	21
Slika 8: Značilne točke med meritvijo reoloških lastnosti MUF lepila med utrjevanjem (Kariž, 2011)	22
Slika 9: LCR meter Agilent 4285A	22
Slika 10: Prikaz priključitve LCR metra na vzporedne diske reometra za merjenje dielektričnih lastnosti ...	23
Slika 11: Naprava za izvedbo DSC meritev Mettler Toledo HP DSC1	24
Slika 12: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-C v odvisnosti od časa pri dodatku 0,1 % katalizatorja	25
Slika 13: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-F v odvisnosti od časa pri dodatku 0,1 % katalizatorja	26
Slika 14: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-C v odvisnosti od časa pri dodatku 1 % katalizatorja	28
Slika 15: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-C v odvisnosti od časa.....	29
Slika 16: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-B in UF-B z dodatkom moke v odvisnosti od časa.....	31
Slika 17: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-C in UF-C z dodatkom moke v odvisnosti od časa.....	32
Slika 18: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-D in UF-D z dodatkom moke v odvisnosti od časa.....	33
Slika 19: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-E in UF-E z dodatkom moke v odvisnosti od časa.....	34
Slika 20: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-F z dodatkom moke ali brez v odvisnosti od časa.....	35

Slika 21: DSC termogram utrjevanja lepilnih mešanic	36
Slika 22: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-B pri temperaturi utrjevanja 65 °C.....	38
Slika 23: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-C pri temperaturi utrjevanja 87 °C.....	38
Slika 24: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-D pri temperaturi utrjevanja 85 °C.....	39
Slika 25: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-E pri temperaturi utrjevanja 86 °C.....	40
Slika 26: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-F pri temperaturi utrjevanja 85 °C.....	40
Slika 27: Povezava med stopnjo utrjenosti, izračunane iz elastičnega strižnega modula, in stopnjo utrjenosti, izračunane iz prevodnosti za lepilno mešanico UF-C pri dodatku 0,1 % katalizatorja.....	42
Slika 28: Povezava med stopnjo utrjenosti, izračunane iz elastičnega strižnega modula, in stopnjo utrjenosti, izračunane iz prevodnosti za lepilno mešanico UF-F pri dodatku 0,1 % katalizatorja	43
Slika 29: Povezava med stopnjo utrjenosti, izračunane iz elastičnega strižnega modula, in stopnjo utrjenosti, izračunane iz prevodnosti za lepilno mešanico UF-C pri dodatku 1 % katalizatorja.....	44
Slika 30: Povezava med stopnjo utrjenosti, izračunane iz elastičnega strižnega modula, in stopnjo utrjenosti, izračunane iz prevodnosti za lepilno mešanico UF-F pri dodatku 1 % katalizatorja.....	45

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

OKRAJŠAVE

- Urea-formaldehid – UF
- Diferenčna dinamična kalorimetrija – DSC
- Eksotermni vrh – $T_{\max}$
- Stopnja utrjenosti, izračunana iz elastičnega strižnega modula – α'
- Stopnja utrjenosti, izračunana iz prevodnosti – α''

SIMBOLI

- Temperatura – T (°C)
- Prevodnost – G (μS)
- Elastični strižni modul – G' (Pa)
- Viskozni strižni modul – G'' (Pa)
- Stopnja utrjenosti (%)
- Čas – t (s)
- Delež (%)
- Tangens izgubnega kota – $\tan\delta$
- Uporovni tok – I_R (A)
- Kapacitivni tok – I_C (A)

- Dielektrična vrednost – ϵ
- Kapacitivnost – C (F)
- Začetna kapacitivnost – C_0 (F)
- Influenčna konstanta – ϵ_0
- Razdalja med elektrodama – d (mm)
- Površina – S (mm²)
- Stopnja utrjenosti – α
- Maksimalni dielektrični faktor izgub – ϵ_i''
- Minimalni dielektrični faktor izgub – ϵ_r''
- Dielektrični faktor izgub ob času t – ϵ_t''
- Maksimalna prevodnost – $G_{\max}$ (S)
- Minimalna prevodnost – $G_{\min}$ (S)
- Prevodnost ob času t – G_t (S)
- Elastični strižni modul ob času t – G'_t
- Maksimalni elastični strižni modul – $G'_{\max}$

1 UVOD

V lesni industriji se lepilo uporablja kot vezivno sredstvo, ki omogoča spojitev več elementov skupaj v čvrsto celoto. Od lepilnih spojev se pričakuje, da bodo svojo nalogo opravljali v skladu s pričakovanji in dolgoročno. Kakovost spoja je močno odvisna od časa stiskanja in ostalih parametrov. Za določitev optimalnega časa stiskanja in optimizacijo procesa lepljenja je potrebno poznati lastnosti lepila. Med pomembnejše spadajo reološke lastnosti. Vendar imajo metode, s katerimi določamo reološke lastnosti, eno pomanjkljivost. Uporabljamo jih lahko le v laboratorijskih pogojih, med samim procesom lepljenja v proizvodnji pa uporaba ni mogoča. Rešitev bi lahko predstavljala dielektrična analiza. S to metodo merimo dielektrične lastnosti lepila med utrjevanjem, omogoča pa uporabo neposredno med procesom lepljenja v proizvodnji.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Proces utrjevanja lepila ni prepuščen naključju, ampak ga poskušamo od začetka do konca v največji meri nadzorovati. Pogojuje ga sestava lepila in odvisnosti, ki vladajo med posameznimi sestavinami lepila. Te pa narekujejo hitrost utrjevanja lepila, od katere sta odvisna zelena stopnja utrjenosti in pa čas stiskanja. Za ugotovitev in določitev vseh teh neznank je potrebno spremljanje procesa utrjevanja lepila. Obstaja več metod, s katerimi lahko spremljamo proces utrjevanja. Običajno se je treba odločiti za uporabo vsaj dveh metod. Razlog se skriva v dejstvu, da z določeno metodo lahko razložimo le določen vidik reakcije. Tako je z nekaterimi metodami mogoče spremljati le fizikalno-kemijski proces utrjevanja, z drugimi lahko določimo mehanske lastnosti lepilnega spoja in podobno. S kombinacijo metod lahko torej pojasnimo utrjevanje lepila z več vidikov.

1.2 CILJ

Cilj naloge je bil proučiti utrjevanje urea-formaldehidnega (UF) lepila z oscilatornim testom in dielektrično analizo (DEA). Obe meritvi sta potekali sočasno na reometru. Na ta način smo želeli priti do natančnejšega vpogleda v mehanski in dielektrični odziv lepila med procesom utrjevanja. Hkrati smo iz elastičnega strižnega modula in prevodnosti izračunali stopnjo utrjenosti lepila v odvisnosti od časa. V nadaljevanju raziskave smo se posvetili še vplivu sestave UF lepilne mešanice na kinetiko utrjevanja. Lepila so se med seboj razlikovala v molarnem razmerju med ureo in formaldehidom ter v številu glavnih komponent. Ena lepilna mešanica je namreč poleg uree in formaldehida vsebovala še melamin.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Predvidevali smo, da sestava UF lepilne mešanice vpliva na hitrost utrjevanja. Predvidevali smo tudi, da pri enakih pogojih utrjevanja UF lepila obstaja povezava med reološkimi in dielektričnimi lastnostmi lepila - odkriti naj bi bilo torej mogoče podoben časovni potek

tipičnih stopenj utrjevanja lepila (npr. želiranje, zamreženje). Iz podatkov bi morale biti mogoče predvideti tudi stopnjo utrjenosti pri določenih pogojih (temperatura in čas).

2 PREGLED OBJAV

2.1 REOLOGIJA

Reologija je interdisciplinarna veda o tokovnem obnašanju in deformaciji materiala, ki združuje znanja mnogih znanstvenih disciplin, kot so biologija, kemija, genetsko in kemijsko inženirstvo, medicina in fizika (Zupančič-Valant, 2007).

Pojem reologija je vpeljal prof. Bingham leta 1920 in se nanaša na proučevanje deformacije in toka snovi. Definicija reologije je podana kot proučevanje obnašanja snovi pod vplivom strižne sile v območju delovanja Newtonovega in Hookovega zakona, pri čemer gre lahko za tekoče, poltrdne ali trdne snovi (Zupančič-Valant, 2007).

Reološke lastnosti merimo z reometri, ki jih glede na način merjenja razvrščamo v dve skupini:

- **Reometri z nastavljivo strižno hitrostjo**

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

- **Reometri z nastavljivo strižno napetostjo**

Nastavljiva količina je strižna napetost, merjena pa strižna deformacija ali strižna hitrost. Bistvo teh reometrov novejšje generacije je natančnejša meritev v širšem območju delovanja striga in drugačna zasnova naprave. Odpor vzorca proti uporabljeni strižni napetosti povzroči, da se rotor odmakne od začetne lege ali pa da se vrti z določeno kotno hitrostjo (Zupančič-Valant, 2007).

Spremljanje utrjevanja lepil z merjenjem sprememb reoloških lastnosti z reometrom je razmeroma nova tehnika, ki omogoča merjenje dinamičnega strižnega modula, spremembe viskoznosti in izgubnega kota med utrjevanjem proučevanega lepila. V osnovi je podobna klasični dinamični mehanski analizi (DMA), saj vzorec materiala med utrjevanjem dinamično obremenjujemo in merimo njegov odziv na obremenitev. Rezultati reoloških meritev omogočajo natančno določitev točke želiranja in zamreženja lepila (Kariž in Šernek, 2009).

Z merjenjem sprememb reoloških lastnosti lahko določimo točki želiranja in zamreženja. Točka želiranja je stanje polimera, pri katerem začno nastajati prve kovalentne vezi, poveča pa se tudi molekulska masa. Gre za prehod med tekočim in gel stanjem. Točka zamreženja pa predstavlja prehod iz tekočega v trdno stanje. Za določanje točk želiranja in zamreženja na podlagi reoloških lastnosti obstaja več kriterijev (Kariž in Šernek, 2009). Kriterija za določanje točke želiranja sta:

- tanδ postane neodvisen od frekvence obremenjevanja,
- krivulji elastičnega in viskoznega strižnega modula se sekata.

Kriteriji za določanje točke zamreženja so:

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

2.2 RAZISKAVE REOLOŠKIH LASTNOSTI LEPIL MED UTRJEVANJEM

Spremljanje in proučevanje reoloških lastnosti lahko v mnogih primerih služi kot osnova za ugotavljanje in razumevanje obnašanja snovi pri različnih pogojih.

Mazzeo (2013) je proučeval reološke lastnosti vezivnih sredstev občutljivih na tlak (Pressure sensitive adhesives – PSA). Lepila je zagotovil proizvajalec, ki je posredoval tudi podatke za posamezno lepilo. Vzorce je testiral na reometru pri različnih frekvencah obremenjevanja in temperaturah segrevanja. Na podlagi primerjav s podatki proizvajalca je ugotovil, da lahko z elastičnim strižnim modulom opišemo kohezivno moč lepila, z izgubnim kotom pa odpornost proti razslojitvi.

Bono in sodelavci (2003) so zaradi visoke cene melamin-formaldehidnega lepila (MF) proučili in poskusili izboljšati lastnosti melamin-urea-formaldehidnega lepila (MUF). MUF lepilo je namreč cenejše od MF lepila, ima pa kar nekaj slabosti, na primer kratka skladiščna doba, slaba topnost v vodi in kratek reakcijski čas. Primorani so bili poiskati ustrezno molarno razmerje med posameznimi komponentami, število reakcijskih stopenj, v katerih se dodajo posamezne komponente, in čas posameznih reakcij. Ugotovili so, da ima vzorec z več reakcijskimi stopnjami daljšo skladiščno dobo, vendar daljši čas utrjevanja in slabšo topnost. Sledila je primerjava vzorcev s tremi reakcijskimi stopnjami, ki so se razlikovali v deležu melamina. Ugotovili so, da se z večanjem deleža melamina skladiščna doba izboljša, izboljša se tudi topnost v vodi, čas utrjevanja pa se podaljša. S pravilnim molarnim razmerjem in številom reakcijskih stopenj so torej identificirali MUF lepilo, ki ustreza zahtevanim kriterijem.

Čop (2009) je raziskoval vpliv pH termično modificiranega lesa na utrjevanje lepila. Različne vrste lepil potrebujejo za utrditev različne pogoje. Eden izmed teh je tudi ustrezna vrednost pH. Če les termično obdelamo, mu spremenimo pH vrednost. To pa lahko pri utrjevanju določenih vrst lepila povzroča težave. Vpliv pH vrednosti termično obdelanega lesa je proučeval z reometrom in pri tem uporabil diske, ki so bili izdelani iz modificiranega lesa. Med diske je nanese lepilo, ki mu je določil vpliv pH lesa na potek utrjevanja. S primerjavo modificiranih in nemodificiranih vzorcev je ugotovil, da ima sprememba pH zanemarljiv vpliv na lastnosti utrjenega spoja, ko uporabimo UF lepilo. Pri lepljenju s fenol-formaldehidnim (FF) lepilom pa je ugotovil, da je imel padec pH pri termično modificiranem lesu celo pozitiven vpliv na utrjen spoj, kar je v nasprotju s pričakovanji. V primerjavi z nemodificiranim lesom je izmeril višje vrednosti strižnega modula za FF lepilo, ko je bilo uporabljeno v kombinaciji s termično modificiranim lesom.

Osemeahon in sodelavci (2007) so raziskovali površinske premaze. Pod drobnogled so vzeli UF smole, ki imajo slabo odpornost proti vodi, slabo prepustnost, problem pa so tudi

emisije formaldehida. Zato v industriji površinskih premazov niso uveljavljene. Na podlagi starejših raziskav so ugotovili, da bi bilo navedene pomanjkljivosti možno odpraviti s sintezo kopolimera med UF in UP (urea propan aldehyd) smolami. Z njuno združitvijo bi lahko odpravili pomanjkljivosti prvega in drugega. Potrebno je bilo proučiti lastnosti nastalega kopolimera, tudi reološke. Proučevali so gostoto, viskoznost, čas želiranja in točko taljenja. Ugotovili so, da ima kopolimer boljše optične lastnosti, gostoto, odpornost proti vodi, elastičnost in pa manjše emisije formaldehida.

Žigon (2012) je raziskoval utrjevanje lepilnih mešanic iz utekočinjenega lesa (UL) in UF lepila. Zanimal ga je mehanski in kemijski vidik utrjevanja lepilnih mešanic. Mehanski vidik utrjevanja je spremljal z reometrom in z merjenjem reoloških lastnosti. Pri eksperimentu je uporabil več lepilnih mešanic, ki so se razlikovale v razmerju med deležem UL in UF lepila. Predvideval je, da bo utekočinjen les pospešil utrjevanje UF lepila zaradi nizkega pH. UF lepila namreč utrjujejo v kislem okolju. Z merjenjem reoloških lastnosti je določil točko želiranja, ki jo je predstavljalo presečišče krivulj elastičnega in viskoznega strižnega modula. Ugotovil je, da mešanica iz 40 % UF in 60 % UL najhitreje želira.

Kariž (2011) je v svojem delu raziskoval vpliv termične modifikacije lesa na utrjevanje lepil. Zanimalo ga je, kako stopnja termične modifikacije in vlažnost lesa vplivata na potek utrjevanja polivinilacetatnega (PVAc), poliuretanskega (PU) in MUF lepil. Zato je izvedel termično modifikacijo lesnih preizkušancev pri petih različnih temperaturah modifikacije. Modificirane preizkušance je klimatiziral pri treh različnih klimah - v suhi, standardni in vlažni. Potek utrjevanja je ocenjeval na podlagi točke želiranja. Določil jo je na podlagi točke sečišča tangensa izgubnega kota, merjenega pri različnih frekvencah.

Ugotovil je, da je čas želiranja MUF lepila naraščal s stopnjo termične modifikacije. Pri isti stopnji modifikacije pa je čas želiranja naraščal z vlažnostjo lesa.

V primeru PU lepila je čas želiranja naraščal s stopnjo modifikacije, vendar so bile razlike majhne. Večji vpliv je imela vlažnost lesa. Pri isti stopnji modifikacije so hitreje utrdili preizkušanci z višjo vlažnostjo.

PVAc lepilo je imelo tako kot MUF lepilo daljši čas želiranja pri višji stopnji termične modifikacije lesa. Pri lesu z isto stopnjo modifikacije pa je PVAc lepilo utrjevalo dlje v primerjavi z lesom z višjo vlažnostjo.

Mravljak in Šernek (2011) sta raziskovala vpliv temperature utrjevanja na reološke lastnosti epoksidnih lepil. V eksperimentu sta uporabila tri epoksidna lepila različnih proizvajalcev. Utrjevanje vsakega lepila sta izvedla pri petih različnih temperaturah utrjevanja. Pri tem sta spremljala elastični (G') in viskozni (G'') strižni modul. Na podlagi presečišča krivulj G' in G'' sta določila točko želiranja, točko zamreženja pa na podlagi vrha krivulje G'' .

Ugotovila sta, da so z višanjem temperature utrjevanja lepila hitreje dosegla točko želiranja in zamreženja. To pomeni, da je bila reakcija utrjevanja lepil pri višjih temperaturah hitrejša. Hkrati sta opazila, da so imela lepila, ki so utrjevala pri višjih temperaturah, občutno manjše vrednosti G' in G'' v primerjavi z lepili, ki so utrjevala pri nižjih temperaturah. Predvidevala sta, da je razlog za ta pojav utrjevanje lepil v območju temperature steklastega prehoda oziroma nad njo. Nad to temperaturo molekule postanejo

bolj mobilne in bolj gibljive, kar zniža vrednosti G' in G'' . Zato sta se odločila, da raziščeta še vpliv temperature na G' in G'' že utrjenega lepila.

Meritev sta sprožila šele, ko je bilo lepilo segreto na temperaturo 80 °C. Nato sta spremljala meritve in čakala, da G' doseže najvišjo vrednost. Ko je bila ta dosežena, sta prenehala s segrevanjem. Sledilo je ohlajanje lepila s temperature 80 °C na 30 °C. Opazila sta, da je pri ohlajanju vrednost G' narasla. Po končanem ohlajanju je sledila primerjava z vzorcem, ki je utrjeval pri temperaturi 30 °C. Pri tej temperaturi namreč še ni dosežena temperatura steklastega prehoda. Ugotovila sta, da sta si vrednosti G' podobni. Tako sta potrdila predvidevanja o vplivu temperature steklastega prehoda na utrjevanje. V prvem delu eksperimenta sta bili vrednosti G' in G'' tako nizki, ker je lepilo utrjevalo nad temperaturo steklastega prehoda pri 80 °C. Ko pa se je lepilo ohladilo na 30 °C, sta vrednosti obeh modulov narasli.

2.3 UF LEPILA

Aminoplastična lepila so polimerni produkti, ki nastanejo pri reakciji med spojinami z aminskimi skupinami (NH_2) in aldehydom. Najpogosteje uporabljeni komponenti z aminsko skupino sta urea (sečnina oz. karbamid) in melamin, glavna aldehydna komponenta pa je formaldehid. Najpomembnejša aminoplastična lepila v lesni industriji so UF, MF in MUF lepila (Šernek in Kutnar, 2009).

2.3.1 Lastnosti UF lepil

UF smole, kot tudi utrjevalci zanje, so na trgu dostopne v obliki disperzij ali praškov. Čas skladiščenja disperzij je okoli tri mesece, prahu pa eno leto pri temperaturah pod 18 °C. Pri pripravi lepil in lepljenju se sprošča formaldehid, zato je potrebno zagotoviti ustrezna osebna zaščitna sredstva in odsesavanje oziroma prezračevanje delovnih prostorov. UF lepila so razmeroma odporna proti vodi, ne pa tudi proti vroči vodi in tropski klimi. Odpornost proti vlagi, vroči vodi in tropski klimi je moč izboljšati z dodajanjem bolj kvalitetnih smol (Resnik, 1997).

UF lepila imajo naslednje prednosti:

- omogočajo lepljenje po hladnem, toplem ali vročem postopku,
- ne povzročajo madežev na lesu, lepilni spoj je brezbarven,
- so razmeroma poceni,
- v praškasti obliki imajo dolgo življenjsko dobo, priprava in uporaba pa sta enostavni,
- dajejo trdne lepilne spoje,
- so odporna proti insektom, mikroorganizmom in organskim topilom.

Med večje pomanjkljivosti UF lepil pa štejemo:

- niso dovolj odporna proti vlagi, vroči vodi in tropski klimi,
- so občutljiva za hrapave in neravne spoje, trdnost lepljenja z debelino sloja upada,
- po preboju lepila ni mogoče odstraniti,
- so trda in obrabljajo obdelovalna rezila in orodja,

- sproščajo formaldehid in so v klasični mešanici zdravju škodljiva,
- ni jih mogoče uporabljati za lepljenje lesa in kovin,
- z vlaženjem lepilnega sloja trdnost pada,
- trdnost lepljenja je višja pri trdih kot pri mehkih lesovih.

UF smole/lepila so najpogostejše uporabljena v industriji lesnih plošč. Razlog je v njihovi nizki ceni, dobrih karakteristikah in visoki reaktivnosti. Vendar imajo določene pomanjkljivosti, ki omejujejo področje njihove uporabe. Glavne so slaba odpornost proti vlagi, vodi in vremenskim vplivom, pa tudi emisije formaldehida. Ker so UF lepila v lesni industriji tako množično uporabljena, jih je bilo potrebno izboljšati. Eden izmed načinov je dodajanje melamina. Tako nastane končni produkt - MUF lepilo. To sicer dvigne ceno lepila, ker je melamin zelo drag, vendar pa se močno izboljšajo prej omenjene pomanjkljivosti. Težave z emisijami formaldehida pa je moč rešiti s spreminjanjem razmerja med ureo in formaldehidom. To vpliva na reaktivnost mešanic in stopnjo zamreženja, ki jo lepilo doseže. Vendar lahko te pomanjkljivosti odpravimo z ustreznimi postopki priprave lepila in pogoji lepljenja (Dunky, 1998).

2.3.2 Kemizem UF lepila

Osnovne surovine za izdelavo UF smole so premog, nafta, voda in zrak. Sečnino pridobivajo iz ogljikovega dioksida in amonijaka pod tlakom v avtoklavih. Možno pa jo je pridobiti tudi z delno hidrolizo cianamida. Amonijak pridobivajo iz dušika in vodika. Formaldehid pa nastane pri delni oksidaciji metilnega alkohola z zrakom. Za pravičen potek kondenzacije med ureo in formaldehidom je potrebno ustrezno molarno razmerje, koncentracija, temperatura, čas in pH vrednost.

Pri izdelavi proces zaustavijo, ko je lepilo še topno v vodi in ko je dosežena ustrezna viskoznost. Proces se zaustavi s spremembo pH vrednosti in temperature. Življenjska doba take raztopine je omejena na 1 do 3 mesece. Lahko pa disperzijo UF smole posušimo v zračnem sušilniku in dobimo UF smolo v praškastem stanju. Kot taka ima ob ustreznih pogojih skladiščenja življenjsko dobo prek enega leta (Resnik, 1997).

2.3.3 Utrjevanje UF lepil

Utrjevanje UF lepil je kemijski in fizikalni proces. Kemijski del predstavlja nadaljevanje reakcije kondenzacije, ki je pri izdelavi zaustavljena. Fizikalni proces pa predstavlja oddajanje disperznega sredstva in pri reakciji nastale vode. Kemijski in fizikalni proces morata biti usklajena. To zagotavljajo ustrezni utrjevalci in drugi dodatki, dovedena toplotna energija, čas in tlak lepljenja. Proces utrjevanja oziroma kondenzacijo povzroči sprememba vrednosti pH. Sproži jo dodatek utrjevalca, ki je ali kislina ali pa ob mešanju z ureo sprošča kislino. Poznamo dva postopka lepljenja:

- Utrjevanje v vročem postopku lepljenja: proces utrjevanja sprožita dodatek utrjevalca in dovajanje toplotne energije. V tem postopku je pogosto uporabljen utrjevalec amonijev klorid. Padanje vrednosti pH in stopnja sproščanja

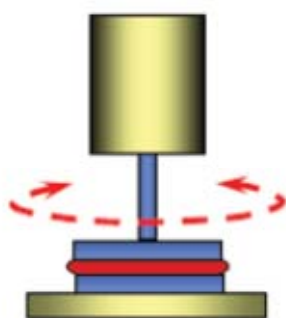
formaldehida sta odvisna od temperature. Prehiter padec vrednosti pH korigirajo z dodatkom pufrov, kar povzroči bolj linearno spremembo vrednosti pH. Lepila za lepljenje v vročem imajo tudi po dodatku utrjevalca še razmeroma dolg čas uporabe mešanice.

- Utrjevanje pri hladnem postopku lepljenja: za lepljenje pri sobnih temperaturah so primerne proste kisline. Uporabljajo se organske kisline, ki se dobro mešajo z vodo. Zaradi pospešene reakcije in s tem krajšega časa mešanice je primeren ločen nanos lepila – smole in utrjevalca. Pri hladnem lepljenju pride lahko do prevelikega porasta vlažnosti v okolici lepilnega spoja, kar ima za posledico zmanjšanje trdnosti lepljenja (Resnik, 1997).

2.4 OSCILATORNI TEST

Oscilatorni test (slika 1) se uporablja pri raziskavah vseh vrst viskoelastičnih materialov, polimernih raztopin, mešanic, gelov, elastomerov in celo nekaterih trdnih snovi. Pri oscilaciji spreminjamo deformacijo (amplitudo) in frekvenco obremenitve. Ta način obremenitve je podoben bolj razširjeni DMA. Uporaben je tudi za spremljanje utrjevanja polimerov, saj s primerno izbrano amplitudo ne porušimo vezi, nastalih med utrjevanjem, in lahko nedestruktivno spremljamo celoten proces utrjevanja.

Različni pogoji izvajanja meritev oz. obremenitve vplivajo na rezultate, saj lahko prevelika amplituda poruši vezi v materialu in spremeni lastnosti, prevelika frekvenca pa zakrije viskoznost materiala. Velikost teh dveh parametrov je odvisna od testiranega materiala in namena uporabe. Potrebno je zagotoviti, da je amplituda v območju linearno viskoelastičnih deformacij materiala, sicer dobimo popačene rezultate (Kariž in Šernek, 2009).



Slika 1: Oscilatorni test z vzporednimi ploščami (Kariž in Šernek, 2009)

2.5 STRIŽNI MODUL

Viskoznost in elastičnost sta osnovni lastnosti materialov kot odziv na delovanje strižnih, nateznih ali tlačnih sil. Idealno trdno telo lahko ponazorimo z odzivom vzmeti. Pod

vplivom sil se namreč deformira elastično, energija se akumulira in omogoča po prenehanju delovanja sile povrnitev oblike v začetno stanje. Idealno tekočino pa lahko ponazorimo z odzivom dušilke. Deformacija je ireverzibilna, energija se porabi v obliki toplote, telo pa se po prenehanju delovanja sile ne povrne v začetno stanje. Večina realnih snovi izkazuje tako elastične kot viskozne lastnosti. Takšne materiale opredelimo kot viskoelastične in tudi lepila spadajo v to skupino. Pri utrjevanju lepil najpogosteje spremljamo dinamični strižni modul (G) oz. njegovo realno (G') in imaginarno komponento (G''). V tem primeru G' predstavlja elastični strižni modul, modul akumulacije energije, G'' pa predstavlja viskozni strižni modul, modul energetskih izgub (Kariž in Šernek, 2009).

2.6 RAZISKAVE DIELEKTRIČNIH LASTNOSTI LEPIL MED UTRJEVANJEM

S spremljanjem reoloških lastnosti lepil med utrjevanjem lahko dobimo potrebne informacije, da lahko ocenimo ustreznost in primernost poteka procesa utrjevanja. Vendar le v laboratorijskih pogojih. Ključno pa bi bilo spremljanje procesa utrjevanja lepila v proizvodnji. Tako bi lahko pridobili informacije o napakah ali nepravilnostih med procesom utrjevanja v najkrajšem možnem času, kar bi omogočalo učinkovitejšo in kvalitetnejšo proizvodnjo. DEA se je izkazala za metodo, s katero bi bilo mogoče pridobivati podatke o utrjevanju lepila neposredno med lepljenjem v proizvodnem procesu, kjer reoloških meritev ni mogoče izvesti. Zato so bile izvedene številne raziskave, v katerih so ugotavljali korelacijo med reološkimi in dielektričnimi lastnostmi lepil, da bi v prihodnje lažje okarakterizirali proces utrjevanja le na podlagi dielektričnih lastnosti.

Tako sta se Šernek in Kariž (2009) lotila raziskave reoloških in dielektričnih lastnosti lepila med utrjevanjem. Uporabila sta UF in fenol-formaldehidno (FF) lepilo. Uporabila sta reometer, ki je omogočal hkratno spremljanje reoloških in dielektričnih lastnosti. Reološke lastnosti lepila sta določila na podlagi podatkov o elastičnem in viskoznem strižnem modulu. Meritve dielektričnih lastnosti pa so temeljile na spremljanju prevodnosti. Eksperiment sta izvajala pri treh različnih hitrostih segrevanja. Diski na reometru so bili v enem primeru iz aluminija, v drugem pa leseni. Z lesenimi diski sta simulirala pogoje iz proizvodnje, saj je prišlo do delovanja lesa, ki je občutljiv na spremembe temperature in vlage. Ugotovila sta, da imata krivulji elastičnega in viskoznega strižnega modula med utrjevanjem zelo podoben potek v primeru uporabe obeh lepil. Vendar je reakcija utrjevanja UF lepila potekala precej hitreje, saj je to lepilo bolj reaktivno. Hitrost segrevanja je vplivala na utrjevanje obeh lepil. Višja kot je bila, hitreje je reakcija potekala in hitreje je lepilo utrdilo. Opaznejši vpliv lesa na reakcijo utrjevanja sta opazila v primeru uporabe FF lepila. Reakcija je na začetku potekala hitreje, saj je les absorbiral vodo iz lepila. Zaradi tega sta vrednosti obeh modulov začeli naraščati hitreje. V nadaljevanju reakcije sta modula naraščala počasneje in dosegla nižjo vrednost, ko je bil uporabljen les. Ko sta merila dielektrične lastnosti, sta uporabila le lesene diske. Iz podatkov o prevodnosti sta izračunala stopnjo utrjenosti lepila. Ugotovila sta, da hitrost segrevanja močno vpliva na stopnjo utrjenosti. Višja kot je bila hitrost segrevanja, hitreje je lepilo doseglo končno stopnjo utrjenosti. Ta raziskava je pokazala, da bi bila kombinacija spremljanja reoloških in dielektričnih lastnosti lahko primerna za kontinuirano uporabo v proizvodnem procesu.

Šernek in Kamke (2007) sta ugotavljala uporabnost meritev, pridobljenih z metodo DEA. Dokazati sta hotela, da so podatki, pridobljeni z dielektričnimi meritvami, v večji meri posledica procesa utrjevanja lepila kot pa posledica premikanja in izhlapevanja vode iz lesa ter lepila. Prav tako sta proučila vpliv temperature na proces utrjevanja. V ta namen sta v eksperimentu uporabila vlažen furnir brez lepila, suh furnir z lepilom in brez njega in pa suh furnir z že utrjenim lepilom. Rezultati so pokazali, da so se dielektrične lastnosti suhega furnirja z lepilom močno spremenile. Vlažen furnir brez lepila skoraj ni odražal sprememb dielektričnih lastnosti med segrevanjem. Prav tako tudi suh furnir brez lepila in z že utrjenim lepilom. Tako sta dokazala, da je vpliv vlage zanemarljiv in da so spremembe dielektričnih lastnosti v največji meri posledica procesa utrjevanja lepila. Pri različnih temperaturah utrjevanja so se dielektrične lastnosti spreminjale različno hitro, in sicer: višja kot je bila temperatura utrjevanja, hitreje so se spreminjale dielektrične lastnosti – lepilo je hitreje doseglo določeno stopnjo utrjenosti.

Wolcott in Rials (1995) sta raziskovala uporabnost mikrodielektričnega senzorja za nadzor procesa utrjevanja. Kontroliranje procesa utrjevanja preko merjenja dielektričnih lastnosti namreč postaja vse pomembnejši. Razlog se skriva v dejstvu, da je kvaliteto utrjevanja preko te metode mogoče določiti v vse večji meri. Senzor so vstavili v ploščo, preden so pričeli s stiskanjem. Za preverjanje pristnosti pridobljenih informacij so izvedli identičen preizkus v nadzorovanih laboratorijskih pogojih po klasični dielektrični analizi. Ugotovili so, da so rezultati zelo podobni. To govori v prid uporabnosti mikrosenzorja, preko katerega bi bilo možno zbirati podatke o procesu utrjevanja lepila na razdaljo. Tako proizvodnja ne bi bila motena.

Pretschuh in sodelavci (2012) so iskali razlog za zamik začetka utrjevanja UF lepila. Primerjali so podatke, pridobljene z metodama DEA in DMA, in pri metodi DEA opazili kasnejši začetek utrjevanja kot pa po metodi DMA. Hkrati so iskali tudi korelacijo med meritvami po obeh metodah. Naredili so test z lepilom, ki je vseboval katalizator, in z lepilom brez katalizatorja. Glede na dobljene rezultate so prišli do sklepa, da odstopanje pri začetku utrjevanja povzročajo ionski katalizatorji. Lepilo je v primeru, ko katalizatorja niso uporabili, začelo utrjevati skoraj istočasno, ne glede na metodo merjenja (DEA ali DMA). Z metodo najmanjših kvadratov so odkrili tesno linearno korelacijo med podatki obeh metod. To metodo DEA še bolj približa k samostojni uporabi za celosten nadzor procesa utrjevanja lepila v praksi.

2.7 DIELEKTRIČNA ANALIZA

Zmožnost nadzorovati in predvideti stopnjo utrjenosti lepila med stiskanjem v vroči stiskalnici je ključna za uspešno proizvodnjo in doseganje zadanih rezultatov ter kvalitete proizvodov. Za spremljanje utrjevanja lepila je bilo razvitih več metod, kot sona primer diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC), DMA, dinamična termična analiza (DTA), vendar so te metode uporabne le v laboratorijskih pogojih. Ni pa z njimi mogoče nadzorovati procesa v proizvodnji, da bi bili ves čas na razpolago ažurni podatki. DEA je nedestruktivna metoda, ki bi jo bilo mogoče uporabljati za zbiranje podatkov procesa utrjevanja lepila neposredno v proizvodnji. Z njo spremljamo spremembe dielektričnih

lastnosti materiala z merjenjem napetosti in toka med dvema elektrodama. Te podatke pa uporabimo za določitev kapacitivnosti in prevodnosti materiala, ki je vstavljen med elektrodi (Šernek in Kariž, 2009).

DEA je najpogostejše uporabljena in obetajoča metoda za kontinuirano spremljanje utrjevanja v lepilnem spoju. Meritve potekajo s tankim in trpežnim senzorjem, ki je neposredno vstavljen v lepilni spoj med lepljenjem v vroči stiskalnici. Spremljanje utrjevanja z dielektrično analizo temelji na merjenju sprememb dielektričnih lastnosti materiala – lepila. Takšna analiza razkriva podrobnosti o pojavih, kot so inter- in intramolekulske interakcije, relaksacijski čas, temperatura steklastega prehoda, prevodnost, ionska viskoznost ipd. Spremembe dielektričnih lastnosti so povezane s spremembo viskoznosti in utrjenosti lepila, zato je z merjenjem sprememb dielektričnih lastnosti lepila mogoče ugotoviti soodvisnost med stopnjo utrjenosti, temperaturo stiskanja in časom stiskanja. Dielektrične lastnosti merimo z impedančnim analizatorjem pri različnih frekvencah elektromagnetnega polja na področju od Hz do MHz. V izmeničnem električnem polju material izkazuje svoje dielektrične lastnosti: dielektrično vrednost (ϵ') in tangens izgubnega kota ($\tan\delta$) (Šernek, 2004).

2.7.1 Dielektrična vrednost (ϵ')

Dielektrična vrednost je mera za električno energijo, ki se absorbira in shrani v obliki električne polarizacije v snovi, ki je v elektromagnetnem polju. Definirana je kot število, za katero se poveča kapaciteta nekega kondenzatorja (C), če vakuum med njegovima elektrodama nadomestimo s to snovjo. Izračunamo jo lahko po enačbi (1):

$$\epsilon = C/C_0 = (C \times d)/(\epsilon_0 \times S) \quad \dots(1)$$

kjer ϵ_0 predstavlja influenčno konstanto, d razdaljo med elektrodama in S površino (Šernek, 2004).

2.7.2 Tangens izgubnega kota ($\tan\delta$)

Tangens izgubnega kota je mera za del energije, ki se absorbira v dielektriku in se spremeni v toploto. Definiran je kot razmerje med uporovnim in kapacitivnim tokom, kot prikazuje enačba (2):

$$\tan\delta = \frac{I_R}{I_C} \quad \dots(2)$$

kjer je I_R uporovni tok in I_C kapacitivni tok (Šernek, 2004).

2.8 STOPNJA UTRJENOSTI ALI INDEKS UTRJEVANJA

Na podlagi merjenja dielektričnega faktorja izgub (ϵ'') v lepilnem spoju lahko izračunamo stopnjo utrjenosti ali indeks utrjevanja (α) ob času t . Stopnjo utrjenosti računamo po enačbi (3) (Šernek in Kamke, 2007):

$$\alpha = \frac{\epsilon_i'' - \epsilon_t''}{\epsilon_i'' - \epsilon_f''} \quad \dots(3)$$

ϵ_i'' – maksimalni dielektrični faktor izgub

ϵ_t'' – dielektrični faktor izgub ob času t

ϵ_f'' – minimalni dielektrični faktor izgub

Dielektrični faktor izgub (ϵ'') je potrebno izračunati. Predstavlja ga rezultat produkta dielektrične vrednosti in tangensa izgubnega kota, kot prikazuje enačba (4) (Šernek, 2004):

$$\epsilon'' = \epsilon' \times \tan\delta \quad \dots(4)$$

ϵ' – dielektrična vrednost

$\tan\delta$ – tangens izgubnega kota

Obstaja pa še enostavnejši zapis za stopnjo utrjenosti in sicer enačba (5), ki izhaja iz zveze med prevodnostjo, ki je direktno merjena količina, dielektričnim faktorjem izgub, frekvence in začetne kapacitivnosti (Šernek in Kamke, 2007):

$$\alpha = \frac{G_{\max} - G_t}{G_{\max} - G_{\min}} \quad \dots(5)$$

$G_{\max}$ – maksimalna prevodnost

G_t – prevodnost ob času t

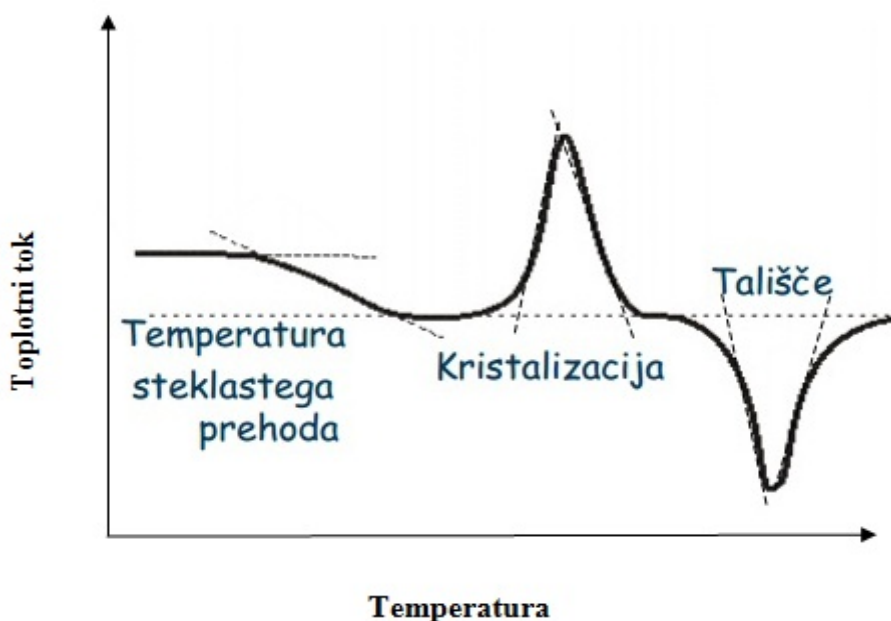
$G_{\min}$ – minimalna prevodnost

2.9 DIFERENČNA DINAMIČNA KALORIMETRIJA

Z metodo DSC merimo razliko med toplotnim tokom iz preizkušanca in reference v odvisnosti od temperature ali časa. Meritev temelji na principu temperaturnega ravnotežja med referenco in preizkušancem pri segrevanju ($\Delta T=0$). Razlika v toplotnem toku (ΔH) nastane, ko preizkušanec zaradi termičnih efektov (taljenje, kristalizacija, kemična reakcija, izhlapevanje, fazni prehod...) absorbira ali sprosti toploto. Na podlagi izmerjenih temperatur in entalpij faznih prehodov lahko za snov (lepilo) ugotovimo (Jošt, 2009):

- temperaturo steklastega prehoda (T_g),
- temperaturo kristalizacije (utrjevanja),
- temperaturo tališča, reakcijsko hitrost,
- kinetiko,
- delež kristalizacije,
- termično stabilnost.

Na sliki 2 je prikazana tipična krivulja DSC, ki prikazuje območje steklastega prehoda ter območji kristalizacije in tališča.



Slika 2: Tipična krivulja DSC polimera v odvisnosti od temperature (Jošt, 2009)

2.10 RAZISKAVE LEPIL MED UTRJEVANJEM PO METODI DSC

Ugovšek in Šernek (2012a) sta proučevala vpliv deleža katalizatorja na utrjevanje UF in MUF lepila. V eksperimentu sta uporabila metodo DSC. Testirala sta pet vzorcev obeh lepil, ki so imeli različen delež katalizatorja. Hitrost segrevanja mešanic je bila v vseh primerih enaka in konstantna. Rezultati testiranja po DSC metodi so bili prikazani v obliki

termogramov, na katerem ima vsak vzorec svoj značilen eksotermni signal. Območje eksotermnega signala predstavlja območje zamreževanja. V primeru lepila UF sta ugotovila, da se s povečevanjem deleža katalizatorja območje eksotermnega signala pomika proti nižjim temperaturam. To je najlažje določiti s primerjavo temperatur, pri katerih endotermni signal doseže svoj maksimum ($T_{\max}$). Razlike v $T_{\max}$ so bile opaznejše med dodatki katalizatorja do 1 %. Ko je bil dodatek katalizatorja večji od 1 % pa so bile razlike minimalne. Na podlagi teh ugotovitev sta določila, da je optimalna količina katalizatorja 1 %. Eksperiment sta ponovila še za vzorce MUF lepila. Razlike v $T_{\max}$ med posameznimi vzorci so bile manjše kot v primeru UF lepila. Tudi v tem primeru pa sta določila optimalno količino katalizatorja 1 %. V nadaljevanju eksperimenta sta izdelala simulacijo potrebnih časov utrjevanja pri določeni temperaturi. Simulacija je bila izdelana tudi s pomočjo metode Model-free kinetics (MFK), temelji pa na utrjevanju lepila pri treh različnih hitrostih segrevanja. Na podlagi teh podatkov sta lahko izdelala simulacijo potrebnih časov utrjevanja pri določeni temperaturi. Tako sta izdelala termograma utrjevanja UF in MUF lepila pri treh različnih hitrostih segrevanja ter naredila simulaciji potrebnih časov utrjevanja. V obeh primerih je bila količina katalizatorja 1 %. Na podlagi rezultatov izračunov sta ugotovila, da bi za lepljenje lesa z MUF lepilom potrebovali precej več časa, kot če bi lepili z UF lepilom. Na primer, za 90 % utrjenost lepila UF pri 120 °C bi bilo potrebnih 4,8 sekunde. Za enako utrjenost MUF lepila pri enakih pogojih pa bi potrebovali kar celo minuto.

Ugovšek in Šernek (2012b) sta raziskovala tudi utrjevanje FF lepil. V raziskavo je bilo vključenih pet vzorcev, ki so se med seboj razlikovali glede na delež suhe snovi, viskoznost in vrsto dodanega katalizatorja med sintezo. Znano je, da je proces utrjevanja FF lepil precej zapleten, saj se vanj vključuje več samostojnih kemijskih reakcij, ki lahko potekajo vzporedno. Odločila sta se, da bosta proces utrjevanja okarakterizirala na podlagi rezultatov DSC metode. Na podlagi termogramov sta ugotovila, da posamezna lepila izkazujejo enega, dva ali celo tri eksotermne vrhove. Glede na temperaturo, pri kateri je prišlo do eksotermnih vrhov, sta predpostavila, za katero kemijsko reakcijo bi lahko šlo. Ugotovila sta, da bi lahko šlo za kondenzacijo, pri kateri se tvorijo metilenski ali metilen-etrski mostički ali pa za adicijo hidroksimetilnih skupin na fenolni obroč. Proučila sta tudi vpliv dodatka katalizatorja. Vsem petim lepilom je bila že med procesom sinteze dodana optimalna količina katalizatorja. Izkazalo se je, da nadaljnje dodajanje katalizatorja proces utrjevanja celo zavira. Proučevala sta tudi vpliv vode na reakcijo utrjevanja. Katalizator je bil namreč dodan v obliki vodne raztopine. Tako sta lepilu dodala le vodo in ugotovila, da ima zanemarljiv vpliv na potek utrjevanja. Za konec pa sta izdelala še simulacijo utrjevanja vzorca izbranega lepila po metodi Model-free kinetics (MFK). Ta temelji na utrjevanju lepila pri treh različnih hitrostih segrevanja. Iz teh podatkov sta lahko izračunala potreben čas za utrditev lepilne mešanice pri izbranih izotermnih pogojih.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

Pri eksperimentu smo uporabili pet različnih mešanic UF lepila. Mešanice so se med sabo razlikovale v molarne razmerju med ureo in formaldehidom, lahko pa so vsebovale tudi kakšno drugo glavno komponento.

3.1.1 Lepila

3.1.1.1 UF lepila z različnim razmerjem med ureo in formaldehidom

V eksperimentu je bilo uporabljenih šest vzorcev UF lepila, ki jih proizvaja podjetje Nafta Lendava. Zaradi zaupnosti informacij smo razpolagali s skupimi podatki o lastnostih lepil. Proizvajalec nam je zaupal vrednost molarne razmerja le za lepilno mešanico UF-A. Za ostale lepilne mešanice smo dobili informacijo, v kakšnem vrstnem redu si sledijo po velikosti molarne razmerja med ureo in formaldehidom. Molarna razmerja za posamezne lepilne mešanice so prikazana v preglednici 1.

Preglednica 1: Molarno razmerje med ureo in formaldehidom za posamezno lepilno mešanico

Lepilna mešanica	Razmerje med U in F	Opomba
UF-A	2	Uporabljena samo v preliminarni raziskavi
UF-B	< A	
UF-C	< B	
UF-D	< C	
UF-E	< D	
UF-F	< E	

3.1.1.2 UF lepila z različnimi glavnimi komponentami in vsebnostmi suhe snovi

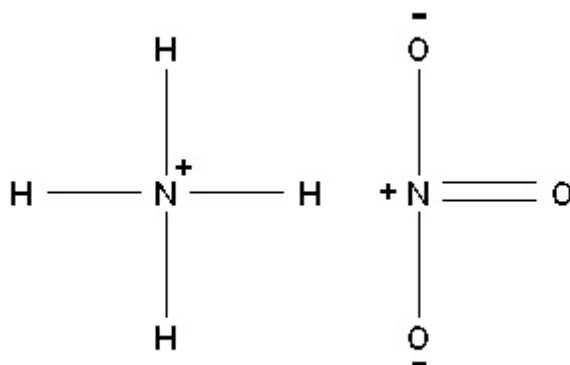
Med vsemi mešanicami je vzorec UF-F vseboval tri glavne komponente. Poleg uree in formaldehida je vseboval še melamin. Lepilne mešanice so se med seboj razlikovale v deležu suhe snovi (preglednica 2). Tudi v tem primeru nam proizvajalec ni zaupal točnih vrednosti. Dobili smo le podatek, v kakšnem vrstnem redu si lepilne mešanice sledijo glede na vsebnost suhe snovi.

Preglednica 2: Glavne sestavne komponente in vsebnost suhe snovi

Lepilna mešanica	Vsebnost suhe snovi	Glavne sestavne komponente	Opomba
UF-A		urea in formaldehid	Uporabljena samo v preliminarni raziskavi
UF-B	Vsebnost suhe snovi > 60%	urea in formaldehid	
UF-C	Vsebnost suhe snovi večja kot pri B	urea in formaldehid	
UF-D	Vsebnost suhe snovi večja kot pri C	urea in formaldehid	
UF-E	Vsebnost suhe snovi primerljiva z D	urea in formaldehid	
UF-F	Vsebnost suhe snovi največja	urea, formaldehid, melamin	

3.1.2 Katalizator

Katalizator, ki smo ga dodajali lepilnim mešanicam, je bil amonijev nitrat (NH_4NO_3) (slika 3). Katalizator reakcijo omogoči oziroma jo pospeši ter zniža energijo aktivacije. Učinek katalizatorja lahko povečamo z višanjem temperature. V našem primeru smo uporabili katalizator v obliki prahu.



Slika 3: Strukturna formula amonijevega nitrata

3.1.3 Dodatek moke

V mnogih primerih se kot polnilo za lepilo uporabi moko. Na ta način povečamo delež suhe snovi v lepilu, posledično pa ima mešanica tudi večjo viskoznost. Zato smo tudi v naši raziskavi nekaterim lepilnim mešanicam dodali moko tip 500 in proučili njen vpliv na reološke in dielektrične lastnosti. V preglednici 3 so podatki o količini moke in katalizatorja, ki sta bila dodana lepilnim mešanicam.

Preglednica 3: Podatki o količini dodane moke in katalizatorja posamezni lepilni mešanici

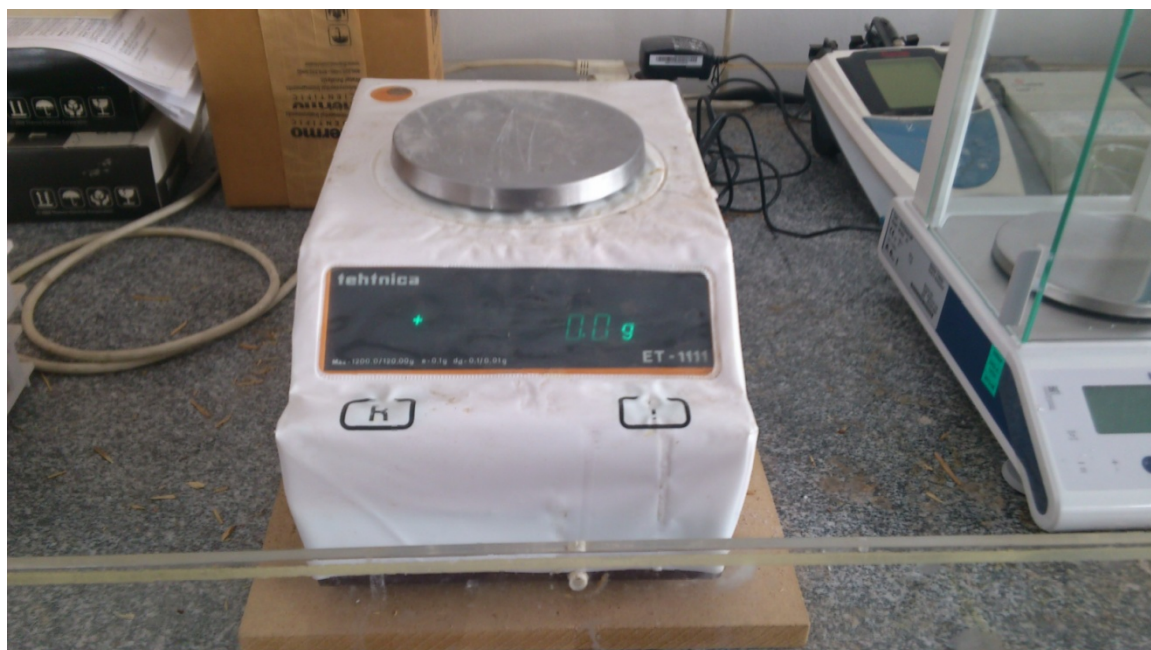
Lepilna mešanica	Delež moke (%)	Delež katalizatorja (%)
UF-A		
UF-B	10	1
UF-C	10	1
UF-D	10	1
UF-E	10	1
UF-F	10	1

3.2 METODE

Za eksperiment smo imeli na voljo 6 lepilnih mešanic, ki so se med seboj razlikovale v molarjem razmerju med ureo in formaldehidom ter v sestavi. Vsaki mešanici je bila dodana določena količina katalizatorja. Ko je bila mešanica pripravljena, smo vzorec nanесли na aluminijaste diske reometra. Preko reometra in osebnega računalnika smo spremljali proces utrjevanja lepilne mešanice. Med utrjevanjem je program beležil reološke in dielektrične lastnosti lepilne mešanice, kot so viskozni in elastični strižni modul, prevodnost, kapacitivnost...

3.2.1 Priprava lepilne mešanice

V čašo smo natehtali 20 g lepilne mešanice in dodali 0,1 % ali 1 % katalizatorja, odvisno od eksperimenta. Vsebinsko čaše smo mešali z mešalno palčko toliko časa, da se je katalizator raztopil in čim bolj enakomerno porazdelil. Lepilno mešanico in katalizator smo tehtali na različnih tehtnicah. Zaradi majhne količine katalizatorja je bila za točnost potrebna natančnejša tehtnica. Na sliki 4 je prikazana tehtnica za lepilno mešanico, ki meri na 0,01 grama natančno. Na sliki 5 pa je natančnejša tehtnica za merjenje količine katalizatorja, ki meri na 0,001 grama natančno.



Slika 4: Tehtnica za merjenje količine lepilne mešanice



Slika 5: Natančnejša tehtnica za merjenje količine katalizatorja

3.2.2 Merjenje reoloških lastnosti lepilnih mešanic med procesom utrjevanja

Reološke lastnosti lepilnih mešanic smo spremljali z reometrom ARES-G2 (slika 6) proizvajalca TA INSTRUMENTS, ki je bil povezan z računalnikom. Reometer omogoča dva načina izvedbe meritev, in sicer rotacijo in oscilacijo. S temi testi lahko proučujemo viskoelastične lastnosti, viskoznost in časovno odvisne deformacije materiala. Reometer deluje na frekvenčnem območju do 100 Hz, z uporabo konvekcijske komore pa omogoča doseganje temperatur do 600 °C, s hitrostjo segrevanja do 60 °C/min. S posebnimi komorami je mogoče ustvariti tudi visoke tlake, UV svetlobo, inertno ali s topilom nasičeno atmosfero, ki zmanjšuje izhajanje topil iz proučevanega materiala (TA instruments-Rheometers, 2006).

Meritve smo načrtovali in spremljali v programu TRIOS (slika 7) na računalniku, kjer se tudi beležijo rezultati meritev. Uporabili smo oscilatorni test, ki je zelo podoben metodi DMA in se najpogosteje uporablja za spremljanje reoloških lastnosti materialov. Pri oscilaciji spreminjamo deformacijo (amplitudo) in frekvenco obremenitve. Za spremljanje utrjevanja lepil se uporabljajo vzporedni diski premera 8 mm, 25 mm ali 40 mm, izdelani iz aluminija, nerjavečega jekla, plastike ali titana. Za spremljanje utrjevanja lepil v sistemu lepilo-les se lahko uporabljajo leseni diski (Witt, 2004) ali podoben porozen material, ki vpija topila iz lepila in se obnaša podobno kot les. Diski so pritrjeni na čeljust, ki je vpeta na os reometra.

V naši raziskavi smo uporabili aluminijaste diske s premerom 25 mm. Pred vsakim testom smo najprej nastavili parametre v programu TRIOS. Za vse lepilne mešanice je bila nastavljena frekvenca obremenjevanja 1 Hz. Lepilne mešanice smo segrevali od 30 °C do 85 °C pri hitrosti segrevanja 10 °C/minuto. Amplituda oscilacije je bila v vseh primerih 0,008 rad. Ko smo nastavili vse parametre, smo na spodnji disk nanесли lepilno mešanico, ki smo jo predhodno pripravili v laboratoriju. Vzorec smo po disku razporedili čim bolj enakomerno. Zatem smo zgornji disk približali spodnjemu na razdaljo 1 mm in vse skupaj zaprli v konvekcijsko komoro. V programu smo sprožili meritev in počakali, da lepilo utrdi. Od začetka do konca testa so se avtomatsko beležile vrednosti za elastični in viskozni strižni modul ter drugi podatki v programu.

Ugotavljali smo reološke lastnosti lepilnih mešanic, ki so navedene v preglednici 4. S simbolom (*) je označena količina katalizatorja ali moke, pri kateri je bila mešanica testirana. Mešanice, ki so bile testirane z dodatkom moke, so v vsakem primeru vsebovale 1 % katalizatorja. Med utrjevanjem lepil prihaja do tipičnih sprememb polimerov v lepilnih smolah, ki so prikazane na sliki 8 (Kariž 2011).

Preglednica 4: Prikaz količine katalizatorja in moke, ki je bila dodana posamezni lepilni mešanici

Vrsta dodatka	LEPILNA MEŠANICA					
	UF-A	UF-B	UF-C	UF-D	UF-E	UF-F
Katalizator 0,1 %	*	*	*	*	*	*
Katalizator 1 %	*	*	*	*	*	*
Dodatek moke 10 %		*	*	*	*	*
Opombe	Uporabljen samo v preliminarni raziskavi					

3.2.3 Merjenje dielektričnih lastnosti lepilnih mešanic med procesom utrjevanja

Dielektrične lastnosti lepilnih mešanic smo merili z LCR metrom Agilent 4285 A (slika 9). Z njim lahko merimo električne in dielektrične lastnosti materialov, kot so induktivnost, kapacitivnost, prevodnost... Naprava deluje na frekvenčnem območju med 75 kHz in 30 MHz (Jošt, 2009).

LCR meter je bil preko priključnih kablov povezan z reometrom, in sicer preko čeljusti reometra, kot je prikazano na sliki 10. To je omogočalo spremljanje reoloških in dielektričnih lastnosti hkrati.

Pred vsako meritvijo je bilo potrebno nastaviti frekvenco in napetost. Frekvenca je bila vedno 100 kHz, napetost pa 100 mV. Zatem smo le še sprožili meritev v programu TRIOS in pustili, da so se podatki o dielektričnih lastnostih avtomatsko beležili. Sledil je izračun stopnje utrjenosti iz prevodnosti (enačba 5, poglavje 2.8) in iz elastičnega strižnega modula, kar smo izračunali z enačbo 6:

$$\alpha = \frac{G_t'}{G_{\max}'} \quad \dots(6)$$

G_t' - elastični strižni modul ob času t

$G_{\max}'$ -maksimalni elastični strižni modul

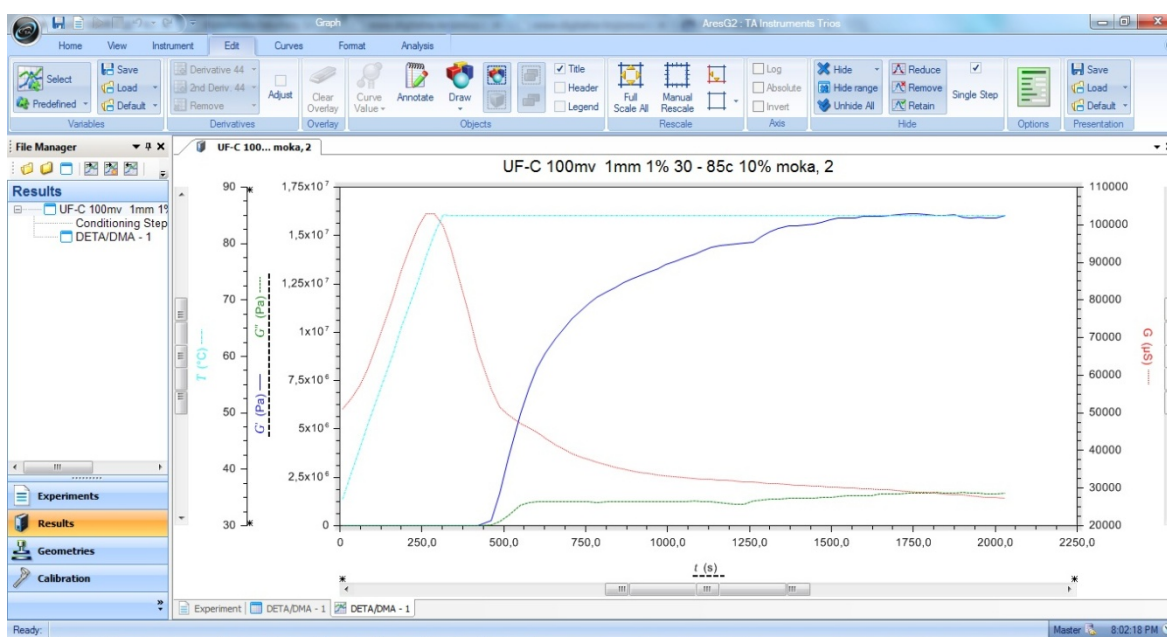
Ugotavljali smo dielektrične lastnosti lepilnih mešanic, ki so navedene v preglednici 5. S simbolom (*) je označena količina katalizatorja ali moke, pri kateri je bila mešanica testirana. Mešanice, ki so bile testirane z dodatkom moke, so v vsakem primeru vsebovale 1 % katalizatorja.

Preglednica 5: Prikaz količine katalizatorja in moke, ki je bila dodana posamezni lepilni mešanici

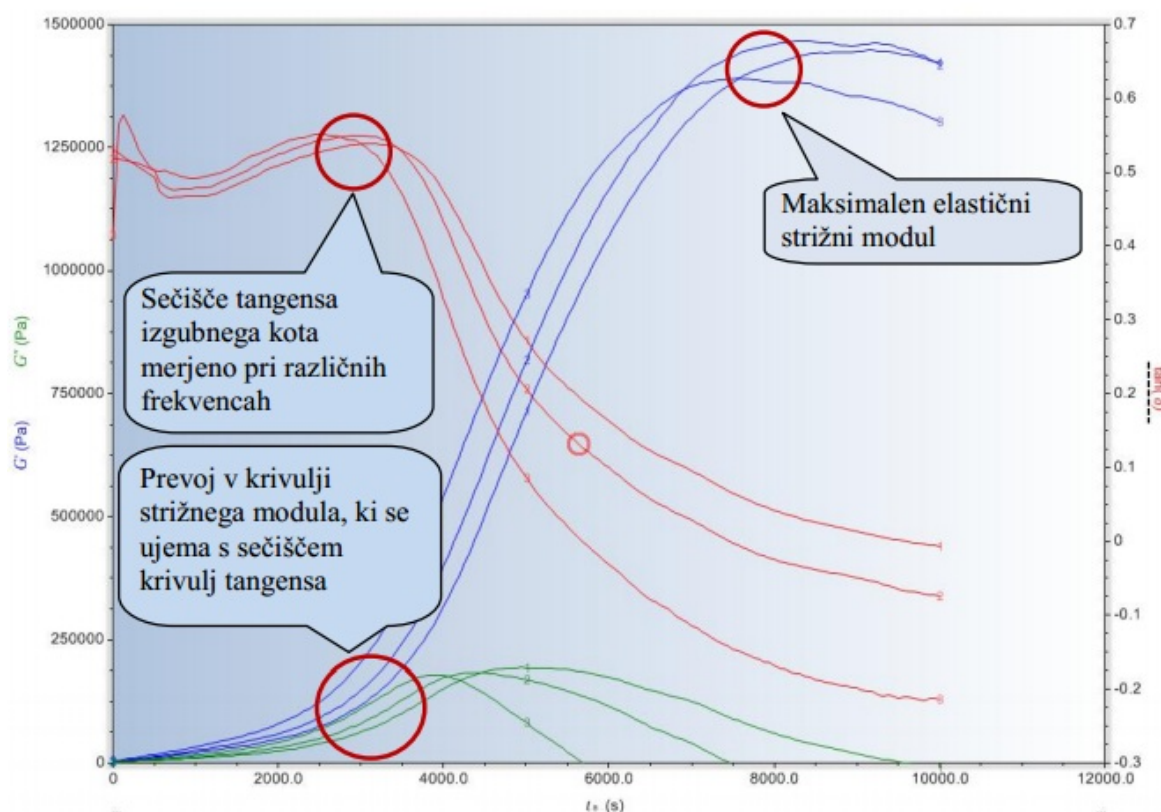
Vrsta dodatka	LEPILNA MEŠANICA					
	UF-A	UF-B	UF-C	UF-D	UF-E	UF-F
Katalizator 0,1 %	*	*	*	*	*	*
Katalizator 1 %	*	*	*	*	*	*
Dodatek moke 10 %		*	*	*	*	*
Opombe	Uporabljen samo v preliminarni raziskavi					



Slika 6: Reometer ARES-G2



Slika 7: Prikaz meritev utrjevanja lepilne mešanice v programu TRIOS



Slika 8: Značilne točke med meritvijo reoloških lastnosti MUF lepila med utrjevanjem (Kariž, 2011)



Slika 9: LCR meter Agilent 4285A



Slika 10: Prikaz priključitve LCR metra na vzporedne diske reometra za merjenje dielektričnih lastnosti

3.2.4 Proučevanje utrjevanja lepilnih mešanic z DSC

Metoda DSC se običajno uporablja za spremljanje kemijskega dela utrjevanja lepila. Uporabili smo napravo Mettler Toledo HP DSC 1 (slika 11). Uporabili smo visokotlačne aluminijaste lončke prostornine 40 ml, s prebodenim pokrovčkom. Meritve pa smo izvajali v dušikovi atmosferi pri nadtlaku 50 bar. S tem smo se izognili izhlapevanju vode. V lončke smo natehtali med 10 mg in 14 mg pripravljene lepilne mešanice. Meritve smo izvedli pri hitrosti segrevanja 20 °C/min, v temperaturnem območju med 25 °C in 160 °C. Proces smo sprožili in spremljali s programom STAR^e 10.0.

V preglednici 6 so prikazane lepilne mešanice in delež katalizatorja. Simbol (*) pomeni, da je bila mešanica testirana pri pripadajoči količini katalizatorja.

Preglednica 6: Prikaz lepilnih mešanic in količine katalizatorja, ki jim je bila dodana

Vrsta dodatka	LEPILNA MEŠANICA					
	UF-A	UF-B	UF-C	UF-D	UF-E	UF-F
Katalizator 1 %	*	*	*	*	*	*
Opomba	Uporabljen samo v preliminarni raziskavi					



Slika 11: Naprava za izvedbo DSC meritev Mettler Toledo HP DSC1

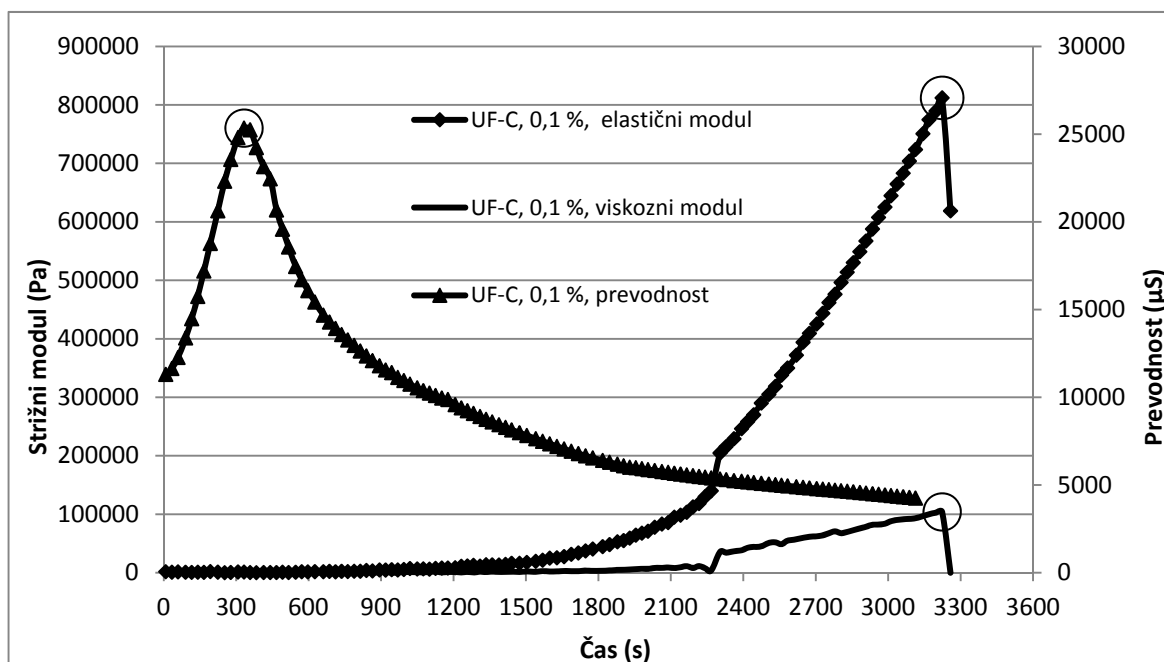
4 REZULTATI Z RAZPRAVO

4.1 SPREMLJANJE UTRJEVANJA LEPILA

Obstajajo številne metode za spremljanje procesa utrjevanja lepila (DSC, DMA, DTA, DMTA,...). Podatki, pridobljeni z eno metodo, običajno ne zadostujejo za pojasnitev procesa utrjevanja v celoti. Zato se pogosto odločimo za simultano uporabo dveh ali več metod skupaj. Odločili smo se, da združimo in primerjamo podatke, pridobljene na podlagi reoloških in dielektričnih lastnosti lepil med utrjevanjem. Predvidevamo namreč, da med rezultati omenjenih metod obstaja korelacija. Lepilne mešanice, uporabljene v eksperimentu, so se med seboj razlikovale v molarnem razmerju med ureo in formaldehidom, v deležu suhe snovi ali pa so imele dodan melamin.

4.1.1 Vpliv sestave lepila na reološke in dielektrične lastnosti

Na sliki 12 so prikazane reološke in dielektrične lastnosti lepilne mešanice UF-C. Dodali smo ji 0,1 % katalizatorja, utrjevanje pa je potekalo na temperaturnem območju od 30 °C do 85 °C. Proučevali smo strižni modul in prevodnost lepilne mešanice v odvisnosti od časa. Reometer je omogočal, da smo lahko merili sestavni komponenti strižnega modula (viskozni in elastični strižni modul) ter prevodnost hkrati.



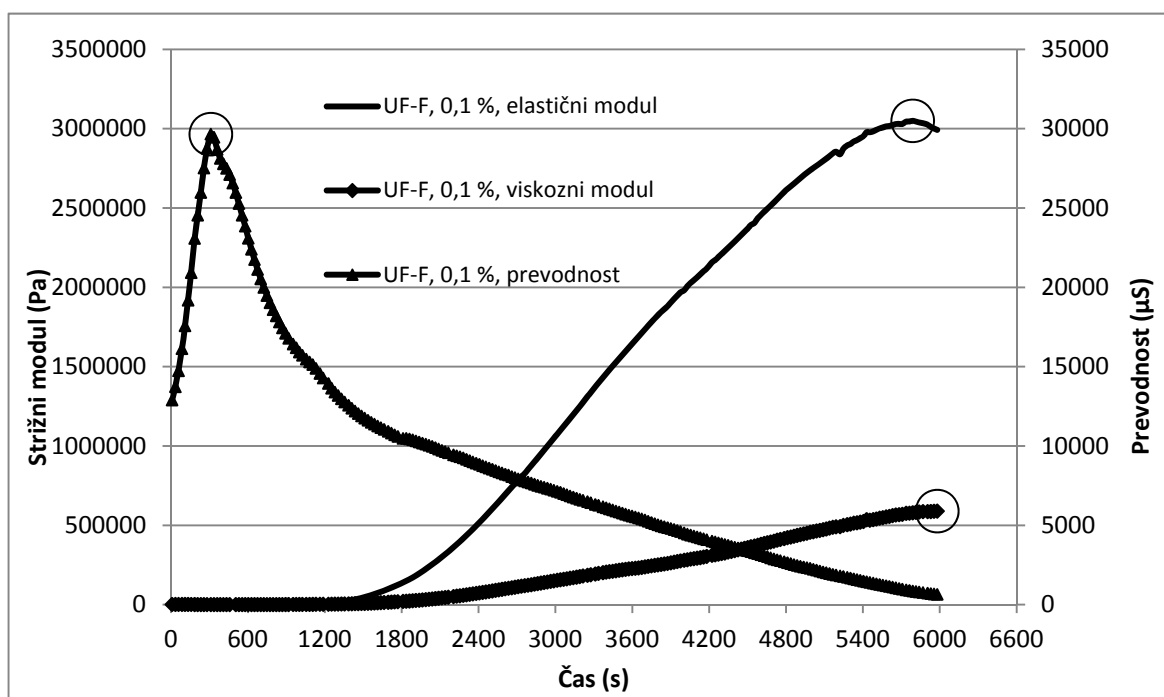
Slika 12: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-C v odvisnosti od časa pri dodatku 0,1 % katalizatorja

V preglednici 7 so prikazane najvišje vrednosti za viskozni in elastični strižni modul ter prevodnost. Podani so tudi časi, ko je lepilo doseglo te vrednosti. Na grafu na sliki 12 so te vrednosti označene s krogom.

Preglednica 7: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni modul lepilne mešanice UF-C z 0,1 % katalizatorja ter čas, pri katerem so bile dosežene

UF-C, 0,1 %	Maks.	Čas (s)
Elastični modul (MPa)	0,80	3223
Viskozni modul (MPa)	0,10	3223
Prevodnost (mS)	25,3	332

Ker nas je zanimal vpliv glavnih sestavnih komponent v lepilni mešanici na utrjevanje, smo meritve ob enakih pogojih izvedli tudi za lepilno mešanico UF-F, kjer je bil UF lepilu dodan melamin. Reološke in dielektrične lastnosti lepilne mešanice UF-F so prikazane na sliki 13.



Slika 13: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-F v odvisnosti od časa pri dodatku 0,1 % katalizatorja

V preglednici 8 so prikazane najvišje vrednosti za viskozni in elastični strižni modul ter prevodnost. Podani so tudi časi, ko je lepilo doseglo te vrednosti. Na grafu na sliki 13 so te vrednosti označene s krogom.

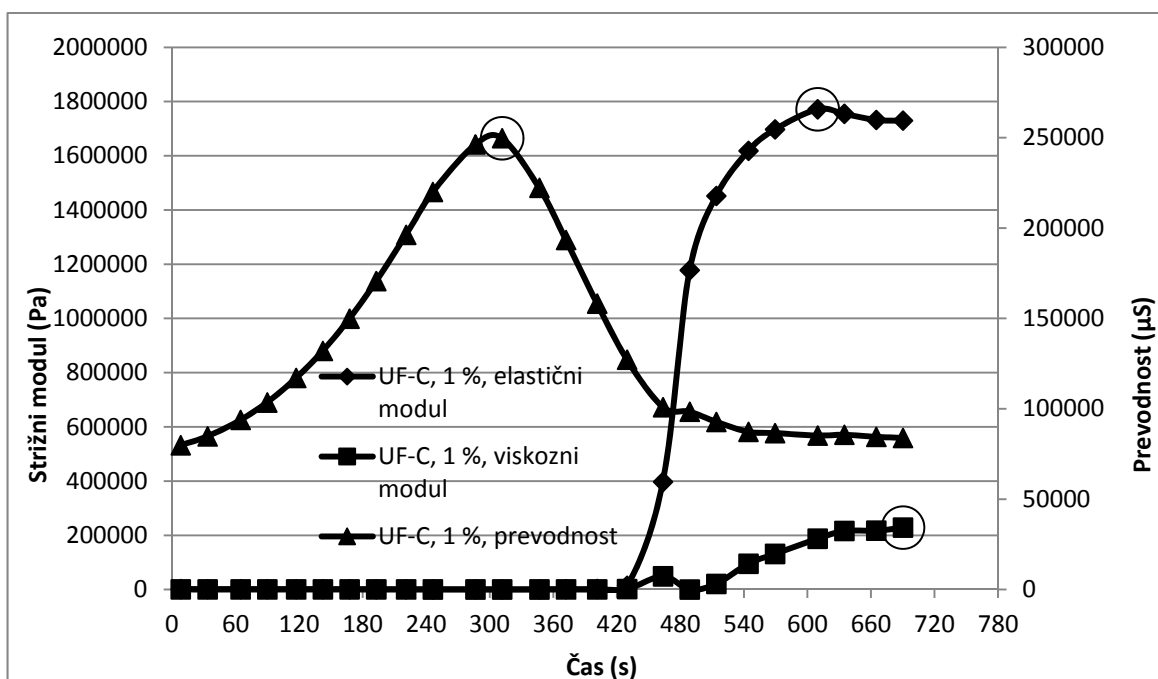
Preglednica 8: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni modul lepilne mešanice UF-F z 0,1 % katalizatorja ter čas, pri katerem so bile dosežene

UF-F, 0,1 %	Maks.	Čas (s)
Elastični modul (MPa)	0,30	5788
Viskozni modul (MPa)	0,58	5980
Prevodnost (mS)	29,6	310

Če primerjamo rezultate obeh lepilnih mešanic, ugotovimo, da gre v obeh primerih za zelo podoben trend utrjevanja. Prevodnost je dosegla maksimalno vrednost po približno enakem času, le da je v primeru UF-F lepila vrednost prevodnosti večja, kar je najverjetneje posledica v mešanici prisotnega melamina. Hkrati moramo omeniti, da ima lepilna mešanica UF-F tudi največji delež suhe snovi in najnižje molarno razmerje. Vrednost prevodnosti od začetka narašča zaradi segrevanja vzorca. To se odraža v zmanjšanju viskoznosti in povečanju mobilnosti molekul, kar ima za posledico višjo prevodnost. Ko pa se začne proces utrjevanja lepilne mešanice, se prevodnost hitro zmanjšuje. Lepilo utrdi, ko dosežeta viskozni in elastični modul svoje najvišje vrednosti. Vidimo, da se v obeh primerih prevodnost v bližini tega območja ustali oz. le še rahlo pada.

Eksperiment smo ponovili pri enaki hitrosti segrevanja (od 30 °C do 85 °C), le delež katalizatorja smo povečali. Vsaki mešanici smo ga dodali po 1 %.

Za lepilno mešanico UF-C smo ugotovili, da je bila reakcija v primeru večjega deleža katalizatorja bolj drastična, potekala je hitreje (slika 14). Vidimo lahko, da sta elastični in viskozni strižni modul dosegla maksimalne vrednosti veliko hitreje, povečale pa so se tudi same vrednosti. Tudi vrednost prevodnosti se je močno povečala, svojo najvišjo vrednost pa je dosegla ob podobnem času kot mešanica z manjšim deležem katalizatorja. Krivulja prevodnosti se zopet uravnovesi v območju, kjer elastični in viskozni strižni modul dosežeta najvišje vrednosti.



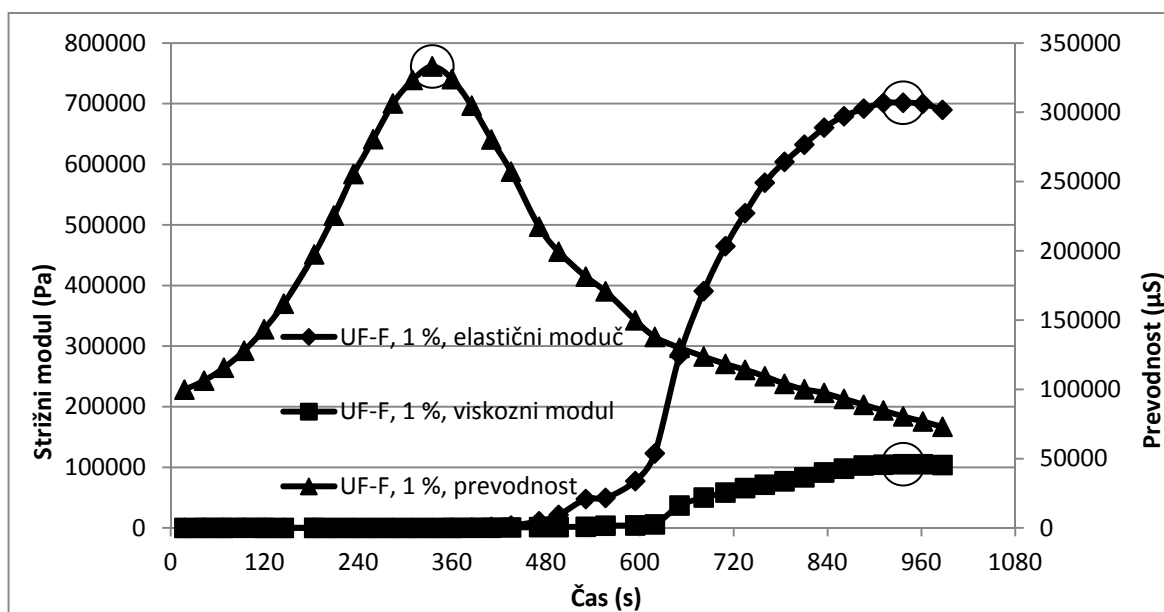
Slika 14: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-C v odvisnosti od časa pri dodatku 1 % katalizatorja

V preglednici 9 so prikazane najvišje vrednosti za viskozni in elastični strižni modul ter prevodnost. Podani so tudi časi, ko je lepilo doseglo te vrednosti. Na grafu na sliki 14 so te vrednosti označene s krogom.

Preglednica 9: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni modul lepilne mešanice UF-C z 1 % katalizatorja ter čas, pri katerem so bile dosežene

UF-C, 1 %	Maks.	Čas (s)
Elastični modul (MPa)	1,77	609
Viskozni modul (MPa)	0,22	690
Prevodnost (mS)	249,7	311

Na sliki 15 so prikazani rezultati utrjevanja lepilne mešanice UF-F z 1 % katalizatorja. Tudi v tem primeru je reakcija potekala hitreje. Maksimalne vrednosti elastičnega in viskoznega strižnega modula so bile dosežene hitreje. Prevodnost doseže svojo najvišjo vrednost ob podobnem času kot v primeru z manjšim deležem katalizatorja, njena vrednost pa je višja.



Slika 15: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-C v odvisnosti od časa

V preglednici 10 so prikazane najvišje vrednosti za viskozni in elastični modul ter prevodnost. Podani so tudi časi, ko je lepilo to vrednost doseglo. Na grafu na sliki 15 so te vrednosti označene s krogom.

Preglednica 10: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni modul lepilne mešanice UF-F z 1 % katalizatorja ter čas, pri katerem so bile dosežene

UF-F, 1 %	Maks.	Čas (s)
Elastični modul (MPa)	0,70	936
Viskozni modul (MPa)	0,10	936
Prevodnost (mS)	333,1	334

Primerjava grafov lepilnih mešanic UF-C in UF-F pokaže, da imata lepilni mešanici zelo podoben potek posameznih krivulj utrjevanja. To značilnost smo lahko opazili tako pri nižji kot tudi pri višji količini katalizatorja. Glede na rezultate lahko rečemo, da dodatek melamina nima opaznejšega vpliva na potek reakcije v smislu poteka krivulj. Je pa res, da je mešanica z melaminom manj reaktivna in potrebuje več časa, da utrdi, njena prevodnost je višja, modula elastičnosti in viskoznosti pa dosežeta nižje vrednosti kot mešanica brez melamina. Višje vrednosti obeh modulov so verjetno posledica boljših mehanskih lastnosti.

4.1.2 Vpliv deleža katalizatorja na reološke in dielektrične lastnosti lepilnih mešanic med utrjevanjem

V eksperimentih smo uporabljali različne količine katalizatorja, zato smo proučili njegov vpliv na reološke in dielektrične lastnosti. Rezultati so prikazani v preglednici 11. Grafično so prikazani že pri ugotavljanju vpliva sestave lepila na reološke in dielektrične lastnosti (poglavje 4.1.1.). V preglednici so zbrani podatki za maksimalne vrednosti elastičnega in

viskoznega strižnega modula ter prevodnosti. Podani so tudi časi, pri katerih so bile vrednosti dosežene. Podatki so za lepilni mešanici UF-C in UF-F pri uporabi 0,1 % in 1 % katalizatorja. Lepilne mešanice smo v vseh primerih segrevali od 30 °C do 85 °C.

Lepilna mešanica UF-C je ob dodatku 1 % katalizatorja dosegla višje vrednosti prevodnosti elastičnega in viskoznega strižnega modula. Te vrednosti so bile dosežene v krajšem času, razen prevodnosti, ki je najvišjo vrednost dosegla ob podobnem času, kot v primeru 0,1 % katalizatorja. Ti podatki kažejo na to, da je reakcija potekala hitreje pri višjem dodatku katalizatorja.

Rezultati za lepilno mešanico UF-F so bili podobni. Ko je bila količina katalizatorja 1 %, sta elastični strižni modul in prevodnost dosegla višje vrednosti. Viskozni strižni modul je presenetljivo dosegel nižjo vrednost kot v primeru manjše količine katalizatorja. Najvišje vrednosti so bile dosežene hitreje v primeru višjega dodatka katalizatorja, razen prevodnosti. Ta je v obeh primerih dosegla najvišjo vrednost ob podobnem času.

Preglednica 11: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni strižni modul lepilnih mešanic UF-C in UF-F z 0,1 in 1 % katalizatorja ter čas, pri katerem so bile dosežene

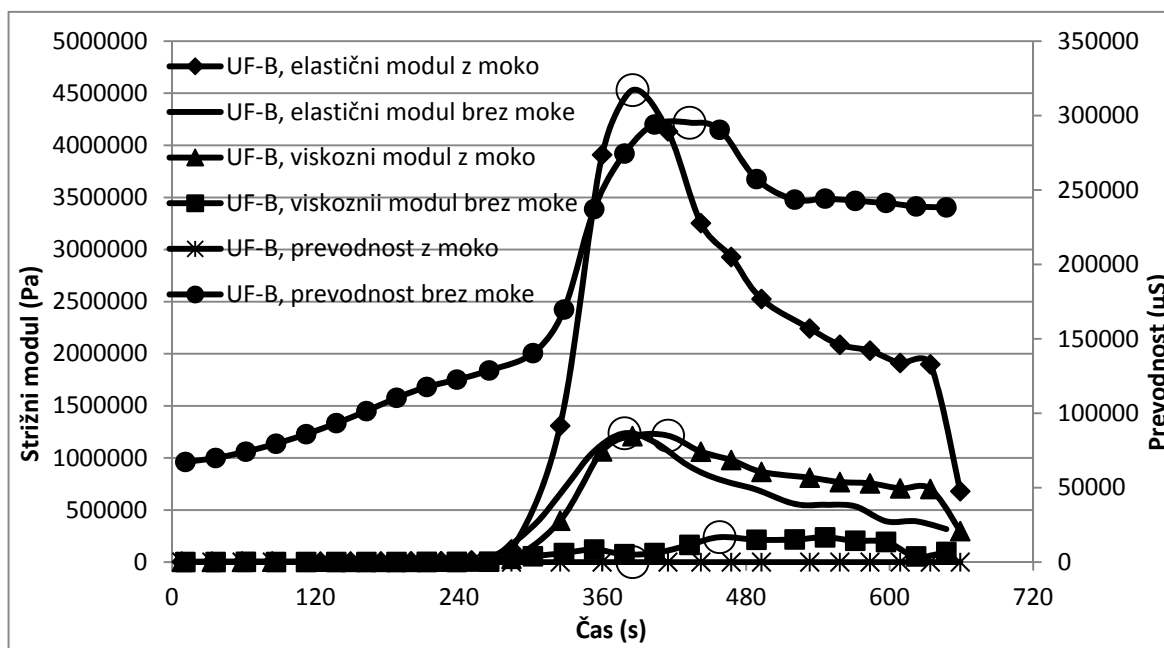
	Maksimalna vrednost		
	Elastični strižni modul (MPa)	Viskozni strižni modul (MPa)	Prevodnost (mS)
UF-C, 0,1 % katalizatorja	0,80	0,10	25,3
Čas (s)	3223	3223	332
UF-C, 1 % katalizatorja	1,77	0,22	249,7
Čas (s)	609	690	311
UF-F, 0,1 % katalizatorja	0,47	0,16	26,4
Čas (s)	3530	3707	315
UF-F, 1 % katalizatorja	0,70	0,10	333,1
Čas (s)	936	936	334

Ob primerjavi rezultatov ugotovimo, da z večjo količino katalizatorja prevodnost lepilne mešanice močno naraste. Glede na čase lahko rečemo, da večja količina katalizatorja pospeši reakcijo utrjevanja lepilne mešanice. Iz podatkov za elastični in viskozni strižni modul pa lahko zaključimo, da lepilna mešanica ob višjem dodatku katalizatorja izkazuje boljše mehanske lastnosti.

4.1.3 Vpliv dodatka moke na reološke in dielektrične lastnosti lepilnih mešanic med utrjevanjem

V mnogih primerih lepljenja lesa uporabimo moko kot polnilo za lepilo. Na ta način povečamo delež suhe snovi v lepilu, posledično pa ima mešanica tudi večjo viskoznost. Zato smo raziskali tudi vpliv dodatka moke na reološke in dielektrične lastnosti lepilne mešanice med utrjevanjem. V vsako lepilno mešanico smo dodali po 10 % moke in jo nato testirali na reometru. Vse lepilne mešanice so utrjevale na temperaturnem območju od 30 °C do 85 °C.

Slika 16 prikazuje strižni modul in prevodnost med utrjevanjem lepila UF-B z dodatkom moke in brez moke. Ugotovimo lahko, da sta se oba modula nekajkrat povečala ob dodatku moke, kar nakazuje na izboljšanje mehanskih lastnosti lepila. V obeh primerih pa je bil čas utrjevanja podoben. Ugotovili smo tudi, da se je prevodnost lepilne mešanice z dodano moko zelo zmanjšala.



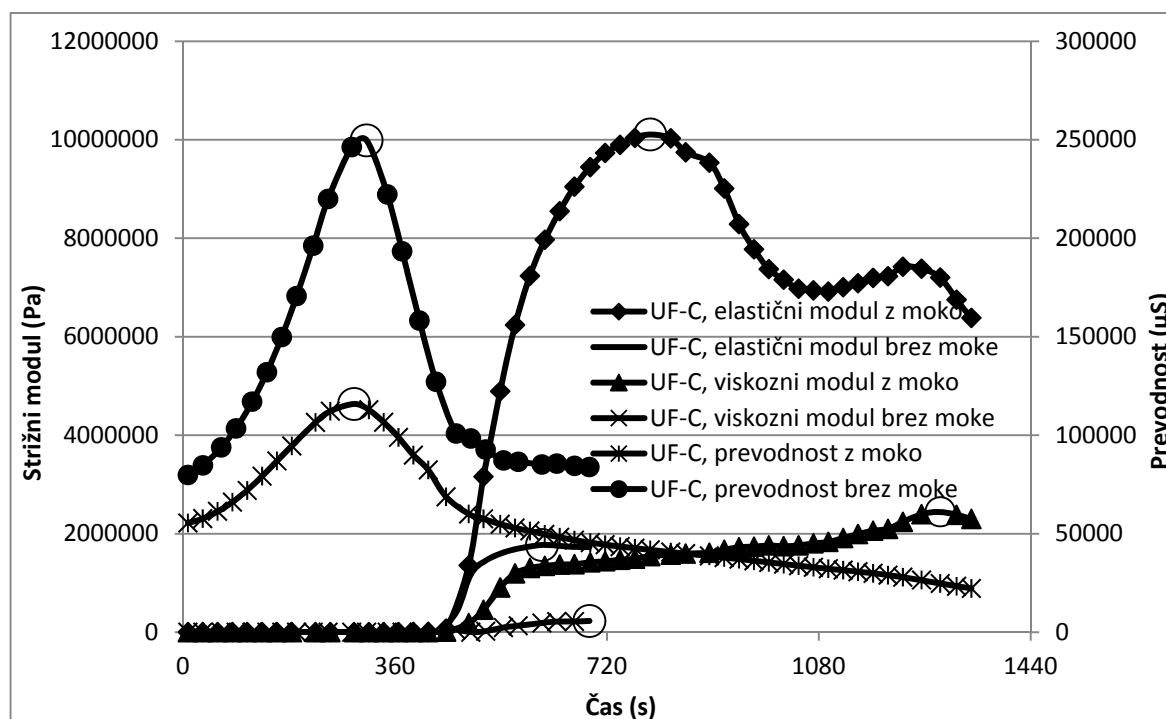
Slika 16: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-B in UF-B z dodatkom moke v odvisnosti od časa

V preglednici 12 so prikazane najvišje vrednosti za viskozni in elastični strižni modul ter prevodnost za lepilno mešanico UF-B in UF-B z dodatkom moke. Podani so tudi časi, ko je lepilo doseglo te vrednosti. Na grafu na sliki 16 so te vrednosti označene s krogom.

Preglednica 12: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni strižni modul lepilne mešanice UF-B in UF-B z 10 % moke ter čas, pri katerem so bile dosežene

UF-B, brez moke	Maks.	Čas (s)	UF-B, z moko	Maks.	Čas (s)
Elastični modul (MPa)	1,20	378	Elastični modul (MPa)	4,50	384
Viskozni modul (MPa)	0,24	457	Viskozni modul (MPa)	1,20	414
Prevodnost (μS)	295210	432	Prevodnost (μS)	0,3	384

Na sliki 17 so rezultati utrjevanja lepilne mešanice UF-C z dodatkom moke in brez moke. Ko je bila mešanici dodana moka, sta elastični in viskozni strižni modul dosegla precej višje vrednosti. Prevodnost lepilne mešanice pa je v tem primeru padla. Opazili smo tudi, da se je v lepilni mešanici z moko podaljšal čas utrjevanja.



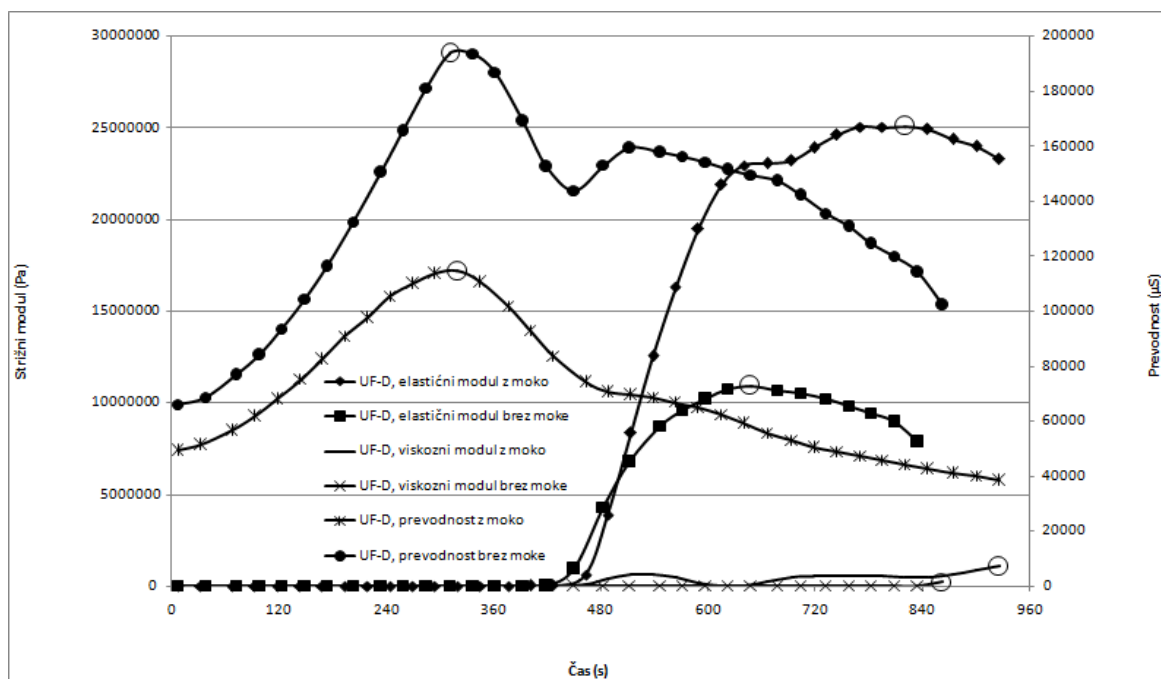
Slika 17: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-C in UF-C z dodatkom moke v odvisnosti od časa

V preglednici 13 so prikazane najvišje vrednosti za viskozni in elastični strižni modul ter prevodnost za lepilno mešanico UF-C in UF-C z dodatkom moke. Podani so tudi časi, ko je lepilo doseglo te vrednosti. Na grafu na sliki 17 so te vrednosti označene s krogom.

Preglednica 13: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni strižni modul lepilne mešanice UF-C in UF-C z 10 % moke ter čas, pri katerem so bile dosežene

UF-C, brez moke	Maks.	Čas (s)	UF-C, z moko	Maks.	Čas (s)
Elastični modul (MPa)	1,77	609	Elastični modul (MPa)	10,10	793
Viskozni modul (MPa)	0,20	690	Viskozni modul (MPa)	2,40	1286
Prevodnost (mS)	249,7	311	Prevodnost (mS)	115,8	290

Potek utrjevanja lepilne mešanice UF-D z moko in brez moke je prikazan na sliki 18. Iz rezultatov smo ugotovili, da se elastični in viskozni strižni modul povečata, ko je lepilni mešanici dodana moka. Prevodnost se je v tem primeru zmanjšala. Lepilna mešanica, ki je vsebovala moko, je utrjevala malce dlje.



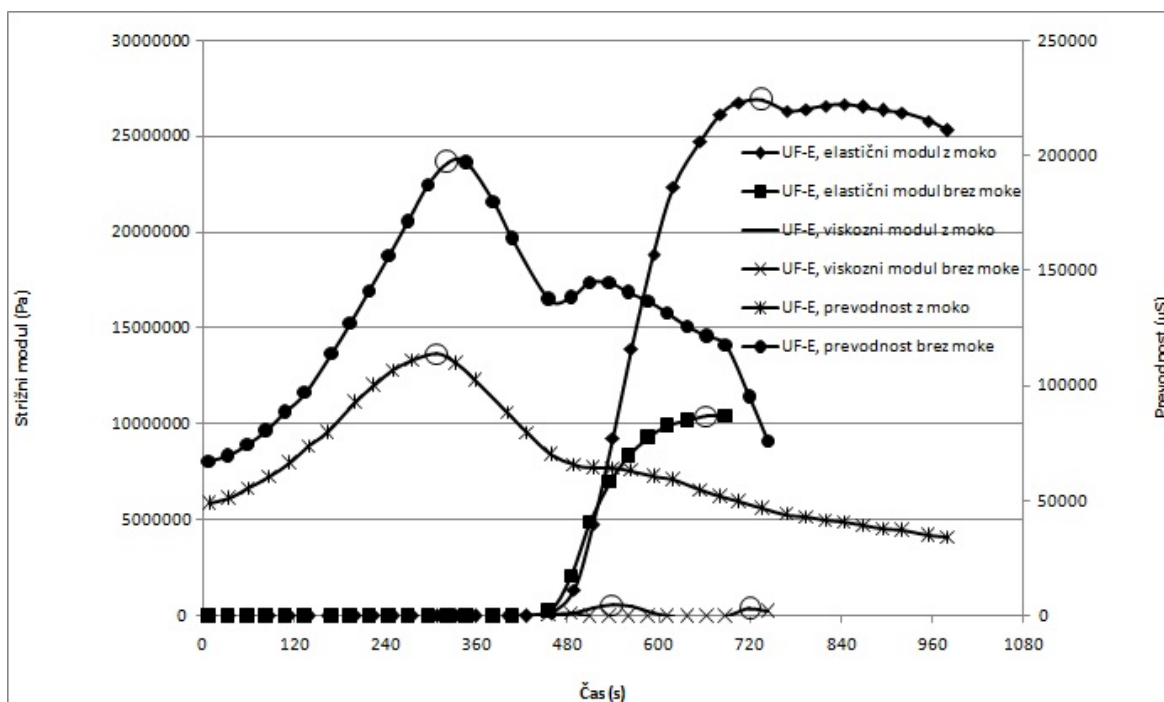
Slika 18: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-D in UF-D z dodatkom moke v odvisnosti od časa

V preglednici 14 so prikazane najvišje vrednosti za viskozni in elastični modul ter prevodnost, za lepilno mešanico UF-D in UF-D z dodatkom moke. Podani so tudi časi, ko je lepilo doseglo te vrednosti. Na grafu na sliki 18 so te vrednosti označene s krogom.

Preglednica 14: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni strižni modul lepilne mešanice UF-D in UF-D z 10 % moke ter čas, pri katerem so bile dosežene

UF-D, brez moke	Maks.	Čas (s)	UF-D, z moko	Maks.	Čas (s)
Elastični modul (MPa)	10,90	648	Elastični modul (MPa)	25	820
Viskozni modul (MPa)	0,20	862	Viskozni modul (MPa)	1	926
Prevodnost (mS)	193,7	311	Prevodnost (mS)	114,5	320

Na sliki 19 so prikazani rezultati utrjevanja lepilne mešanice UF-E z dodatkom moke in brez moke. Ugotovili smo, da je vrednost elastičnega strižnega modula narasla, ko smo lepilni mešanici dodali moko. Prevodnost se je v tem primeru zmanjšala, presenetljivo tudi viskozni strižni modul. Obe lepilni mešanici sta utrjili v podobnem času.



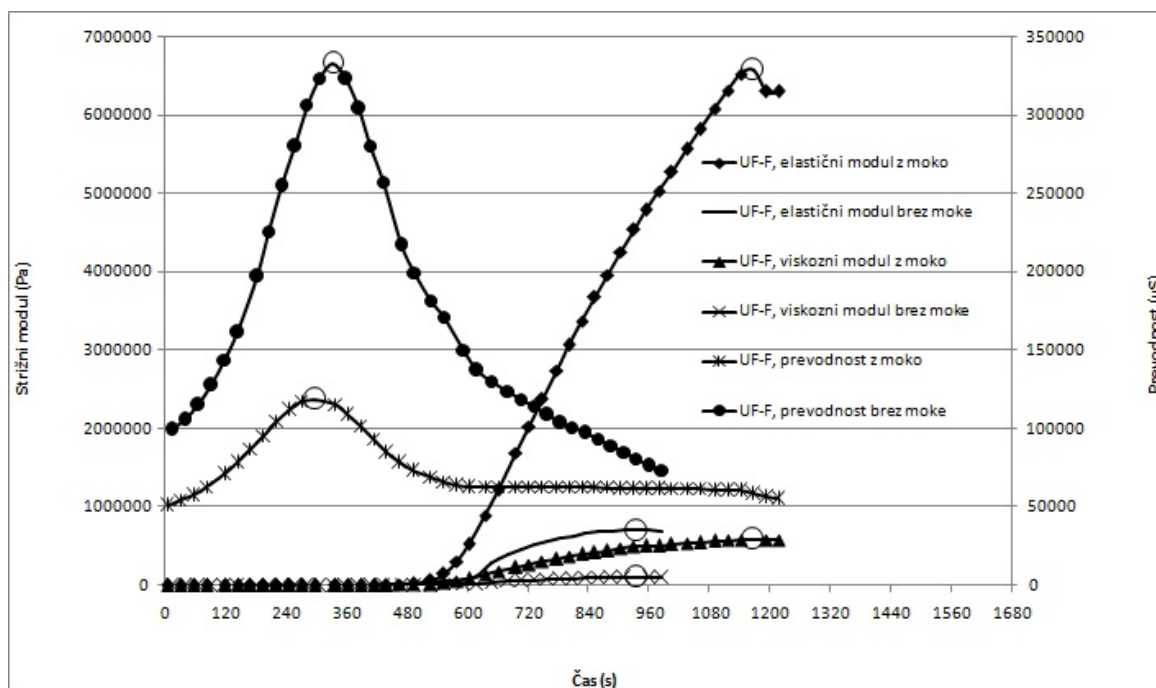
Slika 19: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-E in UF-E z dodatkom moke v odvisnosti od časa

V preglednici 15 so prikazane najvišje vrednosti za viskozni in elastični modul ter prevodnost za lepilno mešanico UF-E in UF-E z dodatkom moke. Podani so tudi časi, ko je lepilo doseglo to vrednost. Na grafu na sliki 19 so te vrednosti označene s krogom.

Preglednica 15: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni strižni modul lepilne mešanice UF-E in UF-E z 10 % moke ter čas, pri katerem so bile dosežene

UF-E, brez moke	Maks.	Čas (s)	UF-E, z moko	Maks.	Čas (s)
Elastični modul (MPa)	10,45	663	Elastični modul (MPa)	26,90	737
Viskozni modul (MPa)	0,40	720	Viskozni modul (MPa)	0,61	539
Prevodnost (mS)	197,2	322	Prevodnost (mS)	114,1	308

Zadnja lepilna mešanica, ki smo jo testirali, je bila UF-F z moko in brez moke. Rezultati testa so prikazani na sliki 20. Vrednost prevodnosti je bila nižja, ko je lepilna mešanica vsebovala dodatek moke. Elastični in viskozni strižni modul pa sta imela v tem primeru precej višje vrednosti. Z dodatkom moke je lepilna mešanica potrebovala več časa, da je utrdila.



Slika 20: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-F z dodatkom moke ali brez v odvisnosti od časa

V preglednici 16 so prikazane najvišje vrednosti za viskozni in elastični modul ter prevodnost, ki jih je doseglo lepilo UF-F z dodano moko ali brez nje. Podani so tudi časi, ko je lepilo te vrednosti doseglo. Na grafu na sliki 20 so te vrednosti označene s krogom.

Preglednica 16: Maksimalne vrednosti za prevodnost, elastični in viskozni modul z dodatkom moke ali brez ter čas, pri katerem so bile dosežene

UF-F, brez moke	Maks.	Čas (s)	UF-F, z moko	Maks.	Čas (s)
Elastični modul (MPa)	0,70	936	Elastični modul (MPa)	6,57	1168
Viskozni modul (MPa)	0,10	936	Viskozni modul (MPa)	0,58	1168
Prevodnost (mS)	333,1	334	Prevodnost (mS)	118,4	299

Iz rezultatov testov smo ugotovili, da se je vrednost elastičnega strižnega modula povečala v vseh primerih, ko je bila lepilni mešanici dodana moka. Tudi vrednost viskoznega strižnega modula se je povečala v večini primerov, ko je bila lepilni mešanici dodana moka. Z dodatkom moke smo torej izboljšali mehanske lastnosti utrjenega lepila.

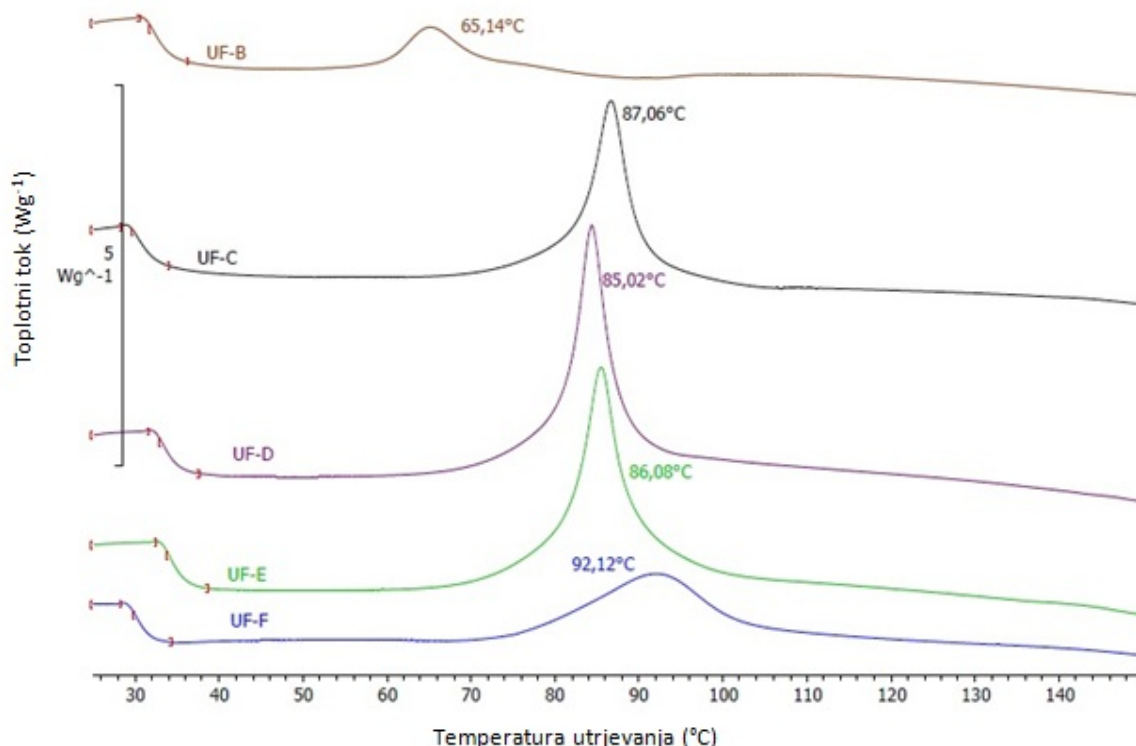
Vrednost prevodnosti pa se je zmanjšala v vseh primerih, ko je lepilna mešanica vsebovala moko. Zaključimo lahko, da moka znižuje prevodnost lepilne mešanice.

4.1.4 Karakterizacija utrjevanja lepilnih mešanic z DSC

Utrjevanje nekaterih lepilnih mešanic smo proučili tudi z metodo DSC. Utrjevanje je potekalo pri dodatku 1% katalizatorja, hitrost segrevanja pa je bila v vseh primerih 5 °C/min. Rezultati utrjevanja so bili prikazani v obliki termogramov. Iz termograma je

razvidno temperaturno območje eksotermnega signala. To območje predstavlja zamreževanje lepila. Točko, v kateri eksotermni signal doseže svoj temperaturni maksimum, imenujemo eksotermni vrh ($T_{\max}$). Območje eksotermnega signala se pri različnih lepilnih mešanicah pojavlja pri različnih temperaturah. S primerjavo temperatur eksotermnega signala lahko določimo hitrost utrjevanja oziroma reaktivnost lepilne mešanice. Nižja kot je temperatura eksotermnega signala, bolj je lepilna mešanica reaktivna. Temperaturno območje eksotermnega signala najlažje določimo na podlagi $T_{\max}$. Na sliki 21 so prikazani termogrami utrjevanja lepilnih mešanic UF-B, UF-C, UF-D, UF-E in UF-F. Vse lepilne mešanice izkazujejo po en eksotermni signal, ki predstavlja zamreževanje lepila. Lepilna mešanica UF-B je dosegla $T_{\max}$ pri najnižji temperaturi, kar pomeni, da najhitreje utrjuje. Sledile so lepilne mešanice UF-D, UF-E in UF-C. Temperature, pri katerih so dosegle $T_{\max}$, so bile podobne, vendar precej višje od UF-B. Lepilna mešanica UF-F je dosegla $T_{\max}$ pri najvišji temperaturi, torej utrjuje najpočasneje. Lepilne mešanice UF-B, UF-C, UF-D in UF-E so dosegle po en izrazit eksotermni signal. O enem eksotermnem signalu za UF lepilo poročajo v svojih raziskavah tudi Ugovšek in Šernek (2012a) in Jeraj (2011).

Lepilna mešanica UF-F, ki vsebuje melamin, je prav tako dosegla en izrazit eksotermni signal. Tudi Ugovšek in Šernek (2012a) poročata o enem eksotermnem signalu za MUF lepilo.



Slika 21: DSC termogram utrjevanja lepilnih mešanic

V preglednici 17 so prikazane temperature in časi, pri katerih so posamezne lepilne mešanice dosegle $T_{\max}$.

Preglednica 17: Temperatura in čas, pri katerem je posamezna lepilna mešanica dosegla $T_{\max}$

Lepilna mešanica	$T_{\max}$ (°C)	t (s)
B	65	480
C	87	744
D	85	720
E	86	732
F	92	804

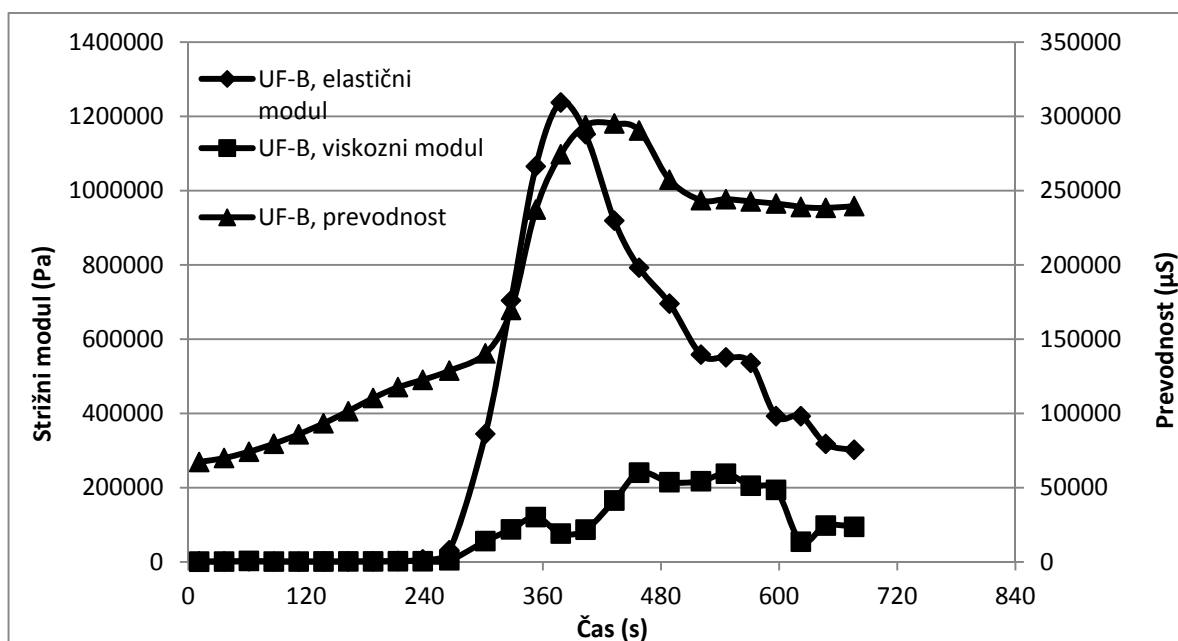
Lepilna mešanica UF-B je dosegla $T_{\max}$ pri najnižji temperaturi. To pomeni, da je mešanica UF-B bolj reaktivna od ostalih, hitreje utrjuje, temu primerno se proces zamreževanja sproži pri nižjih temperaturah. Mešanice UF-C, UF-D in UF-E so dosegle $T_{\max}$ pri precej višjih temperaturah, torej utrjujejo počasneje kot lepilna mešanica UF-B. Med seboj pa so si zelo podobne. $T_{\max}$ so dosegle pri podobnih temperaturah, prav tako so si območja eksotermnega signala precej podobna. Za najmanj reaktivno se je izkazala mešanica UF-F, pri kateri se je zamreževanje začelo najkasneje. Je pa edina, ki je vsebovala dodatek melamina in ima največji delež suhe snovi.

Kot zanimivost velja omeniti, da je imela mešanica UF-B najvišje molarno razmerje med ureo in formaldehidom, mešanica UF-F pa najnižjega. Molarno razmerje pada od UF-B do UF-F po abecednem vrstnem redu. Tako bi lahko pričakovali, da ima mešanica z nižjim molarnim razmerjem manjšo reaktivnost in posledično višjo temperaturo $T_{\max}$. Rezultati so tako tudi pokazali, z izjemo lepilne mešanice UF-C. Mešanica UF-C bi potemtakem morala imeti nižjo temperaturo $T_{\max}$ kot pa UF-D in UF-E, vendar ima višjo. Predvidevamo, da je razlog za te razlike tudi v drugih lastnostih lepilnih mešanic, ki so se razlikovale tudi glede na vsebnost suhe snovi, vrednost pH, viskoznost in gostoto, vendar nam proizvajalec teh podatkov ni zaupal.

4.1.5 Utrjevanje lepilnih mešanic pri maksimalni temperaturi eksotermnega signala ($T_{\max}$)

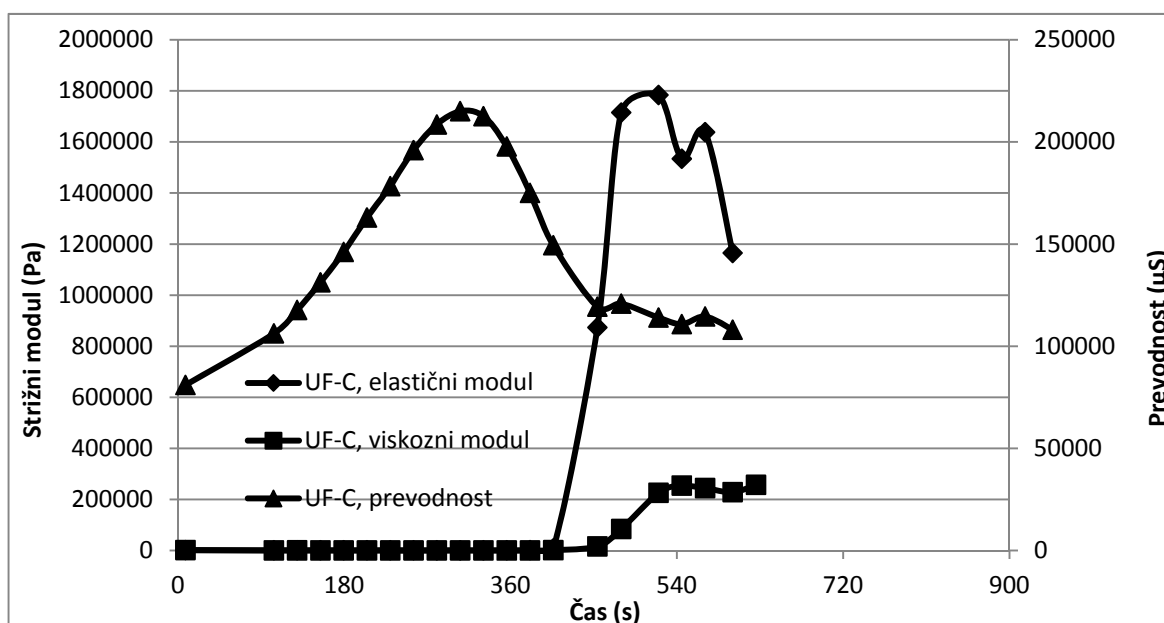
Z metodo DSC smo ugotovili $T_{\max}$ za posamezno lepilno mešanico. Samo območje eksotermnega signala predstavlja fazo zamreževanja lepilne mešanice. Odločili smo se, da na reometru proučimo reološke in dielektrične lastnosti lepilnih mešanic med utrjevanjem pri temperaturi $T_{\max}$. To pomeni, da je potekalo utrjevanje lepilne mešanice na temperaturnem območju od 30 °C do $T_{\max}$ posamezne mešanice. Podatki za $T_{\max}$ so zbrani v preglednici 17 (poglavje 4.1.4). V vseh primerih je bila hitrost utrjevanja 10 °C/min, dodatek katalizatorja pa 1 %.

Pri tej raziskavi smo z reometrom proučili lepilne mešanice UF-B, UF-C, UF-D, UF-E in UF-F. Lepilno mešanico UF-B smo segrevali na temperaturnem območju od 30 °C do 65 °C, kar je bila $T_{\max}$ glede na rezultate DSC za to lepilo. Pri tej temperaturi smo lepilno mešanico utrdili do konca, ves čas pa smo merili elastični in viskozni strižni modul ter prevodnost lepilne mešanice (slika 22). Ugotovili smo, da je lepilna mešanica utrdila, saj sta elastični strižni modul in prevodnost dosegla svojo najvišjo vrednost in nato začela padati.



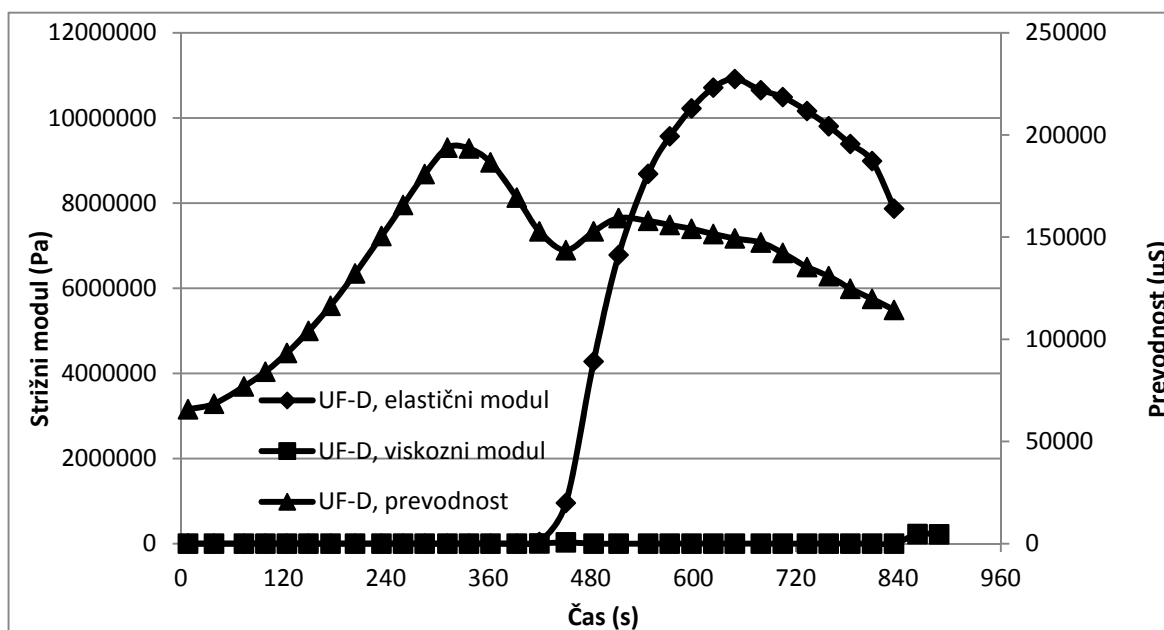
Slika 22: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-B pri temperaturi utrjevanja 65 °C

Utrjevanje lepilne mešanice UF-C je prikazano na sliki 23. Mešanico smo segrevali na temperaturnem območju od 30 °C do 87 °C ($T_{\max}$ za UF-C je znašala 87 °C). Iz rezultatov utrjevanja smo ugotovili, da je vrednost elastičnega strižnega modula dosegla najvišjo vrednost in nato začela padati. Tudi viskozni strižni modul je dosegel najvišjo vrednost, ki se je nato ustalila. Prav tako je prevodnost dosegla svoj maksimum in se nato začela zmanjševati. Na podlagi teh ugotovitev lahko trdimo, da je lepilna mešanica utrčila.



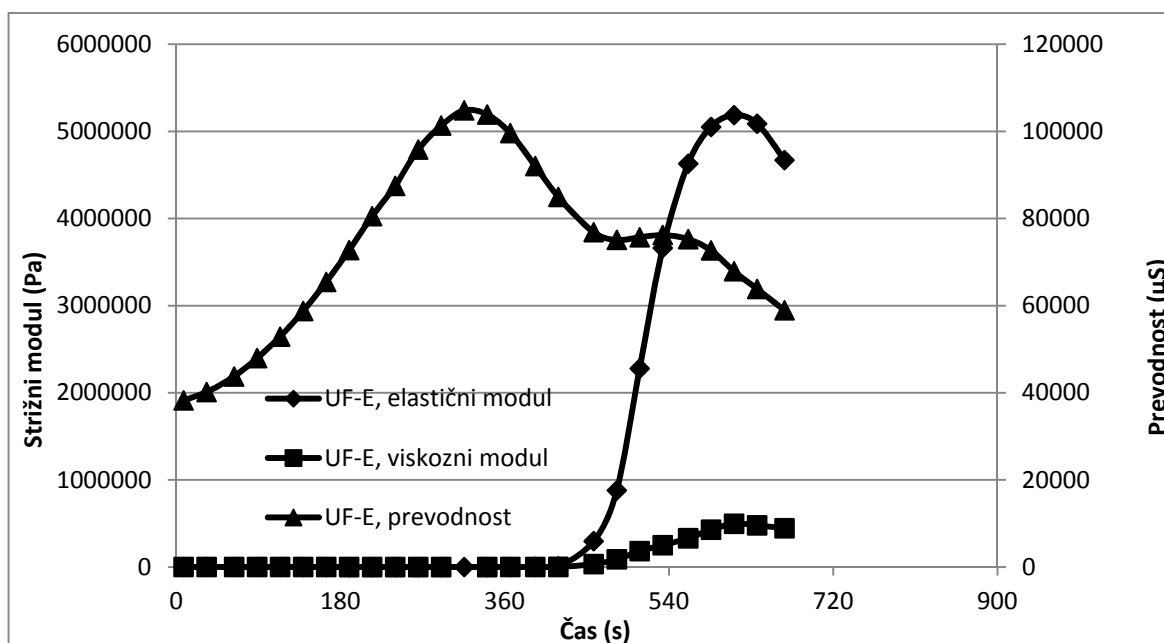
Slika 23: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-C pri temperaturi utrjevanja 87 °C

Na sliki 24 so prikazani elastični in viskozni strižni modul ter prevodnost lepilne mešanice UF-D med utrjevanjem. Proces utrjevanja je potekal na temperaturnem območju od 30 °C do 85 °C ($T_{\max}$ za UF-D je znašala 85 °C). Iz rezultatov smo ugotovili, da je lepilna mešanica popolnoma utrčila. Oba strižna modula sta namreč dosegla najvišji vrednosti, nato pa sta se začela zmanjševati. Tudi prevodnost je dosegla maksimalno vrednost in nato začela padati.



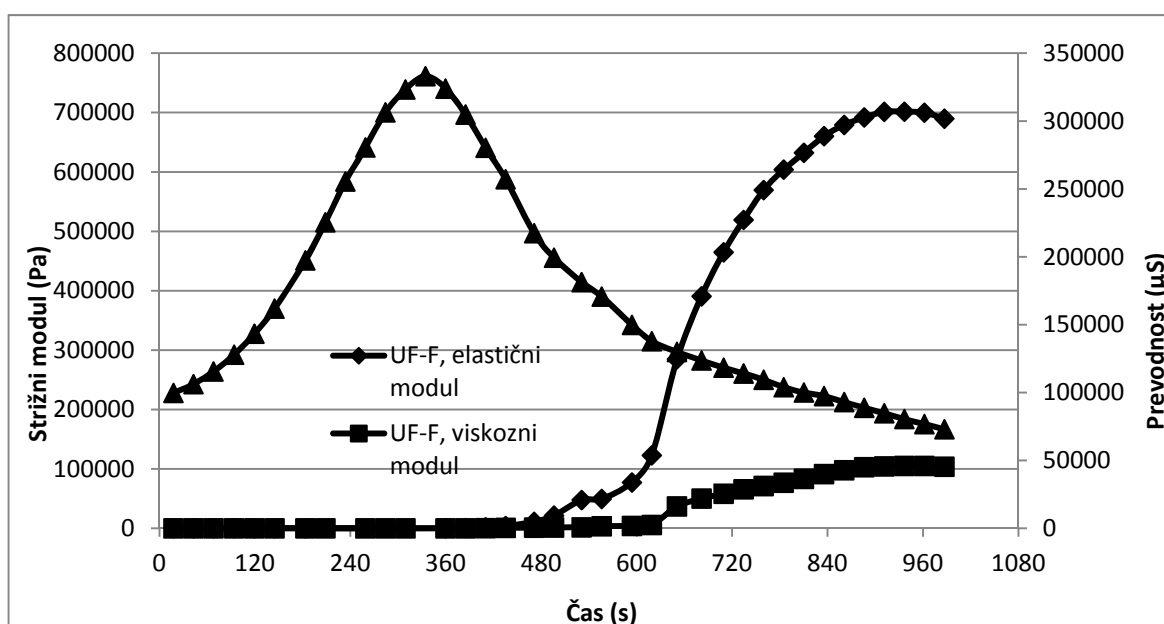
Slika 24: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-D pri temperaturi utrjevanja 85 °C

Na sliki 25 je prikazan potek utrjevanja lepilne mešanice UF-E. Utrjevanje je potekalo na temperaturnem območju od 30 °C do 86 °C ($T_{\max}$ za UF-E je znašala 86 °C). Iz rezultatov smo ugotovili, da je elastični strižni modul dosegel svojo najvišjo vrednost in začel padati. Viskozni strižni modul je dosegel najvišjo vrednost, ki je nato postala bolj ali manj konstantna. Tudi prevodnost je dosegla najvišjo vrednost in začela padati. Iz teh ugotovitev lahko sklepamo, da je lepilna mešanica utrčila.



Slika 25: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-E pri temperaturi utrjevanja 86 °C

Na sliki 26 so prikazani rezultati utrjevanja lepilne mešanice UF-F. Test z metodo DSC je pokazal, da je T_{max} za mešanico UF-F znašala 92 °C. Iz rezultatov vidimo, da je elastični strižni modul dosegel svojo maksimalno vrednost in začel padati. Viskozni strižni modul je dosegel najvišjo vrednost, ki se potem ni več spreminjala. Prevodnost je prav tako dosegla najvišjo vrednost, nato pa je začela padati. Na podlagi teh ugotovitev lahko ugotovimo, da je lepilna mešanica utrčila.



Slika 26: Spreminjanje strižnega modula in prevodnosti lepilne mešanice UF-F pri temperaturi utrjevanja 85 °C

Na podlagi rezultatov lahko rečemo, da so vse lepilne mešanice utrdile pri temperaturah, pripadajočih $T_{\max}$. Posamezne lepilne mešanice so namreč dosegle najvišje vrednosti elastičnih in viskoznih modulov. Za tem pa so se vrednosti ustalile ali pa so se začele zmanjševati. Prevodnost lepilnih mešanic pa je v večini primerov tudi že dosegla najnižje vrednosti.

4.1.6 Korelacija med prevodnostjo in strižnim modulom lepilne mešanice

Povezavo med tema spremenljivkama smo poskusili poiskati tako, da smo se osredotočili na tipične stopnje utrjevanja lepila (točki želiranja in zamreženja). Točko želiranja smo določili na podlagi presečišča krivulj elastičnega in viskoznega strižnega modula. Točko zamreženja pa predstavlja vrh krivulje viskoznega strižnega modula pri frekvenci obremenjevanja 1 Hz. Na takšen način sta točko želiranja in zamreženja določila tudi Mravljak in Šernek (2011). Uporabili smo rezultate utrjevanja lepilnih mešanic UF-C in UF-F pri dodatku katalizatorja 1 %. Iz rezultatov smo določili čas, ko sta se krivulji elastičnega in viskoznega strižnega modula sekali. Tako smo dobili točko želiranja in čas, ko je do želiranja prišlo. Za obe lepilni mešanici smo določili čas, ko je prevodnost dosegla najvišjo vrednost. Poiskali smo tudi trenutek, ko je viskozni strižni modul dosegel najvišjo vrednost. S tem smo določili točko zamreženja. Te podatke smo zbrali v preglednici 18.

Ugotovili smo, da prevodnost lepilne mešanice UF-C doseže najvišjo vrednost 60 sekund pred točko želiranja. Takoj za tem začne vrednost prevodnosti naglo padati, kar lahko vidimo na sliki 14 (poglavje 4.1.1).

V primeru lepilne mešanice UF-F je časovna razlika med najvišjo vrednostjo prevodnosti in točko želiranja lepilne mešanice UF-F še manjša. Tudi v tem primeru začne vrednost prevodnosti takoj po doseženi najvišji vrednosti padati. Grafični prikaz je na sliki 15 (poglavje 4.1.1).

Določili smo čas, ko viskozni strižni modul lepilne mešanice UF-C doseže najvišjo vrednost. Ta predstavlja vrh krivulje viskoznega strižnega modula in hkrati točko zamreženja. Na sliki 14 vidimo, da prevodnost v tem območju preneha izgubljati vrednost in se ustali.

Na enak način smo določili točko zamreženja za lepilno mešanico UF-F. Ugotovili smo, da v območju točke zamreženja vrednost prevodnosti pada čedalje počasneje (slika 15). Podobno, kot v primeru lepilne mešanice UF-C.

Preglednica 18: Časi, pri katerih sta lepilni mešanici UF-C in UF-F dosegli točko želiranja in zamreženja ter maksimalno prevodnost

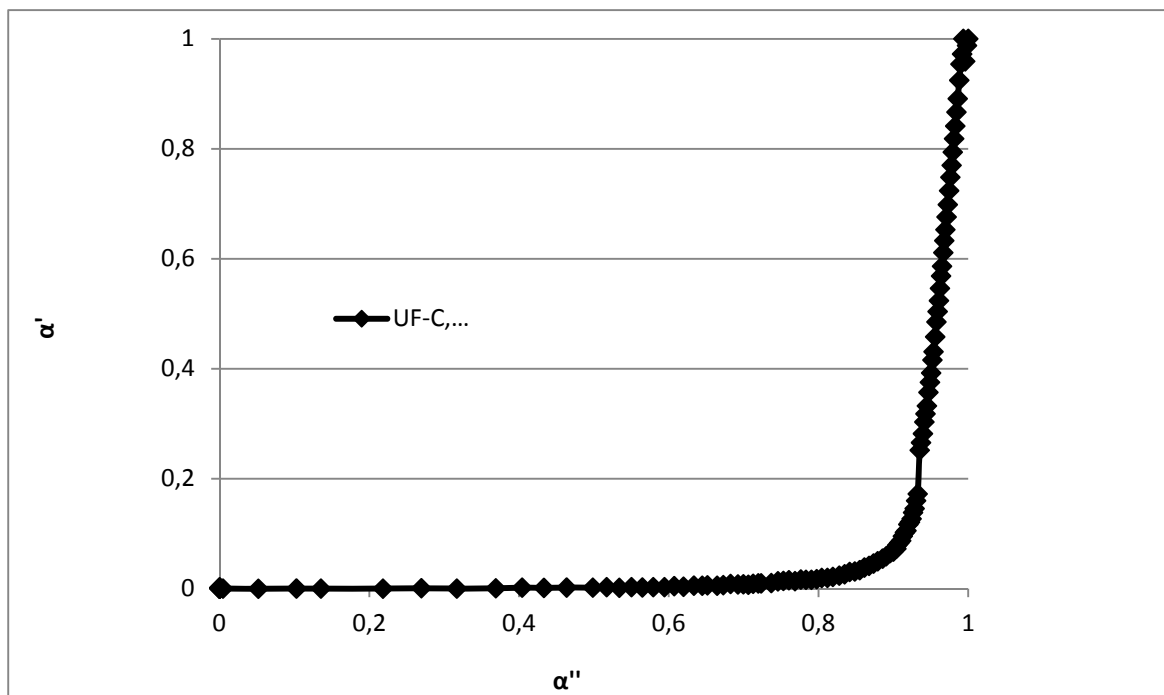
	$t_{\text{žel}} \text{ (s)}$	$t_{\text{zam}} \text{ (s)}$	$t_{\text{prevodnost maks. (s)}}$
UF-C, 1 %	371	690	311
UF-F, 1 %	361	936	334

Iz obeh primerov smo lahko ugotovili, da prevodnost doseže svoj maksimum in začne izgubljati vrednost malo pred začetkom želiranja lepilne mešanice. Ko gre reakcija proti koncu in poteče zamreženje, prevodnost doseže svoje najnižje vrednosti, ki naj bi nato ostale bolj kot ne konstantne. Rečemo lahko, da melamin v UF-F mešanici ni imel opaznejšega vpliva na čas želiranja. Opazili smo zmanjšano časovno razliko med padcem prevodnosti in točko želiranja ter nižjo vrednost prevodnosti na koncu reakcije. Čas do zamreženja UF-F lepila pa je bil daljši.

4.1.7 Primerjava stopnje utrjenosti lepila, izračunane iz prevodnosti in elastičnega strižnega modula

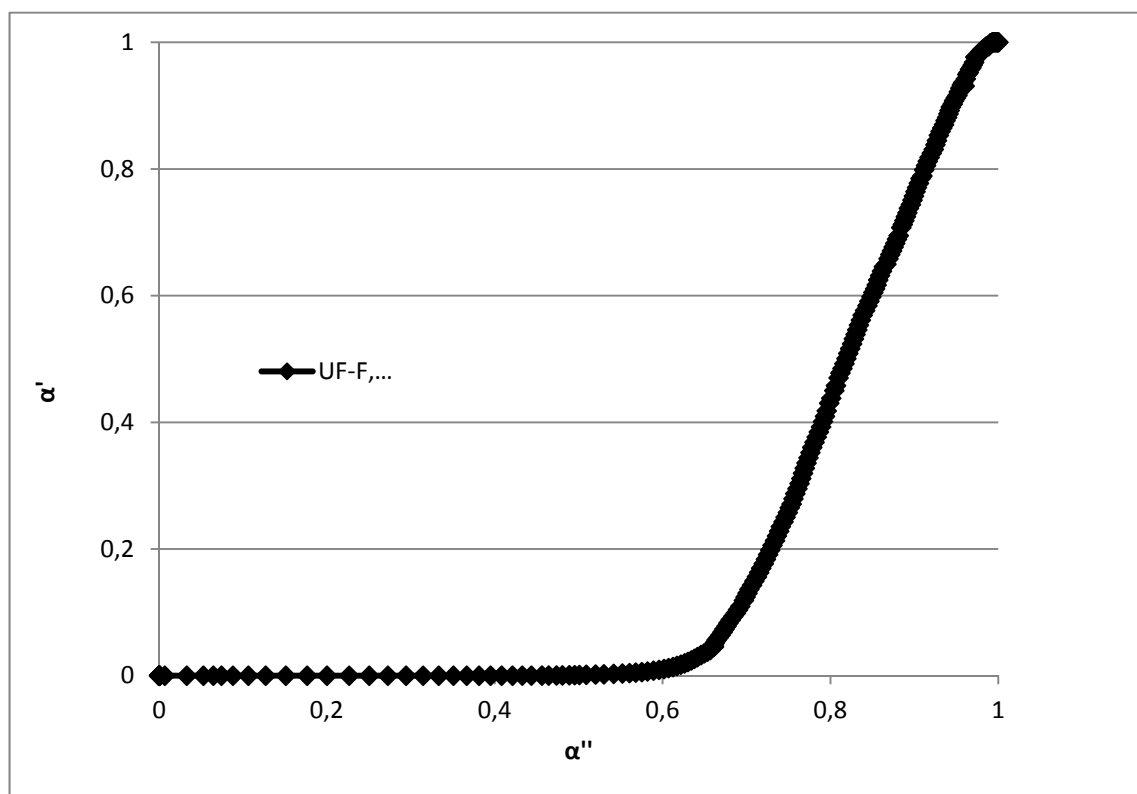
Iz rezultatov meritev na reometru smo izračunali stopnjo utrjenosti. Izračun je možen na več načinov. Mi smo stopnjo utrjenosti izračunali na dva načina, enkrat na podlagi podatkov o prevodnosti (enačba 5, poglavje 2.8), drugič pa na podlagi podatkov o elastičnem strižnem modulu (enačba 6, poglavje 3.2.3). Nato smo rezultate primerjali med seboj in iskali podobnosti.

Na sliki 27 so prikazani rezultati procesa utrjevanja lepilne mešanice UF-C. Uporabili smo 0,1 % katalizatorja, utrjevanje pa je potekalo v temperaturnem območju od 30 °C do 85 °C. Na začetku utrjevanja je hitro naraščala vrednost stopnje utrjenosti, izračunane iz prevodnosti (α''). Vrednost stopnje utrjenosti, izračunane iz elastičnega strižnega modula (α'), je na začetku naraščala zelo počasi. V okolici vrednosti stopnje utrjenosti 0,8 se je rast α'' zelo upočasnila in je ostala takšna do konca. Od tega trenutka naprej je vrednost α' začela hitro naraščati in je tako naraščala do konca utrjevanja, ko je dosegla vrednost 1.



Slika 27: Povezava med stopnjo utrjenosti, izračunane iz elastičnega strižnega modula, in stopnjo utrjenosti, izračunane iz prevodnosti za lepilno mešanico UF-C pri dodatku 0,1 % katalizatorja

Lepilno mešanico UF-F smo prav tako testirali pri dodatku 0,1 % katalizatorja in v temperaturnem območju od 30 °C do 85 °C. Na sliki 28 sta prikazani α' in α'' mešanice UF-F med utrjevanjem. Na začetku je vrednost α'' naraščala zelo hitro, medtem ko se je α' spreminjala počasi. V okolici vrednosti stopnje utrjenosti 0,6 se je rast vrednosti α'' upočasnila. S takšno hitrostjo je naraščala do konca. Vrednost α' pa je od tu naprej začela pospešeno naraščati, dokler ni dosegla stopnje utrjenosti 1.



Slika 28: Povezava med stopnjo utrjenosti, izračunane iz elastičnega strižnega modula, in stopnjo utrjenosti, izračunane iz prevodnosti za lepilno mešanico UF-F pri dodatku 0,1 % katalizatorja

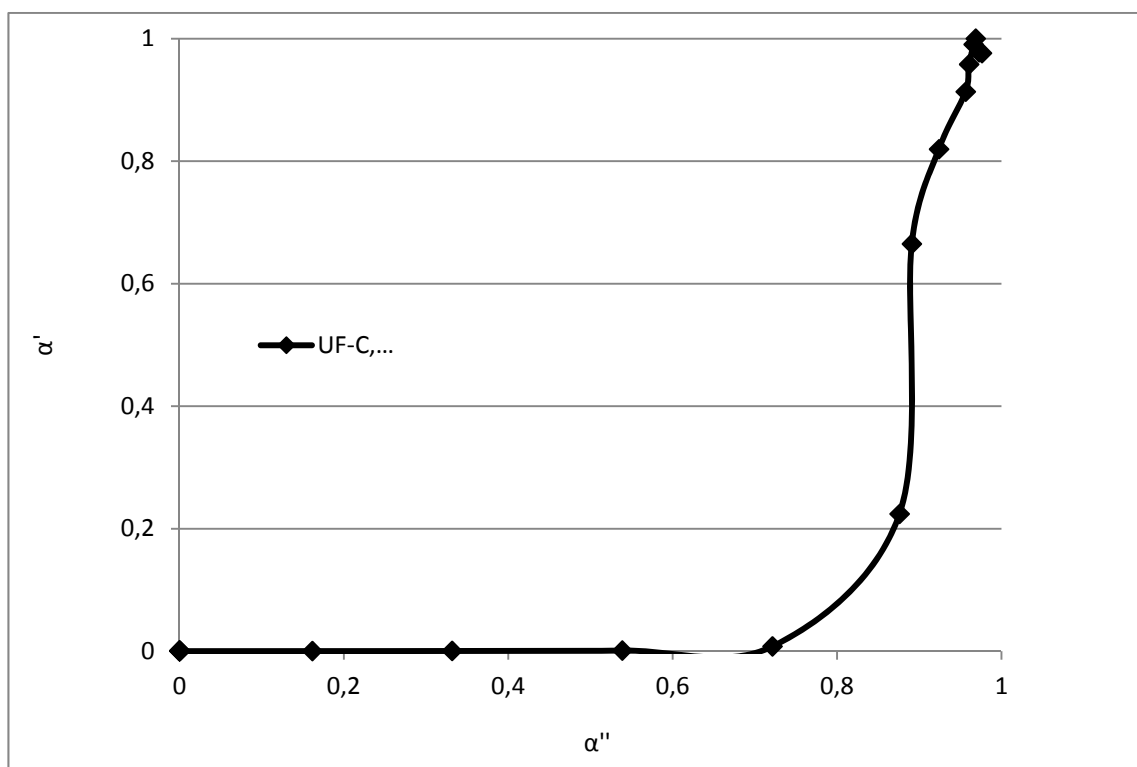
V obeh primerih smo na začetku procesa utrjevanja opazili, da se α'' povečuje zelo hitro do določene stopnje utrjenosti. Nato pa sledi upočasnitev naraščanja vrednosti α'' . To je po vsej verjetnosti posledica povišanja temperature lepilne mešanice na začetku procesa utrjevanja. Posledično se je znižala viskoznost mešanice in povečala mobilnost dipolov, zato je imela lepilna mešanica na začetku večjo prevodnost. To je bil razlog, da je na začetku vrednost α'' hitro naraščala, saj smo jo računali iz prevodnosti.

Vrednost α' je na začetku reakcije naraščala zelo počasi. Razlog je tudi v tem primeru povišanje temperature. Ker se je znižala viskoznost, je postala lepilna mešanica bolj tekoča. Zato je bila na začetku vrednost elastičnega strižnega modula nizka, posledično pa tudi vrednost α' .

Opazili smo, da pri določeni stopnji utrjenosti hitrost naraščanja α'' upade. Od tu naprej pa se zelo poveča hitrost naraščanja vrednosti α' . Razlog je kemijska reakcija polikondenzacije. Molekule so se začele povezovati v verige in v zamreženo strukturo, povečevala se je togost lepilne mešanice. Zato je začela naraščati vrednost elastičnega

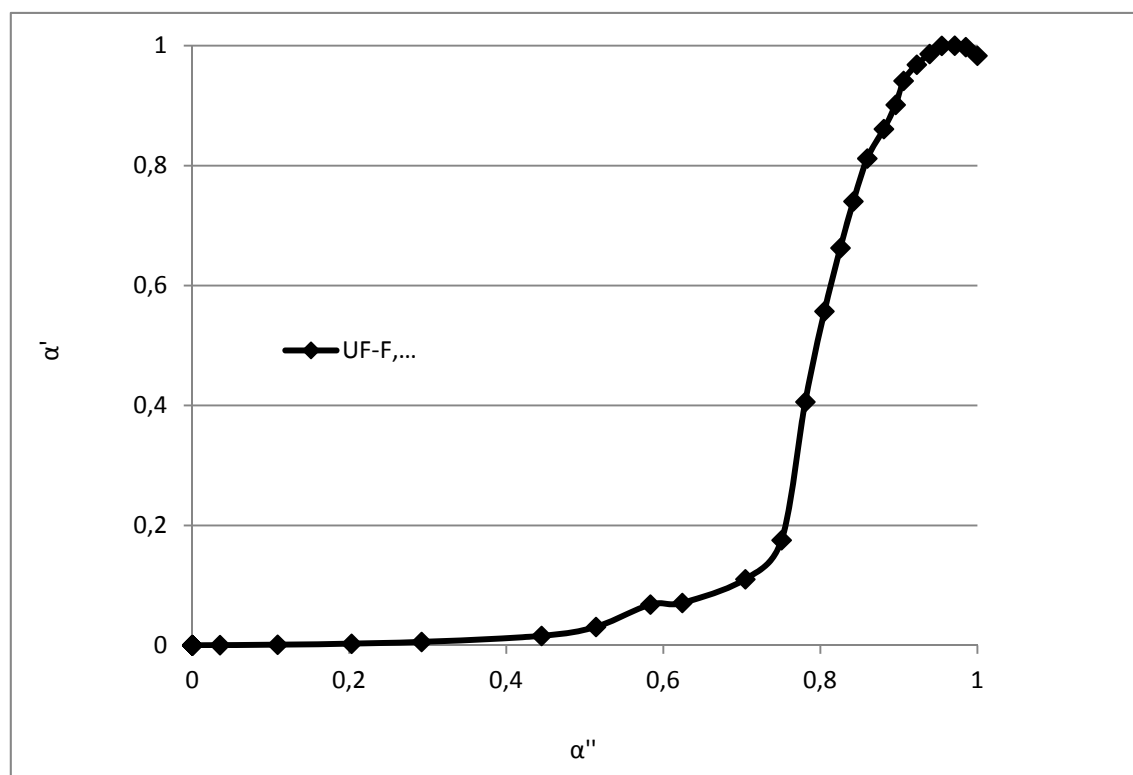
strižnega modula in tudi α' . S povezovanjem molekul pa se je zmanjšala mobilnost dipolov in ionov. Zato se je zmanjšala prevodnost lepilne mešanice, posledično pa tudi α'' .

Eksperiment smo ponovili pri 1 % dodatka katalizatorja, temperaturno območje segrevanja pa je ostalo enako. Na sliki 29 je prikazano utrjevanje lepilne mešanice UF-C. Na začetku reakcije je zelo hitro naraščala vrednost α'' , medtem ko se vrednost α' skoraj ni spreminjala. V območju vrednosti stopnje utrjenosti 0,7 pa se je trend obrnil. Vrednost α' je začela zelo hitro naraščati in je hitro naraščala do konca reakcije. Vrednost α'' pa se je od tu naprej spreminjala zelo počasi. Najvišja vrednost stopnje utrjenosti je bila dosežena občutno hitreje kot v primeru manjšega deleža katalizatorja (0,1 %).



Slika 29: Povezava med stopnjo utrjenosti, izračunane iz elastičnega strižnega modula, in stopnjo utrjenosti, izračunane iz prevodnosti za lepilno mešanico UF-C pri dodatku 1 % katalizatorja

Na sliki 30 je prikazano utrjevanje lepilne mešanice UF-F pri 1 % dodanega katalizatorja. Od začetka utrjevanja do vrednosti stopnje utrjenosti 0,6 je vrednost α'' narašča hitro, vrednost α' pa zelo počasi. Od tu naprej se je povečala hitrost naraščanja α' in je ostala takšna do konca reakcije. Vrednost α'' pa je od tu dalje do končne stopnje utrjenosti naraščala zelo počasi.



Slika 30: Povezava med stopnjo utrjenosti, izračunane iz elastičnega strižnega modula, in stopnjo utrjenosti, izračunane iz prevodnosti za lepilno mešanico UF-F pri dodatku 1 % katalizatorja

Ugotovitve so enake kot v primeru, ko je bil uporabljen manjši delež katalizatorja (0,1 %). Razlika je le ta, da so v tem primeru lepilne mešanice utrdele precej hitreje.

Rezultati so pokazali, da obstaja določena korelacija med α' in α'' . Ta povezava med obema stopnjama utrjenosti nastopi, ko se začne kemijska reakcija polikondenzacije. To pomeni, da spremembe elastičnega strižnega modula in prevodnosti niso več posledica le povišane temperature. Kemijsko reakcijo polikondenzacije na grafu predstavlja območje, ko začne hitreje naraščati α' . Od tu naprej naraščata vrednosti obeh stopenj utrjenosti.

Ta korelacija omogoča, da na podlagi izračunov α'' določimo α' . Na podlagi podatkov o α' pa lahko določimo mehanske lastnosti. Torej, s spremljanjem dielektričnih lastnosti predvidimo tudi mehanske karakteristike utrjenega lepila. Tako ne bi bilo potrebno izvajati reoloških meritev v laboratorijskih pogojih, saj bi vse informacije o lepilnem spoju pridobili s spremljanjem dielektričnih lastnosti kar med proizvodnim procesom.

5 SKLEPI

Proučevali smo reološke in dielektrične lastnosti urea-formaldehidnih lepilnih mešanic. V eksperimentu je bilo uporabljenih šest lepilnih mešanic, ki so se med seboj razlikovale v molarnem razmerju med ureo in formaldehidom. Ena lepilna mešanica pa je poleg uree in formaldehida vsebovala še melamin. Mešanicam sta bili med eksperimentom dodani dve različni količini katalizatorja in nekateri dodatki. Na osnovi rezultatov posameznih poskusov smo ugotovili, da imajo omenjene razlike v sestavi lepilne mešanice določen vpliv na njihov potek utrjevanja. Ta vpliv je bil zaznan tako s strani reoloških, kot tudi dielektričnih lastnosti. Na podlagi merjenja komponent strižnega modula in prevodnosti v odvisnosti od časa ter izračunov smo oblikovali naslednje sklepe:

- Vsebnost melamina v UF lepilu vpliva na prevodnost. Lepilna mešanica UF-F je imela najvišjo prevodnost med vsemi, hkrati pa je edina, ki je vsebovala melamin.
- Večja količina katalizatorja poviša prevodnost lepilne mešanice, povečajo se tudi vrednosti, ki jih dosežeta elastični in viskozni strižni modul. Večja količina katalizatorja pospeši reakcijo utrjevanja lepilne mešanice.
- Moka vpliva na elastični in viskozni strižni modul ter na prevodnost lepilne mešanice. Ob dodatku moke so imele lepilne mešanice višje vrednosti obeh strižnih modulov, prevodnost pa se je zmanjšala.
- Na prevodnost vpliva razmerje med ureo in formaldehidom. Najvišjo prevodnost med lepilnimi mešanicami, ki vsebujejo le ureo in formaldehid, je imela mešanica UF-B. Ta je imela najvišje molarno razmerje med ureo in formaldehidom. Ostalim mešanicam se je z nižanjem molarne razmerja zmanjševala tudi prevodnost.
- Točka želiranja lepilne mešanice in prevodnost sta povezani. Malo pred točko želiranja prevodnost doseže svoj maksimum, takoj za tem pa se začne zmanjševati.
- Povezani sta tudi točka zamreženja in prevodnost lepilne mešanice. Ugotovili smo, da prevodnost v območju točke zamreženja preneha padati in ima vedno bolj konstantno vrednost.
- Ugotovili smo, da med stopnjo utrjenosti, izračunano iz prevodnosti, in stopnjo utrjenosti, izračunano iz elastičnega strižnega modula, obstaja korelacija. Odvisnost med obema stopnjama utrjenosti nastopi, ko se med utrjevanjem začne kemijska reakcija polikondenzacije.

Glede na dobljene rezultate lahko zaključimo, da obstajajo korelacije med reološkimi in dielektričnimi lastnostmi lepila. To omogoča določanje mehanskih lastnosti lepila med procesom utrjevanja na podlagi merjenja dielektričnih lastnosti. Metoda DEA pa omogoča spremljanje utrjevanja med proizvodnim procesom.

6 POVZETEK

6.1 POVZETEK

V magistrski nalogi smo proučevali vpliv sestave UF lepilne mešanice na reološke in dielektrične lastnosti med procesom utrjevanja ter ugotavljali korelacijo med rezultati oscilatornega testa in DEA metode.

Reološke lastnosti smo merili z reometrom ARES-G2. Večino meritev smo opravili na temperaturnem območju od 30 °C do 85 °C pri hitrosti segrevanja 10 °C/min. Frekvenca obremenjevanja je bila v vseh primerih 1 Hz, amplituda oscilacije pa 0,008 rad. Uporabili smo aluminijaste diske premera 25 mm, na katere smo nanесли lepilno mešanico. Lepilno mešanico smo pripravili pred testom v laboratoriju. Razmik med diski pa je bil nastavljen na 1 mm. Med utrjevanjem smo spremljali elastični in viskozni strižni modul

Merili smo tudi dielektrične lastnosti lepilnih mešanic med utrjevanjem. Spremljali smo jih z LCR metrom Agilent 4285 A. Pred začetkom meritve smo morali nastaviti le frekvenco in napetost. Frekvenca je bila v vseh primerih 100 kHz, napetost pa 100 mV. LCR meter je bil povezan z aluminijastimi diski na reometru, ki so služili kot elektrode. Tako smo lahko med utrjevanjem hkrati spremljali reološke in dielektrične lastnosti, kar nam je omogočala program TRIOS.

Z DSC napravo Mettler Toledo HP DSC 1 smo proučili kemijski vidik utrjevanja lepilnih mešanic. Uporabili smo visokotlačne aluminijaste lončke prostornine 40 ml, s prebodenim pokrovčkom. Meritve smo izvajali v dušikovi atmosferi. V lončke smo natehtali pripravljene lepilne mešanice. Meritve smo izvedli pri hitrosti segrevanja 20 °C/min, v temperaturnem območju med 25 °C in 160 °C. Proces smo sprožili in spremljali s pomočjo programa STAR^e 10.0.

V eksperimentu smo uporabili UF lepilo. Na voljo je bilo šest lepilnih mešanic, ki so bile že pripravljene v podjetju. V raziskavi smo jih uporabili le pet, saj lepilna mešanica UF-A ni bila primerna za testiranja glede na rezultate preliminarne raziskave. Lepila so se med seboj razlikovala v molarnem razmerju, deležu suhe snovi, eden od vzorcev pa je vseboval tudi melamin. Pred začetkom testiranja je bilo vzorcem potrebno dodati le želeno količino katalizatorja.

Raziskali smo vpliv osnovnih sestavnih komponent na reološke in dielektrične lastnosti. Zato smo izbrali dve lepilni mešanici. Ena je vsebovala le ureo in formaldehid (UF-C), druga pa še melamin (UF-F). Ugotovili smo, da melamin poveča prevodnost, hkrati pa zmanjša reaktivnost lepilne mešanice.

Sledilo je proučevanje vpliva deleža katalizatorja na utrjevanje. Testirali smo dve lepilni mešanici, UF-C in UF-F. Vsako mešanico smo testirali pri 0,1 % in pri 1 % dodanega katalizatorja. Iz rezultatov smo ugotovili, da imata mešanici z višjo vsebnostjo katalizatorja večjo prevodnost, boljše mehanske lastnosti in hitreje utrdit.

Lepila vsebujejo razne dodatke, med njimi tudi moko. Zato smo lepilnim mešanicam dodali 10 % delež moke in napravili nekaj testov. Rezultati so pokazali, da moka močno zniža prevodnost, mehanske lastnosti pa se izboljšajo.

Sledilo je testiranje vzorcev po metodi DSC. Na podlagi rezultatov te metode smo ugotovili, katera mešanica je najbolj reaktivna. Hkrati pa smo ugotovili, da na reaktivnost vpliva molarno razmerje in delež suhe snovi. Mešanice z višjim molarnim razmerjem in višjim deležem suhe snovi so bile reaktivnejše.

Predvideli smo, da je možno ugotoviti podoben potek tipičnih stopenj konverzije lepila po obeh metodah, z dielektrično analizo in oscilatornim testom. Zato smo se osredotočili na območji točke želiranja in zamreženja.

Ugotovili smo, da vrednost prevodnosti doseže maksimum in začne padati v območju, ko lepilna mešanica doseže točko želiranja. Točko želiranja določa presečišče krivulj viskoznega in elastičnega strižnega modula.

Točka zamreženja se nahaja na mestu, ko viskozni modul doseže svojo najvišjo vrednost. Na osnovi rezultatov smo ugotovili, da se prevodnost v območju točke zamreženja uravnovesi in ostane bolj ali manj konstantna. Iste ugotovitve veljajo tudi za mešanico, ki vsebuje melamin.

Izračunali smo še stopnji utrjenosti, in sicer iz podatkov za prevodnost, in elastični strižni modul. Nato smo ju primerjali med seboj pri različnih deležih katalizatorja in iskali korelacije. Ugotovili smo, da na začetku reakcije ni odvisnosti med stopnjama utrjenosti. Spremembe stopnje utrjenosti so bile zgolj posledica segrevanja lepila in spremembe viskoznosti. Ko pa je proces utrjevanja prešel v fazo kemične reakcije - polikondenzacije, se je pojavila odvisnost med obema stopnjama utrjenosti. Od tega trenutka naprej sta naraščali obe stopnji do končne utrjenosti.

Tako smo spoznali, da bi lahko z merjenjem dielektričnih lastnosti in izračunom stopnje utrjenosti iz prevodnosti določili tudi stopnjo utrjenosti iz elastičnega strižnega modula in mehanske lastnosti lepila. Ker pri tem ne bi bilo potrebno opravljati reoloških meritev, ima ta metoda velik potencial za uporabo neposredno v proizvodnem procesu.

7 VIRI

- Bono A., Beng Y. K., Siambun N. J. 2003. Melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin: The effect of the number of reaction stages and mole ratio on resin properties. *Jurnal Teknologi*, 38: 43-52
- Čop M. 2009. Vpliv vrednosti pH termično modificiranega lesa na utrjevanje lepil. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 84 str.
http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/dn_cop_matjaz.pdf (april 2013)
- Dunky M. 1998. Urea formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 18: 95-107
- Jeraj M. 2012. Kemijski in mehanski vidik utrjevanja urea-formaldehidnega lepila. Diplomski projekt. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 52 str.
http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/dv1_jeraj_miha.pdf (september 2013)
- Jošt M. 2009. Vpliv temperature stiskanja na kinetiko utrjevanja in dinamiko graditve trdnosti fenol-formaldehidnega lepilnega spoja. Doktorska disertacija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 120 str.
http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/dd_jost_matej.pdf (maj 2013)
- Kariž M. 2011. Vpliv termične modifikacije lesa na utrjevanje lepil in kakovost lepilnih slojev. Doktorska disertacija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 154 str.
http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/dd_kariz_mirko.pdf (avgust, 2013)
- Kariž M., Šernek M. 2009. Spremljanje reoloških lastnosti lepil med utrjevanjem. *Les*, 61, 5: 178-187
- Mazzeo F. Characterizing pressure sensitive adhesives by rheology. TA Instruments, 109 Lukens Drive, New Castle DE, USA
http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Rheology_Library/Application_Briefs/RH082.PDF (april 2013)
- Mravljak M., Šernek M. 2011. The influence of curing temperature on the rheological properties of epoxy adhesives. *Drvena industrija*, 62, 1: 19-25
- Osemeahon, S. A., Barminas, J. T. 2007. Study of some physical properties of urea formaldehyde and urea proparaldehyde copolymer composite for emulsion paint formulation. *International Journal of Physical Sciences*, 2, 7: 169-177
- Pretschuh C., Müller U., Wuzella G., Dorner F., Eckmann R. 2012. Dielectric analysis as curing control for aminoplast resins—correlation with DMA. *European Journal of Wood and Wood Products*, 70, 5: 749–753
- Resnik J. 1997. Lepila in lepljenje lesa. Ljubljana, Univerza Edvarda Kardelja v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 103 str.
- Šernek M., Kariž M. 2009. Mechanical and Dielectric Response of Thermosetting Wood Adhesives during Cure. *Wood Adhesives*: 254-258
- Šernek M., Kamke F. A. 2007. Application of dielectric analysis for monitoring the cure process of phenol formaldehyde adhesive. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 27: 562-567
- Šernek M., Kutnar A. 2009. Aminoplastična lepila. *Les*, 61, 2: 47-53
- Šernek M. 2004. Spremljanje utrjevanja lepila z dielektrično analizo. *Les*, 56, 12: 404-408

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

Ugovšek A., Šernek M. 2012a. Proučevanje vpliva količine katalizatorja na utrjevanje urea-formaldehidnega in melamin-urea-formaldehidnega lepila z diferenčno dinamično kalorimetrijo. Les, 64, 1-2: 6-11

Ugovšek A., Šernek M. 2012b. Utrjevanje komercialnih fenol-formaldehidnih lepil. Les, 64, 11-12: 321-326

Witt M. 2004. Novel plate rheometer configuration allows monitoring real-time wood adhesive curing behavior. Journal of Adhesion Science and Technology, 18, 8: 893-904

Wolcott M. P., Rials T. G. 1995. In-situ cure monitoring of isocyanate adhesives using microdielectric analysis.
http://www.srs.fs.usda.gov/pubs/ja/ja_wolcott003.pdf (maj 2013)

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

Žigon J. 2012. Utrjevanje lepilnih mešanic iz utekočinjenega lesa in urea-formaldehidnega lepila. Diplomsko delo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 59 str.
http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/du1_zigon_jure.pdf (september 2013)

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem prof. dr. Milanu Šerneku za pomoč in usmerjanje ter koristne nasvete pri pisanju magistrske naloge. Zahvala gre tudi recenzentu prof. dr. Marku Petriču za strokovno recenzijo magistrske naloge. Zahvalil pa bi se tudi asistentu dr. Mirku Karižu za pomoč pri meritvah, iskanju virov in reševanju problemov ter mlademu raziskovalcu dr. Alešu Ugovšku za pomoč pri meritvah. Za material, ki sem ga uporabil za izvedbo eksperimenta, gre zahvala podjetju Nafta Petrochem. Zahvaljujem se tudi vsem domačim in drugim, ki so mi stali ob strani.