

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Marko PERTNAČ

**KINETIKA UTRJEVANJA POLIESTRSKEGA LEPILA NA OSNOVI
UTEKOČINJENEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**KINETICS OF CURING OF POLYESTER ADHESIVE BASED ON
LIQUEFIED WOOD**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2013

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

Senat Oddelka za lesarstvo je odobril naslov diplomskega dela in je za mentorja imenoval izr. prof. dr. Milana Šerneka, za somentorja izr. prof. Matjaža Kunaverja in za recenzentko doc. dr. Ido Poljanšek.

Mentor: izr. prof. dr. Milan Šernek

Somentor: izr. prof. Matjaž Kunaver

Recenzentka: doc. dr. Ida Poljanšek

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

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

Marko PERTNAČ

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Vs
DK UDK 630*824.89:630*813.6
KG poliestrsko lepilo/utekočinjen les/kinetika utrjevanja/DSC/MFK
AV PERTNAČ, Marko
SA ŠERNEK, Milan (mentor)/KUNAVER, Matjaž (somentor)/POLJANŠEK, Ida (recenzentka)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2013
IN KINETIKA UTRJEVANJA POLIESTRSKEGA LEPILA
NA OSNOVI UTEKOČINJENEGA LESA
TD Diplomsko delo (Visokošolski strokovni študij)
OP IX, 34 str., 5 pregl., 16 sl., 27 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI Proučevali smo kinetiko utrjevanja lepilnih mešanic iz melamin-urea-formaldehidnega lepila (MUF) in poliestrskega lepila na osnovi utekočinjenega lesa (PEST-UL). Pripravili smo lepilne mešanice z različnimi utežnimi deleži MUF in PEST-UL, katerih utrjevanje smo spreminjali z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Vse lepilne mešanice smo segrevali s hitrostjo $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ v temperaturnem območju $25\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ugotovili smo, da več kot je MUF lepilu dodanega PEST-UL, višja je temperatura prvega eksotermnega vrha. Z večanjem deleža PEST-UL v MUF lepilni mešanici, od razmerja MUF/PEST-UL = 90/10-50/50, se temperatura prvega eksotermnega vrha konstantno povečuje in sicer od $92,52\text{--}98,74\text{ }^{\circ}\text{C}$; temperatura drugega eksotermnega vrha pa se glede na konstantno povečanje deleža variabilno spreminja in sicer od $292\text{--}299\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z DSC metodo smo podrobneje proučili lepilno mešanico MUF/PEST-UL = 70/30 pri 3 različnih hitrostih segrevanja: $5, 10$ in $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Iz simulacije utrjevanja lepilne mešanice pri dinamičnih temperaturnih pogojih z uporabo MFK smo predvideli čase utrjevanja pri dinamičnih temperaturnih pogojih do določene stopnje utrjenosti lepilne mešanice.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs
DC UDC 630*824.89:630*813.6
CX polyester adhesive/liquefied wood/curing kinetics/DSC/MFK
AU PERTNAČ, Marko
AA ŠERNEK, Milan (supervisor)/KUNAVER, Matjaž (co-supervisor)/POLJANŠEK, Ida (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 CURING KINETICS OF POLYESTER ADHESIVE BASED ON LIQUEFIED WOOD
DT Graduation thesis (Higher professional studies)
NO IX, 34 p., 5 tab., 16 fig., 27 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Thesis studies the curing kinetics of different adhesive mixtures from melamin-urea-formaldehyde adhesive (MUF) and polyester adhesive based on liquefied wood (PEST-UL). We prepared the adhesive mixtures with different proportions of MUF and PEST-UL mixture and noted the difference of differential dynamic calorimetry (DSC). All the adhesive mixtures were then heated with the speed of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ within the temperature range of 25-400 $^{\circ}\text{C}$. We found out that more PEST-UL adhesive added to the MUF adhesive increases the temperature of the first exothermic peak. By increasing the percentage of PEST-UL in MUF mixture the temperature of the first exothermic peak is constantly increasing with the ratio of 90/10-50/50 to the temperature of 92,52-98,74 $^{\circ}\text{C}$, while the temperature of the second exothermic peak considering the constant increase of the proportion changes variably from 292-299 $^{\circ}\text{C}$. Research also focuses on studying the adhesive mixture MUF/PEST-UL = 70/30 with the DSC method by different heating rate: 5, 10 and 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. By simulating the curing of the adhesive mixture in dynamic temperature conditions using MFK, the curing times at dynamic temperature conditions is attained until certain degree of cure of adhesive mixture.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	IX
1 UVOD	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	1
1.2 CILJ NALOGE	1
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	1
2 PREGLED OBJAV	2
2.1 LEPILA ZA LES	2
2.1.1 Sintetična lepila	2
2.1.2 Polikondenzacijska lepila	3
2.1.3 Melamin-urea-formaldehidna lepila (MUF)	4
2.1.3.1 Kemizem MUF lepila	4
2.1.3.2 Lastnosti MUF lepila	5
2.2 UTEKOČINJEN LES	6
2.2.1 Mehanizmi utekočinjanja	7
2.2.2 Pregled najpomembnejših postopkov utekočinjanja	7
2.2.3 Uporaba utekočinjenega lesa	8
2.2.3.1 Lepila	8
2.2.3.2 Epoksi smole	8
2.2.3.3 FF smole	8
2.2.3.4 Poliestri	9
2.2.3.5 Gorivo	9
2.3 KEMIJSKE REAKCIJE PRI LEPLJENJU	10
2.3.1 Spremljanje utrjevanja lepil	10
2.3.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija - DSC	11
3 MATERIAL IN METODE	12
3.1 MATERIALI	12
3.1.1 MUF lepilo	12
3.1.1.1 Katalizator	13
3.1.1.2 Polnilo	13
3.1.1.3 Poliester na osnovi utekočinjenega lesa (PEST – UL)	13
3.2 METODE	15
3.2.1 Sestava MUF lepilne mešanice	15
3.2.2 Sestava lepilnih mešanic v preizkusu glede na utežni delež PEST-UL	15
3.2.3 Izdelava preizkušancev za testiranje lepila	16
3.2.4 Postopek testiranja preizkušancev – DSC metoda	18
4 REZULTATI	19
4.1 UTRJEVANJE RAZLIČNIH LEPILNIH MEŠANIC S KOMBINACIJO MUF IN PEST-UL PRI DINAMIČNIH TEMPERATURNIH POGOJIH	19
4.1.1 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 100 % MUF	19
4.1.2 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 90 % MUF / 10 % PEST-UL	20
4.1.3 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 80% MUF/ 20% PEST-UL	21
4.1.4 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 70 % MUF / 30 % PEST-UL	22

4.1.5	DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 60 % MUF / 40 % PEST-UL	23
4.1.6	DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 50 % MUF / 50 % PEST-UL	24
4.1.7	DSC meritve utrjevanja 100 %deleža PEST-UL	25
4.1.8	Primerjava eksotermnih vrhov pri utrjevanju lepilnih mešanic z različnimi utežnimi deleži	26
4.2	VPLIV HITROSTI SEGREVANJA NA UTRJEVANJE	27
4.2.1	DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice MUF/PEST-UL = 70/30	27
4.3	SIMULACIJA UTRJEVANJA LEPILNIH MEŠANIC PRI IZOTERMNIH POGOJIH Z UPORABO METODE »MODEL FREE KINETICS«	28
4.3.1	Simulacija stopnje utrjenosti lepilne mešanice 70 %MUF/ 30 %PEST-UL	28
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	29
5.1	RAZPRAVA	29
5.2	SKLEPI	30
6	POVZETEK.....	31
7	VIRI.....	33

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Tehnični podatki za lepilo MELDUR H97	13
Preglednica 2: Sestava MUF lepilne mešanice.....	15
Preglednica 3: Sestava proučevanih lepilnih mešanic	15
Preglednica 4: Primerjava temperatur eksotermnega vrha pri različnih lepilnih mešanicah	26
Preglednica 5: Simulacija potrebnega časa utrjevanja lepilne mešanice 70 %MUF/ 30 %PEST-UL pri določeni temperaturi in stopnji utrjenosti.	28

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Utekočinjen les – videz	6
Slika 2: Grafični prikaz energijskih sprememb pri eksotermni in endotermni reakciji	10
Slika 3: HP DSC naprava	11
Slika 4: Poliestrsko lepilo na osnovi utekočinjenega lesa	14
Slika 5: Laboratorijska tehtnica	16
Slika 6: Stiskalnica za stisk pokrovčka na lonček	16
Slika 7: Precizna laboratorijska tehtnica Mettler Toledo	17
Slika 8: Prikaz odprte DSC naprave, kamor vstavimo lonček	18
Slika 9: DSC termogram lepilne mešanice iz 100 % MUF	19
Slika 10: DSC termogram lepilne mešanice iz 90 % MUF/ 10 % PEST-UL	20
Slika 11: DSC termogram lepilne mešanice iz 80 % MUF/ 20 % PEST-UL	21
Slika 12: DSC termogram lepilne mešanice iz 70 % MUF in 30 % PEST-UL	22
Slika 13: DSC termogram lepilne mešanice iz 60 % MUF in 40 % PEST-UL	23
Slika 14: DSC termogram lepilne mešanice iz 50 % MUF in 50 % PEST-UL	24
Slika 15: DSC termogram lepilne mešanice iz 100 % deleža PEST-UL	25
Slika 16: DSC termogram lepilne mešanice iz 70 % MUF / 30 % PEST-UL lepila, pri hitrosti segrevanja 5, 10, in 20 °C min ⁻¹	27

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

AF – amonformiat
DSC – diferenčna dinamična kalorimetrija
FF – fenol-formaldehid
MUF - melamin-urea-formaldehid
MF – melamin-formaldehid
MFK – kinetični modul
PEST-UL – poliester na osnovi utekočinjenega lesa
PVA – polivinilacetat
RF – resorcinol-formaldehid
UL – utekočinjen les
UF – urea-formaldehid

1 UVOD

Večina lepil za proizvodnjo v lesarstvu vsebuje formaldehid, ki je zdravju škodljiv. Iskanje cenovno ugodnega in zdravju manj škodljivega veziva je pomembna naloga proizvajalcev lepil. Za nadomestek se lahko uporabi les v utekočinjeni obliki. Takšna substanca, ki ima na eni strani tako vezivne sposobnosti, kakor tudi sposobnost vezave formaldehida, je utekočinjen les.

Že v 80-ih prejšnjega stoletja so pričeli z utekočinjanjem lesa, v zadnjih 20-ih letih pa so se te raziskave še okrepile, predvsem z vidika rabe utekočinjenega lesa. Les je po strukturi kompleksen trden material, sestavljen v glavnem iz polimernih molekul celuloze, hemiceluloz in lignina. Z utekočinjanjem pa lahko to razgradimo na bolj enostavne, manjše gradnike. Utekočinjen les lahko služi kot lepilo, iz njega pa lahko izdelujemo tudi poliuretanske pene in premaze ter gorivo. Pri pridelavi utekočinjenega lesa lahko kot surovino uporabimo odslužene lesne izdelke, ostanke lesa iz gradbeništva in celo drevesno skorjo.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Nekatera sintetična lepila predstavljajo ekološki problem in nevarnost za zdravje ljudi. Zaradi čedalje večje ekološke osveščenosti in vse strožjih okoljevarstvenih zahtev ter višanja cen naftnih derivatov je veliko raziskav usmerjenih v izdelavo lepil za les na osnovi utekočinjenega lesa, ki bi bila po lastnostih in ceni konkurenčna sintetičnim.

1.2 CILJ NALOGE

Glavni cilj raziskave je proučiti kinetiko utrjevanja poliestrskega lepila, ki je bilo narejeno na osnovi utekočinjenega lesa. Proučevali bomo vpliv hitrosti segrevanja in dodatkov na hitrost utrjevanja lepilne mešanice.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Predvidevamo, da naraščajoča temperatura bistveno pospeši utrjevanje poliestrskega lepila na osnovi utekočinjenega lesa. Predpostavljamo, da sestava lepilne mešanice vpliva na hitrost in stopnjo utrjenosti.

2 PREGLED OBJAV

2.1 LEPILA ZA LES

Lepila so makromolekularne snovi, ki vežejo dve površini zaradi površinskih in notranjih sil (adhezije in kohezije) ter ustreznega tlaka. Pri lepilih za les moramo biti pozorni na veliko kriterijev: da so čim bolj nevtralna, da imajo različne hitrosti vezanja, da imajo ustrezne sestavine in vsebujejo ustrezne dodatke.

Lepila, ki jih uporabljamo v lesni industriji, morajo imeti vrsto dobrih lastnosti:

- različne hitrosti vezanja, da jih lahko uporabljamo za različne namene,
- biti morajo kemično čim bolj nevtralna (da ne spremenijo barve lesa),
- da so zdravju neškodljiva in okolju prijazna,
- čim manj obrabljajo obdelovalna orodja,
- da so ekonomsko sprejemljiva, itd.

Za lepljenje lesa poznamo po načinu pridobivanja naravna in sintetična lepila. Prva so koloidne disperzije modificiranih naravnih makromolekul, ki že obstajajo v naravi. Druga pa so koloidne raztopine visokomolekularnih sintetičnih smol, ki jih proizvajamo s kemijskimi procesi. Uporaba naravnih lepil je majhna saj imajo proti sintetičnim več pomanjkljivosti. Tako se danes v lesni industriji uporabljajo večinoma sintetična lepila.

Po načinu utrjevanja ločimo:

- lepila, ki se utrjujejo zaradi fizikalnih reakcij (naravna, polivinilacetatna, neoprenska, talilna),
- lepila, ki se utrjujejo zaradi kemičnih reakcij med različnimi komponentami (poliuretanska, epoksidna),
- lepila, ki se utrjujejo zaradi fizikalno-kemičnih reakcij (polikondenzacijska).

2.1.1 Sintetična lepila

Sintetična lepila so zelo številna in jih veliko uporabljamo v lesni industriji. Osnovna surovina za ta lepila so naftni derivati, naravni plin in zrak. Naravni plin je izhodna surovina za sintezo metanola, ki je izhodna surovina za sintezo formaldehida. Za sintezo sečnine pa se za izhodno surovino uporablja amonijak (Resnik, 1989).

Pri fizikalnem utrjevanju lepil pride do izhajanja topil ali pa hlajenja taline. Pri kemijskem utrjevanju pa potekajo različne kemijske reakcije, ki vodijo k zamreženemu trdemu polimeru: polimerizacija (PVA), polikondenzacija (UF, MF, FF in RF lepila), poliadicija (epoksidna in izocianatna lepila). Kemijska reakcija je navadno pospešena s segrevanjem in/ali dodatkom katalizatorja. V procesu kemijskega utrjevanja prihaja do povečanja molekulске mase in zaradi tega se poveča viskoznost lepila. V nadaljevanju reakcije pride do želiranja, kasneje pa struktura postaja vse bolj zamrežena, dokler lepilo ne doseže končne trdne oblike.

Utrjevanje lepil lahko poteka pri normalni in povišani temperaturi. Lepljenje lesa je razdeljeno v tri temperaturne razrede:

- hladno lepljenje, kjer so temperature nižje od 35 °C,
- toplo lepljenje, kjer so temperature od 35 do 90 °C,
- vroče lepljenje, kjer so temperature nad 90 °C.

Primerjava hladnega in vročega lepljenja pokaže, da ima posamezen postopek tako prednosti kot pomanjkljivosti (Šernek, 2007).

Pomanjkljivosti hladnega lepljenja oziroma lepljenja pri nižjih temperaturah so:

- uporaba je omejena na zaprte prostore (razen pri RF, MUF in PUR),
- običajno večji nanosi lepila,
- daljši časi stiskanja,
- nižja stopnja utrjenosti lepila,
- slabša trpežnost in lahko tudi nižja trdnost,
- daljši čas med lepljenjem in nadaljnjo obdelavo.

Prednosti vročega lepljenja so:

- širša uporabnost lepljencev (na prostem, pokritem in v notranjih prostorih),
- nižja teža plošč zaradi bolj suhega furnirja,
- časi lepljenja so bistveno krajši,
- večja stopnja utrjenosti lepila in zamreženja,
- večja trpežnost spoja,
- možnost hitrejša nadaljnje obdelave kot pri nižjih temperaturah.

2.1.2 Polikondenzacijska lepila

Polikondenzacijska lepila imajo v lesarstvu veliko večji pomen od skupine termoplastičnih disperzijskih lepil, ker jih lahko uporabimo povsod tam, kjer je lepilni spoj izpostavljen večjim obremenitvam ali povišani temperaturi. Ta lepila so termoaktivna, za kar jih izkoriščamo pri toplem in vročem lepljenju, saj jim s povišanjem temperature zelo skrajšamo čas lepljenja.

Polikondenzacija je kemijski proces združevanja nizko molekularnih spojin v visoko molekularne produkte. Reakcija polikondenzacije, ki poteka z nadziranjem temperature, poteka na grobo v treh fazah (Resnik, 1989):

- faza A – rezol stanje, v kateri so produkti topni v vodi;
- faza B – rezitol stanje, v kateri so produkti netopni, vendar nabreknejo in se talijo;
- faza C – rezit stanje, produkti so netopni, ne nabreknejo in se ne talijo.

Pri polikondenzacijskem procesu se različni monomeri preko reakcijsko sposobnih končnih skupin spojijo skupaj, pri čemer se kot stranski produkt izloči voda, amonijak ali drugi nizkomolekularni stranski produkti.

Primer: fenol + formaldehid = fenolna smola + voda

V skupino polikondenzacijskih lepil spadajo:

- urea-formaldehidna (UF),
- melamin-formaldehidna (MF),
- fenol-formaldehidna (FF),
- resorcinol-formaldehidna (RF),
- melamin-urea-formaldehidna (MUF),
- poliamidna,
- poliestrska,
- silikonska lepila za les.

Posebna oblika polikondenzacijskih lepil so aminoplasti (UF in MF). Prednosti aminoplastov so predvsem začetna topljivost v vodi, trdota, negorljivost, dobre toplotne lastnosti, brezbarven lepilni spoj in prilagodljivost različnim zahtevam uporabe, pomanjkljivosti pa so nezadostna odpornost proti vlagi in vodi. Uporaba je primerna predvsem v zaprtih prostorih (Resnik, 1989).

2.1.3 Melamin-urea-formaldehidna lepila (MUF)

Osnovne sestavine MUF lepila so melamin, urea ali sečnina in formaldehid. Kemijska reakcija je kondenzacija pri kateri poteka spajanje molekul sestavin z istočasnim odcepom enostavnih snovi (vode).

2.1.3.1 Kemizem MUF lepila

Utrjevanje MUF lepila je sestavljeno iz kemijskega in fizikalnega procesa. Kemijski proces je nadaljevanje v izdelavi lepila zaustavljene reakcije, to je reakcija kondenzacije. Fizikalni pa odparevanje hlapnih komponent, predvsem vode. Pri pripravi in lepljenju z MUF lepili se sprošča formaldehid (Jež, 2011).

MUF lepila utrjujejo po principu polikondenzacije in jih uvrščamo v skupino aminoplastov, ki so polimerni produkti reakcije aldehydov s snovmi, ki vsebujejo NH_2 in NH skupine. Pri aminoplastih so pomembne predvsem amidne skupine pri urei in melaminu. Uporabljeni aldehyd pri teh lepilih je navadno formaldehyd. Utrjujejo v kisljih pogojih, hitrost utrjevanja pa je odvisna od količine dodanega katalizatorja (Jež, 2011).

Osnovna reakcija med melaminom, ureo in formaldehydom je kondenzacija, ki je s prekinitvijo sinteze ne zaustavimo, temveč samo upočasnimo. Upočasnjena kondenzacija, ki se odraža kot naraščanje viskoznosti, poteka tudi med skladiščenjem smole, kar vpliva na njeno stabilnost, obstojnost in rok uporabe. Povečana stopnja kondenzacije je posledica nadaljevanja povezovanja polimernih molekul, kar pomeni manj prostih funkcionalnih skupin v smoli, preko katerih bi lahko potekla kohezija in adhezija (Bučar in sod., 2011).

Utrjevanje MUF lepil pospešimo z dodatkom katalizatorja, ki zniža pH vrednost lepila, z dovajanjem toplotne energije ali s kombinacijo obeh, kar je v praksi najpogostejše. Ker je pH vrednost MUF lepil med 7,0 in 8,5, ta lepila pa dokončno utrdijo pod kisljimi pogoji, je

poleg temperature lepljenja bistvenega pomena še količina dodanega katalizatorja (Gao in sod., 2009).

Sinteza MUF smole zahteva natančno in dosledno spremljanje pH, s kontrolo topnosti smole in viskoznosti pa nadziramo stopnjevjene kondenzacije in s tem posredno tudi molsko maso (Pizzi, 1983).

Dodatek katalizatorja mora biti optimalen, saj v primeru nezadostne količine pride do prepočasnega utrjevanja, pri čemer je za zadostno utrditev potrebna višja temperatura. Ta lahko privede do hidrolize lepila in posledično nižjih trdnosti lepilnega spoja. Do hidrolize lahko pride tudi v nasprotnem primeru, ko je dodatek katalizatorja previsok, saj je poleg hitrosti utrjevanja pospešena tudi reakcija hidrolize (Xing in sod., 2005).

2.1.3.2 Lastnosti MUF lepila

Melamin-urea-formaldehidna (MUF smola se zaradi svojih odličnih lastnosti, med katerimi je najpomembnejša vodoodpornost, veliko uporablja v lepilih za lepljenje vodoodpornih ivernih in vezanih plošč ter zaradi brezbarvnosti tudi pri lepljenju furnirja. Pogoji sinteze in molarna razmerja med reaktanti so ključni dejavniki, ki določajo lastnosti smole, le-te pa določajo področje in način uporabe.

Pri pripravi in lepljenju z MUF lepili se sprošča formaldehid. Zaradi visoke cene melamina je glavno vodilo pri sintezi MUF lepil v industriji, da vedno uporabijo samo toliko melamina kot je potrebno, vendar najmanj kolikor je možno. Delež melamina v MUF lepilih navadno varira med nekaj odstotki in 25 %. Za zagotavljanje zadostne vodoodpornosti mora biti razmerje med melaminom in ureo med 50:50 in 30:70 (Pizzi in Mittal, 2003), čeprav že majhni deleži melamina UF lepilom izjemno izboljšajo strižno trdnost lepilnega spoja in njegovo odpornost proti vodi (Šernek in Kutnar, 2009).

MUF lepila predstavljajo dober kompromis med kakovostjo MF in nizko ceno UF lepil (Frihart, 2005).

Za določanje optimalne temperature utrjevanja aminoplastičnih lepil z različnimi deleži katalizatorja je zelo uporabna metoda diferenčne dinamične kalorimetrije oz. »Differential Scanning Calorimetry« (DSC) (Ugovšek in Šernek, 2012).

2.2 UTEKOČINJEN LES

Les je po strukturi trd material, sestavljen predvsem iz polimernih molekul celuloze, hemiceluloz in lignina. To potem z utekočinjanjem razgradimo v enostavnejše tekoče manjše gradnike. Produkt reakcije je gosta temnorjava tekočina – utekočinjen les.

Utekočinjanje lesa je postopek, pri katerem zaradi reakcij z določenimi kemijskimi spojinami – reagenti, med katerimi se najpogosteje uporabljajo fenol, polihidrični alkoholi, ciklični karbonati in ionske tekočine pride do razgradnje lesnih komponent. Reakcijo utekočinjanja sproži izbrani katalizator: žveplova kislina, para-toluen sulfonska kislina (PTSK), fosforna kislina, klorovodikova kislina ali natrijev hidroksid. Med utekočinjanjem lesni polimeri razpadejo na monomere in oligomere. Ti v nadaljevanju reagirajo med sabo ali z reagenti, pri čemer nastaja v vodi in različnih topilih netopen produkt. Celoten proces utekočinjanja lahko tako razdelimo na tri segmente:

- (1) degradacijo lesnih komponent,
- (2) nastanek intermediatov (monomerov in oligomerov) ter,
- (3) reakcijo intermediatov med sabo ali z reagenti.

Utekočinjanje pa je poleg izbranega reagenta in katalizatorja odvisno tudi od vrste lesa (Ugovšek in Šernek, 2012).

Trenutno je znanih pet različnih načinov utekočinjenja lesa:

- uporaba fenola kot utekočinjevalnega reagenta s primernim katalizatorjem (kislina ali baza)
- uporaba cikličnih karbonatov
- uporaba ionskih tekočin
- uporaba okolju prijaznega reagenta – dibazičnega estra (DBE)
- uporaba polihidričnih alkoholov

Najpogostejše je utekočinjenje s polihidroksi alkoholi ali s fenolom, saj je tak način utekočinjenja najbolj enostaven. Vendar pa je fenol strupen, zato je za okolje najprimernejši postopek utekočinjanja s polihidričnimi alkoholi.



Slika 1: Utekočinjen les – videz

2.2.1 Mehanizmi utekočinjanja

Mehanizem utekočinjenja lesa in sorodnih spojin še ni popolnoma pojasnjen. Poznamo pa nekatere najpomembnejše postopke utekočinjenja.

2.2.2 Pregled najpomembnejših postopkov utekočinjanja

1. Polisaharidi, kateri predstavljajo večino lesne mase se utekočinjajo z alkoholi, oziroma fenolom ob prisotnosti žveplove (VI) kisline z alkoholizo ali fenolizo glukozidne vezi. Večja, kot je temperatura in količina dodanega glikola ter kisline, hitreje poteka utekočinjanje polisaharidov. Utekočinjenje amorfnega polisaharida, kot je škrob, je zelo hitro, med tem ko je utekočinjanje kristalinične celuloze veliko počasnejše (Tišler, 2002). Reakcija med polisaharidi ter fenoli je bolj zapletena kot reakcija med polisaharidi in alkoholi. Vzrok je v lastnostih fenola. Ob njegovi prisotnosti prihaja do nastanka snovi z višjo molsko maso (kondenzacija) (Šilc, 2011).

2. Mehanizem utekočinjanja lignina s fenolom so proučevali s kislinskimi katalizatorji, kot tudi brez njih. Izbrali so modelno substanco in sicer gvajacil-glicerol-gvajcil eter (GG). Prišli so do zaključka, da GG pri povišani temperaturi brez prisotnosti katalizatorja homolitsko razpade v različne radikale. Pri utekočinjanju z etilen glikolom se celuloza najprej razgradi v monomerne glukozide (α - in β -D-glukozide). Pri daljšem utekočinjanju nad 60 min, se glukozidi razgradijo v levulinsko kislino. Končni produkt utekočinjenja je levulinska kislina, katere količina narašča s podaljševanjem časa utekočinjanja. Pri utekočinjanju lesa iglavcev s fenolom so proučevali vpliv organske sulfonske kisline, katera je imela funkcijo katalizatorja. Uporabili so pet organskih sulfonskih kislin: benzensulfonsko kislino (BSA), metansulfonsko kislino (MSA), 1,5-naftalendisulfonsko kislino (NDSA), 1-naftalensulfonsko (NSA) in p-toluensulfonsko kislino (PTSA). Pri vseh sulfonskih kislinah so prišli do zaključka, da so dobri katalizatorji za utekočinjanje s fenolom (Šilc, 2011).

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

Pri utekočinjanju z etilen glikolom se celuloza najprej razgradi v monomerne glukozide (α - in β -D-glukozide). S podaljševanjem časa utekočinjanja nad 60 minut, se glikozidi razgradijo v levulinsko kislino. Končni produkt utekočinjanja je levulinska kislina, katere količina narašča s podaljševanjem časa utekočinjanja (Tatsuhiko, 2001).

Pri utekočinjenju s polihidričnimi alkoholi dobimo mešanico utekočinjene lignoceluloze in preostanek utekočinjevalnega reagenta. Pri izdelavi biokopolimerov je ena od komponent »utekočinjen les« s potencialno zadostnim številom –OH skupin, ki so sposobne ustvariti polimerno mrežo z izocianatnimi (–N=C=O) skupinami v primeru tvorjenja poliuretanov, epoksi skupinami v primeru ekpoksidnih smol ali –COOH skupin za poliestre. Ni še znano

ali se utekočinjen les v mešanici obnaša kot poliolna komponenta za nadaljnje reakcije ali je zgolj kot polnilo pri pripravi biokopolimerov ali oboje (Budija in sod., 2009).

2.2.3 Uporaba utekočinjenega lesa

2.2.3.1 Lepila

Izdelali so izocianatna lepila na osnovi utekočinjenega lesa, katera zagotavljajo varno uporabo, trajnost ter reciklažo in tako lahko nadomestijo lepila na osnovi formaldehida. Les so utekočinili z mešanico polietilen glikola in glicerola ob dodatku katalizatorja (H_2SO_4) in dodali diizocianat (pMDI). Pridobljeno lepilo so uporabili za izdelavo vezane plošče. Testi suhih vzorcev so pokazali dobro strižno trdnost ter majhne emisije formaldehida in acetaldehida (Jež, 2011).

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

2.2.3.2 Epoksi smole

Kadar utekočinjen les reagira z epoksi spojinami, dobimo nove vrste smol. Kobayashi in sod., (2000) so proučili pogoje utrjevanja in lastnosti dobljenih produktov. Epoksi komponente, ki so jih izbrali, so bile tetraeten glikol diglicidil eter (TEGDGE), dieten glikol diglicidil eter (DEGE), eten glikol diglicidil eter (EGDGE) in diglicidil eter bisfenola A (DGEBA). Utrjevalec je bil trietilentetramin (TETA). Pod spremenjenimi pogoji so dobili smole, za katere so ugotovili, da se njihove lastnosti izboljšajo s povišanjem deleža utekočinjenega lesa (Jež, 2011).

Utekočinjenemu lesu so dodali epiklorohidrin in smolo sintetizirali po že znanem postopku izdelave epoksi smol. Tako izdelane smole so izkazale dobre mehanske in adhezivne lastnosti (Kishi in sod., 2006).

2.2.3.3 FF smole

Pri utekočinjanju s fenolom v kislem mediju kateremu dodamo še formaldehid, dobimo odlično novolak smolo. Pri tej sintezi deluje formaldehid tako, da v smoli nimamo nezreagiranega fenola. Te smole se v tekočem stanju obnašajo podobno, kot komercialne novolak smole. Mehanske lastnosti utrjenih produktov iz utekočinjenega lesa fenol-formaldehidnih smol celo prekašajo komercialne fenolne smole (Tišler, 2002). Pri utekočinjanju s fenolom v alkalnem mediju in dodatkom formaldehid, dobimo rezol smole, ki so dokaj viskozne. Pene, izdelane iz takšne smole, imajo večjo gostoto v primerjavi s

penami, izdelanimi iz komercialnih rezol smol, imajo pa tudi boljše mehanske lastnosti (Jež, 2011).

2.2.3.4 Poliestri

Poliestri so v lesarstvu pomemben polimerni material, saj jih v različnih oblikah uporabljamo kot vezivo v lesnih premazih in lepilih. Na splošno lahko poliestre označimo kot polimere, ki v makromolekuli vsebujejo estrske funkcionalne skupine. Mehanske lastnosti in obnašanje poliestrov pri segrevanju so odvisne od zamreženja poliestrskih verig: poliestri z nezamreženimi linearnimi verigami izkazujejo termoplastne lastnosti. Močno zamreženi poliestri pa so duroplasti. Za izdelavo poliestrskih lepil uporabljamo nenasičene poliestre. Nenasičeni poliestri v verigah vsebujejo C=C dvojne vezi, ki so mesta, na katerih lahko s primernim reagentom izvedemo zamreženje.

Nenasičene poliestrske smole imajo vrsto dobrih lastnosti: so duroplastične, skoraj brezbarvne, odporne proti vodi in atmosferilijam. Uporabljamo jih za proizvodnjo lepil, izravnalnih mas (poliestrski kiti) in lakov (Čermak, 2001).

Utekočinjen les je bil uporabljen kot komponenta v sintezi poliestrov zaradi velikega števila hidroksilnih skupin, ki so na voljo v utekočinjenem lesu (Kunaver in sod., 2009).

2.2.3.5 Gorivo

Ker les vsebuje podobno kot nafta veliko ogljikovodikov, ga lahko uporabljamo tudi kot gorivo. V primerjavi z rjavim premogom, ki ima kurilno vrednost 15 MJ/kg, ima utekočinjen les čez 22 MJ/kg. Strokovnjaki pa pričakujejo doseči s hydrogeniranjem utekočinjenega lesa kalorično vrednost kar 42 MJ/kg, to pa je enaka vrednost kot kalorična vrednost kurilnega olja. Še vedno pa predstavljajo problem majhni trdni delci, ki še ostanejo pri utekočinjanju, saj jih pri gorivu ne bi smelo biti (Kunaver, 2009).

2.3 KEMIJSKE REAKCIJE PRI LEPLJENJU

Kemijska reakcija je proces v katerem pride do trajne spremembe kemijskih in fizikalnih lastnosti snovi. Pri njej se sprošča ali pa porablja energija, ki jo lahko vidimo v obliki svetlobe, lahko jo prejemamo kot električno energijo ali pa jo čutimo v obliki toplote. Vendar lahko pri večini kemijskih reakcij opazujemo sprejemanje in oddajanje toplote. Kadar se toplota (energija) sprošča imenujemo reakcijo eksotermna, če pa moramo dovajati toploto (energijo), se energija porablja in reakcijo imenujemo endotermna (slika 2). Na hitrost kemijske reakcije vpliva: količina katalizatorja, koncentracija, temperatura in velikost delcev.



Slika 2: Grafični prikaz energijskih sprememb pri eksotermni in endotermni reakciji

2.3.1 Spremljanje utrjevanja lepil

Lepljenje v lesarstvu pri izdelavi izdelka predstavlja velik del izdelavnega časa. Zato je zelo pomembno dobro poznavanje utrjevanja lepil predvsem dosež želene trdnosti spoja v najkrajšem možnem času. Krajši časi stiskanja pomenijo krajši izdelavni čas in s tem manjšo porabo energije pri vročem lepljenju, oziroma večjo konkurenčnost na vse bolj zahtevnem trgu. Utrjevanje lepil lahko spremljamo z več različnimi tehnikami, katere zaznavajo različne lastnosti lepil, od fizikalnih do kemijskih lastnosti. Za celovit pregled dogajanja v procesu utrjevanja lepil, je potrebno uporabiti take metode, ki spremljajo tako kemijski kot tudi fizikalni del utrjevanja lepila (Ballerini, 1994).

Metode, ki odražajo predvsem kemijski del utrjevanja lepil, so (Jošt, 2009):

- Diferenčna dinamična kalorimetrija (Differential Scanning Calorimetry DSC).
- Nihajna spektroskopija (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FT-IR).
- Nuklearna magnetna resonanca (Nuclear Magnetic Resonance NMR).

Metode, ki odražajo fizikalni del utrjevanja lepil, so (Jošt, 2009):

- Termomehanska analiza (Thermomechanical Analysis TMA).
- Dinamična mehanska analiza (Dynamic Mechanical Analysis DMA).
- Torzijska analiza (Torsional Braid Analysis TBA).
- Dielektrična analiza (Dielectric Analysis DEA).
- Spremljanje dinamike graditve strižne trdnosti (Automated Bonding Evaluation System ABES).

- Spremljanje dinamike graditve razslojne trdnosti ivernih in vlaknenih plošč (Integrated Pressing And Testing System IPATES).

2.3.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija - DSC

Za določanje optimalne temperature utrjevanja aminoplastičnih lepil z različnimi deleži katalizatorja je zelo uporabna metoda diferenčne dinamične kalorimetrije oz. »Differential Scanning Calorimetry« (DSC). Z DSC metodo namreč spremljamo fazne prehode oziroma kemične spremembe med utrjevanjem vzorca na podlagi toplote, ki jo vzorec odda ali sprejme med segrevanjem, ohlajanjem ali ohranjanjem konstantne temperature. V primeru materiala, pri katerem se med procesom utrjevanja izloča voda ali kakšno drugo topilo, je zaradi potencialnega prekrivanja eksotermnih in endotermnih signalov najprimernejša uporaba visokotlačne DSC merilne celice (slika 3), ki zagotavlja izhajanje hlapnih produktov pri višjih temperaturah (Ugovšek in Šernek, 2012).



Slika 3: HP DSC naprava

3 MATERIAL IN METODE

Raziskavo smo opravili v laboratorijih Katedre za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin. Izvedli smo jo tako, da smo najprej pripravili lepilno mešanico z točno določeno sestavo. Pripravili smo več različnih lepilnih mešanic, katere pa smo potem vsako posebej na tehtnici zatehtali v aluminijast lonček, ki smo jo nato s pokrovčkom zatesnili. Na pokrovček pa smo z iglo naredili luknjico. Aluminijast lonček smo potem previdno vstavili v DSC napravo, s katero smo po določenem času opravili meritev, s pomočjo računalnika in programa pa smo nato analizirali želene meritev.

3.1 MATERIALI

3.1.1 MUF lepilo

Za izvedbo poskusa smo uporabili melamin-urea-formaldehidno (MUF) lepilo. Proizvaja ga Melamin Kočevje in sicer lepilo tipa Meldur H97. MUF lepila spadajo med sintetična lepila, ki utrjujejo s kemijsko reakcijo polikondenzacije. Osnovne sestavine so melaminska smola, urea in formaldehid.

Dobre lastnosti MUF lepil (Leban,2008):

- kvalitetni trdni spoji,
- odporni proti vlagi in vodi,
- kemijsko in mehansko odporna,
- dolgi čas skladiščenja,
- dokaj poceni,
- za vse vrste lepljenja,
- enostavni za uporabo.

Slabe lastnosti MUF lepil:

- sproščajo formaldehid,
- so trda in obrabljajo rezila,
- trdnost spoja zelo odvisna od debeline lepilnega spoja,
- preboj lepila.

V preglednici 1 so prikazane nekatere lastnosti uporabljenega MUF lepila MELDUR H97.

Preglednica 1: Tehnični podatki za lepilo MELDUR H97

Lastnost	Vrednost
Suha snov:	$(63 \pm 2) \%$
Viskoznost:	80 – 200 s
Prosti HCHO (formaldehid)	Maks. – 0,5 %
Vrednost pH:	9,2 – 9,5
Stabilnost pri 20°C:	2 meseca
Temperatura stiskanja:	125 – 135 °C
Tlak stiskanja:	1,8 – 2,5 5 N/mm ²
Odprti čas (pri 25°C) :	15 – 30 min
Izgled:	Mlečno bela tekočina

3.1.1.1 Katalizator

Katalizator amonformiat (AF3,3) smo dodajali z namenom pospeševanja utrjevanja in znižanja energije za aktivacijo. Delovanje katalizatorja dodatno pospešimo z višanjem temperature.

3.1.1.2 Polnilo

Pri lepilni mešanici smo kot polnilo uporabili rženo moko. Polnila dodajamo lepilom z namenom, da bi izboljšali njihove lastnosti, medtem ko dodajamo povečevalce volumna z namenom, da bi lepilo pocenili. Namen dodajanja polnil je lahko razširitev temperaturnega obsega priprave in uporabe lepila, zmanjšanje krčenja lepilnega sloja, doseganje posebnih lastnosti lepila ali dodajanje polnilne mase z lepilnimi lastnostmi. Možni pomanjkljivosti dodatka polnil sta lahko upočasnitev lepilne reakcije in povečana debelina filma.

3.1.1.3 Poliester na osnovi utekočinjenega lesa (PEST – UL)

Lastnosti PUR pene so odvisne od sestave poliestra in od formulacije za izdelavo pene. Pigmenti za obarvanje in aditivi za izboljšanje lastnosti zlahka dodamo v končno formulacijo za izdelavo pene.

Trde poliuretanske pene iz U.L. ali UL-Poliestra – delež lesa:

- 50 % - 25 % v utekočinjenem lesu
- 45 % - 25 % v linearnem poliestru
- 20 % - 10 % v poliuretanski peni

Nastanejo z reakcijo med di- ali poliizocianati in utekočinjenim lesom (oziroma poliestrom iz utekočinjenega lesa). Dobimo bolj ali manj trdne pene, ki so zelo kakovostne, še posebno če v reakciji dodamo še posebne dodatke. To so lahko penilci, površinsko aktivne snovi in katalizatorji.

Uporabljamo jih lahko za različne namene, npr. kot kuhinjske gobice, pene za oblazinjenje pohištvenih izdelkov in avtomobilskih sedežev, kot izolacijski material in podobno. Dokazano je tudi, da so pene, narejene iz nasičenega poliestra in utekočinjenega lesa, samougasljive, kar je zelo dobra lastnost in potrjuje kakovost le teh.

Enostopenjske sinteze poliestrske smole (poliester poliol), ki se uporablja za izdelavo poliuretanskih pen, z uporabo lesa, lesnih ostankov in podobnih materialov, kot so kostanjev izluženec, celuloza, bombaž, papir ali škrob. Les se utekočini med sintezo poliestrske smole in kot reagent vključi v produkt. Ostali reagenti so glikoli ali drugi večfunkcionalni alkoholi in večbazne organske kisline ali njihovi anhidridi. Reakcija poteka v zaprti reaktorski posodi iz inertnega materiala, med mešanjem pri temperaturi med 180 °C in 250 °C in sicer 3 ure in dlje. Tako sintetizirani poliester ima hidroksilno število najmanj 200 mg KOH/g smole. Nezreagirane delce lesa lahko odstranimo s filtracijo. Tako pripravljen poliester poliol se uporablja kot surovina za izdelavo poliuretanskih pen (<http://www.mestomladih.si/povezujemozgospodarstvom/kemijski-institut-ljubljana/1767>).



Slika 4: Poliestrsko lepilo na osnovi utekočinjenega lesa

3.2 METODE

V raziskavi smo uporabili lepilne mešanice iz melamin-urea-formaldehidnega (MUF) lepila, ki smo mu dodajali poliester na osnovi utekočinjenega lesa (PEST-UL), pri čemer smo spreminjali njuna deleža v mešanici: MUF/PEST-UL = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 in 0/100. Lepilna mešanica je poleg tega vsebovala katalizator AF3,3 (amonformiat) in rženo moko kot polnilo. Utrjevanje lepilnih mešanic smo spremljali z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Vse lepilne mešanice smo segrevali s hitrostjo 10 °C min^{-1} . Nato smo za izbrane mešanice proučili še kinetiko utrjevanja z DSC in za to uporabili še dve dodatni hitrosti segrevanja: 5 °C min^{-1} in 20 °C min^{-1} . Nato pa smo izračunali še stopnjo utrjenosti kot funkcijo temperature in časa z uporabo programske opreme »Model-free kinetics« (MFK).

3.2.1 Sestava MUF lepilne mešanice

Sestava MUF lepilne mešanice je prikazana v preglednici 2.

Preglednica 2: Sestava MUF lepilne mešanice

Lepilna mešanica	Utežni deleži	Masni delež
Meldur H97	100	~ 5 g
Ržena moka	7	~ 0,35 g
Utrjevalec AF3,3	2	~ 0,1 g

3.2.2 Sestava lepilnih mešanic v preizkusu glede na utežni delež PEST-UL

Sestava lepilnih mešanic je prikazana v preglednici 3.

Preglednica 3: Sestava proučevanih lepilnih mešanic

Lepilna mešanica	MUF lepilo	PEST-UL
MUF100/PEST-UL 0	100 delov	0 delov
MUF 90/PEST-UL 10	90 delov	10 delov
MUF 80/PEST-UL 20	80 delov	20 delov
MUF 70/PEST-UL 30	70 delov	30 delov
MUF 60/PEST-UL 40	60 delov	40 delov
MUF 50/PEST-UL 50	50 delov	50 delov
MUF 0/PEST-UL100	0 delov	100 delov

3.2.3 Izdelava preizkušancev za testiranje lepila

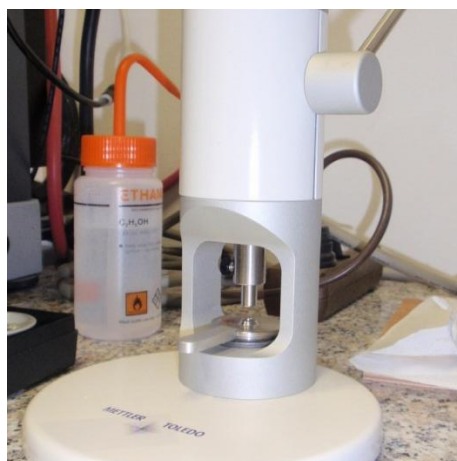
Preden smo pričeli s postopkom izdelave preizkušanca smo si pripravili potreben laboratorijski pribor, ki smo ga potrebovali za izvedbo postopka. Potrebovali smo:

- stekleno čašo,
- steklena palčko ~ 5 mm debela (okrogla),
- kapalko,
- laboratorijsko tehtnico (slika 6),



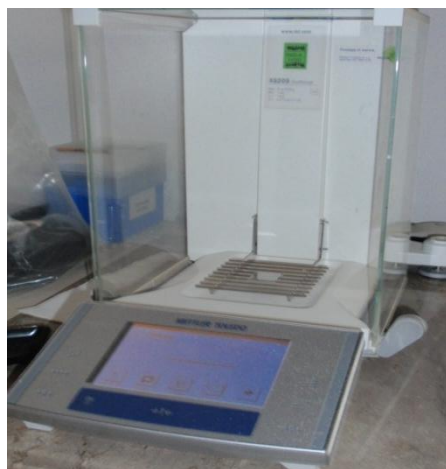
Slika 5: Laboratorijska tehtnica

- 40 μ l aluminijasti lonček s prebodenim pokrovčkom,
- prijemalo za aluminijast lonček,
- iglo za prebadanje pokrovčka pri lončku,
- stiskalnico za zatesnjenje lončka s pokrovčkom (slika 7),



Slika 6: Stiskalnica za stisk pokrovčka na lonček

- pinceto,
- stekleno palčko – debela ~1mm,
- precizno laboratorijsko tehtnico Mettlertoledo (slika 8).



Slika 7: Precizna laboratorijska tehtnica Mettler Toledo

V stekleno čašo, ki smo jo postavili na tehtnico, smo zatehtali: ~ 5 g MUF lepila Meldur H97, $\sim 0,35$ g ržene moke in $\sim 0,1$ g katalizatorja AF3,3. To smo nato s stekleno palčko v stekleni čaši dobro pomešali. Glede na končno težo te lepilne mešanice smo izračunali, kolikšen utežni delež glede na posamezno lepilno mešanico je potrebno dodati poliestrskega lepila na osnovi utekočinjenega lesa. Delež smo morali izračunati in ga nato s pomočjo pipete zatehtati v že pripravljeno lepilno mešanico. To lepilno mešanico smo nato dobro premešali. Nato smo si pripravili aluminijasti lonček, ki smo ga s pomočjo pincete postavili v prijemalo za lonček. To prijemalo z lončkom smo nato postavili v precizno tehtnico (Mettler Toledo), ki smo jo nastavili na mg, na kar smo tehtnico zaprli in vse skupaj umerili na 0 mg. Potem smo pripravljeno lepilno mešanico s pomočjo mikropipete zatehtali v aluminijasti lonček in sicer ~ 7 mg. Pri doziranju lepilne mešanice v lonček smo morali paziti, da je bila kapljica lepila na sredini lončka in se ni dotikala robov. Ta lonček smo nato s pomočjo prijemala postavili v stiskalnico. Pred tem smo si morali pripraviti še pokrovček za lonček, v katerega pa smo s pomočjo igle naredili luknjico v sredino pokrovčka. Pokrovček smo nato natančno postavili na lonček in ga v stiskalnici zatisnili.

3.2.4 Postopek testiranja preizkušancev – DSC metoda

Nadaljnji postopek preizkušnja lepila smo opravili z DSC napravo HP DSC1, proizvajalca Mettler Toledo. Vsak pripravljen preparat v lončku smo s pomočjo pincete v DSC napravo vstavili na prazno polje zraven referenčnega lončka – preluknjan lonček brez vsebine. Odprtino smo nato zatesnili s pokrovčkom, čezenj pa položili vatiran tampon. Nato smo na pokončne vijake postavili končni pokrov in ga privili s štirimi maticami. Sprotno analizo meritev smo spremljali preko programa STARe. Meritve smo izvajali pri tlaku 50 barov.



Slika 8: Prikaz odprte DSC naprave, kamor vstavimo lonček

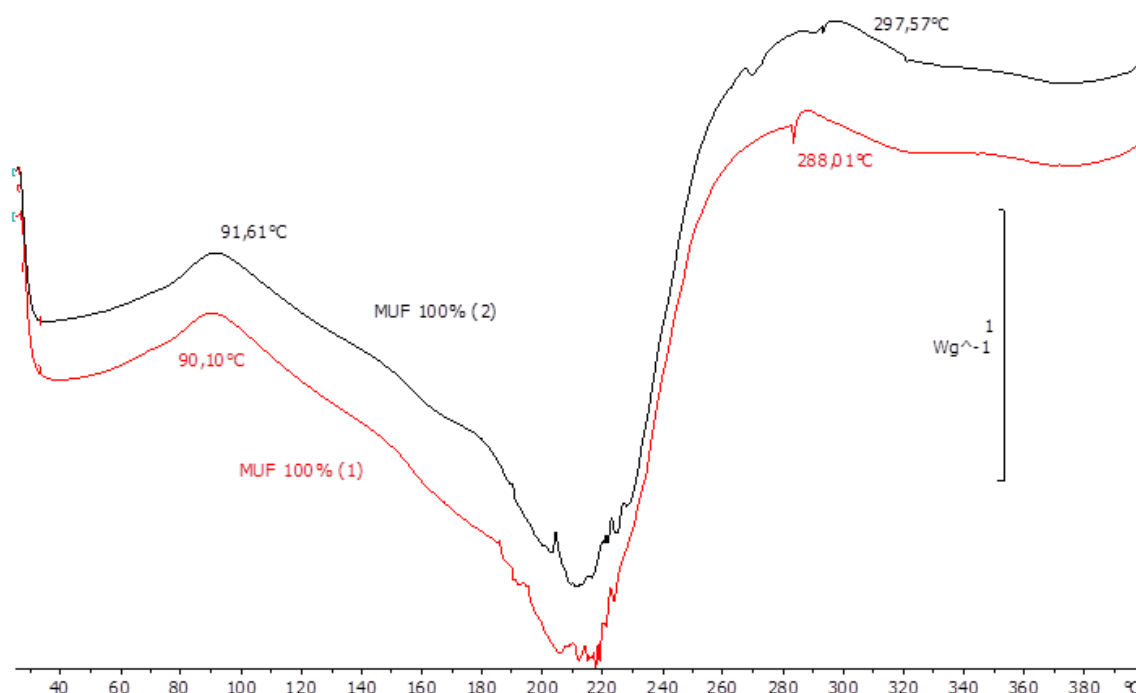
4 REZULTATI

4.1 UTRJEVANJE RAZLIČNIH LEPILNIH MEŠANIC S KOMBINACIJO MUF IN PEST-UL PRI DINAMIČNIH TEMPERATURNIH POGOJIH

V prvem delu eksperimenta smo uporabili lepilne mešanice iz MUF lepila, kateremu smo dodajali PEST-UL. Spreminjali pa smo utežni delež obeh sestavin v mešanici. Testirali smo lepilne mešanice z naslednjimi utežnimi deleži MUF/PEST-UL = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 in 0/100.

4.1.1 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 100 % MUF

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice s 100 % deležem MUF lepila je prikazan na sliki 10. Pri preizkusu smo izvedli dve meritvi, ki sta potekali pri tlaku 50 bar, s hitrostjo segrevanja 10 °C min^{-1} in na temperaturnem območju 25 - 400 °C.

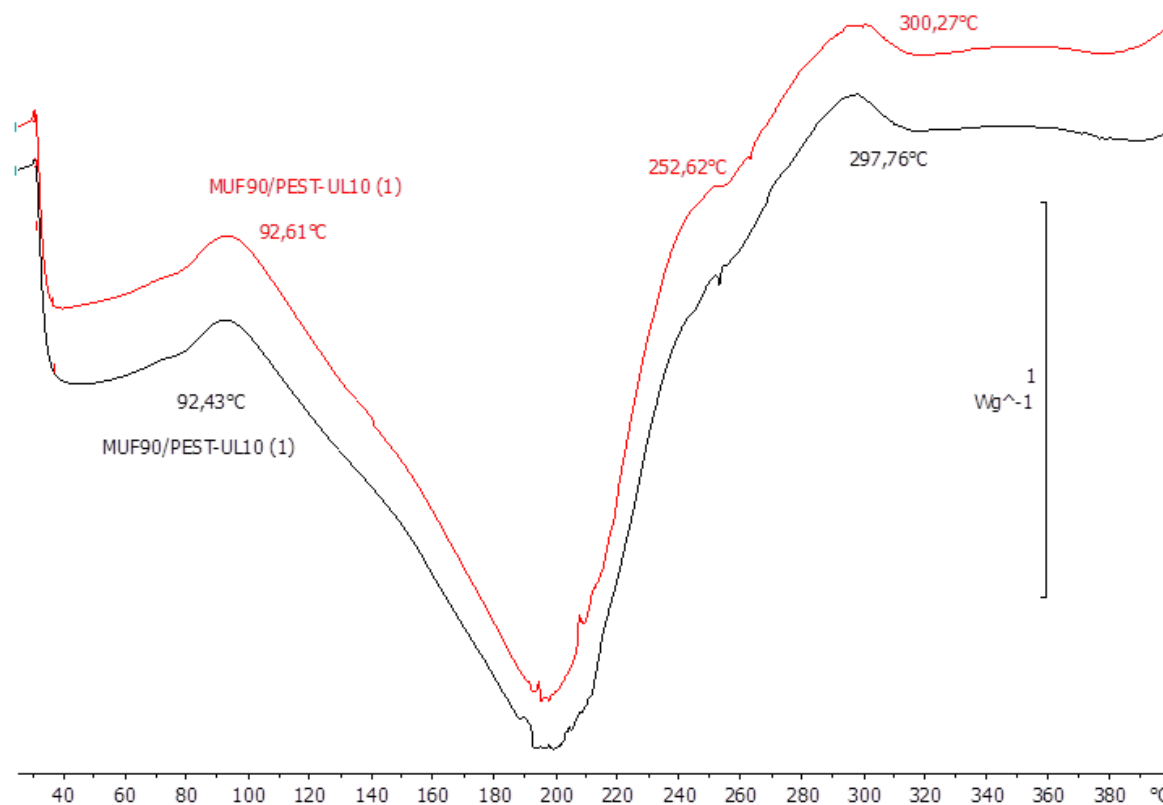


Slika 9: DSC termogram lepilne mešanice iz 100 % MUF

Začetni padec krivulje predstavlja izravnavanje temperature med referenčnim lončkom in lončkom z vzorcem. Prvi eksotermni signal se je pojavil na temperaturnem območju med približno 50 in 130 °C, z vrhom, ki je bil v prvem primeru dosežen pri 90,10 °C in v drugem primeru pri 91,61 °C in je posledica reakcije utrjevanja MUF lepila.

4.1.2 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 90 % MUF / 10 % PEST-UL

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice z 90 % deležem MUF lepila in 10 % PEST-UL lepila je prikazan na sliki 11. Pri preizkusu smo izvedli dve meritvi, potekali sta pri tlaku 50 barov, s hitrostjo segrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in temperaturnem območju 25 - 400 $^{\circ}\text{C}$.

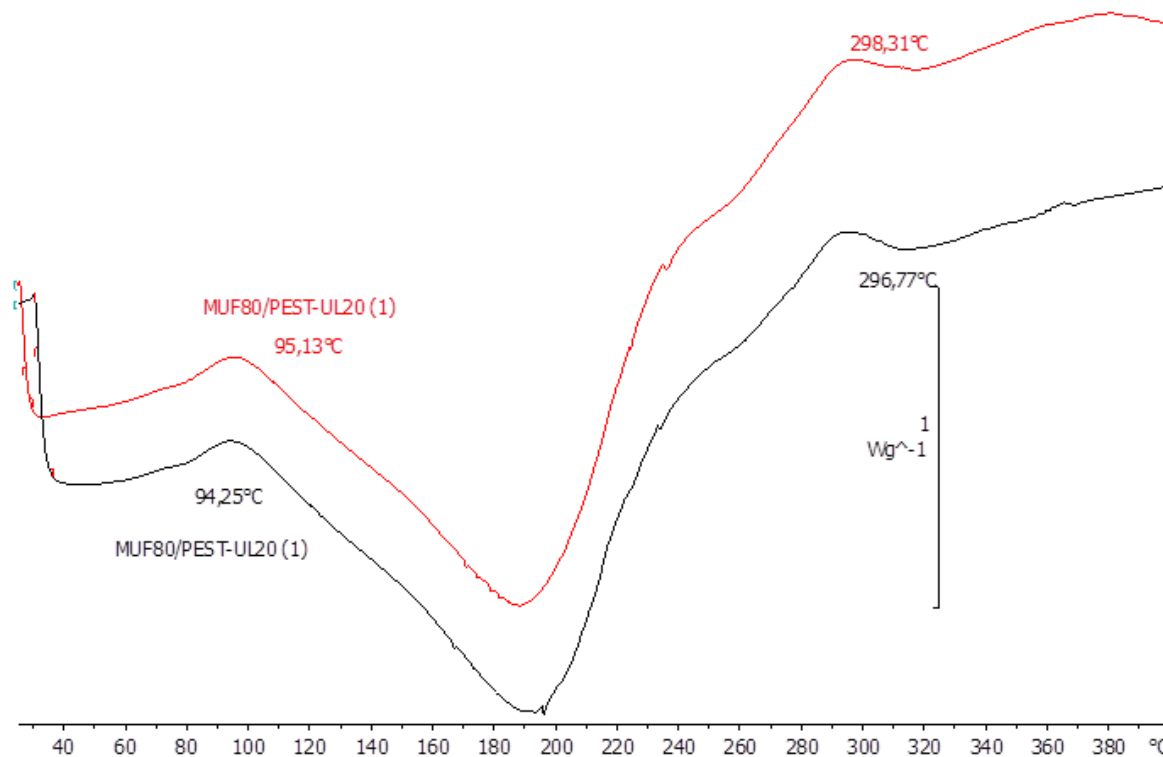


Slika 10: DSC termogram lepilne mešanice iz 90 % MUF/ 10 % PEST-UL

Začetni padec krivulje predstavlja izravnavanje temperature med referenčnim lončkom in lončkom z vzorcem. Prvi eksotermni signal se je pojavil na temperaturnem območju med približno 50 in 130 $^{\circ}\text{C}$, z vrhom, ki je bil v prvem primeru dosežen pri 92,43 $^{\circ}\text{C}$ in v drugem primeru pri 92,61 $^{\circ}\text{C}$ in je posledica reakcije utrjevanja MUF lepila ali pa reakcije le tega s katero izmed komponent PEST-UL. Nad temperaturo $\sim 195\text{ }^{\circ}\text{C}$ se prične druga reakcija utrjevanja, ki jo povezujemo z reakcijo utrjevanja PEST-UL. Na tem temperaturnem območju opazimo vrh v prvem primeru pri 297,76 $^{\circ}\text{C}$, v drugem primeru pa pri 300,27 $^{\circ}\text{C}$. Opazili smo še eksotermni signal v obliki t.i. »rame« pri $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.1.3 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 80% MUF/ 20% PEST-UL

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice z 80 % deležem MUF lepila in 20 % PEST-UL lepila je prikazan na sliki 12. Pri preizkusu smo izvedli dve meritvi, potekali sta pri tlaku 50 barov, s hitrostjo segrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in temperaturnem območju 25 - 400 $^{\circ}\text{C}$.

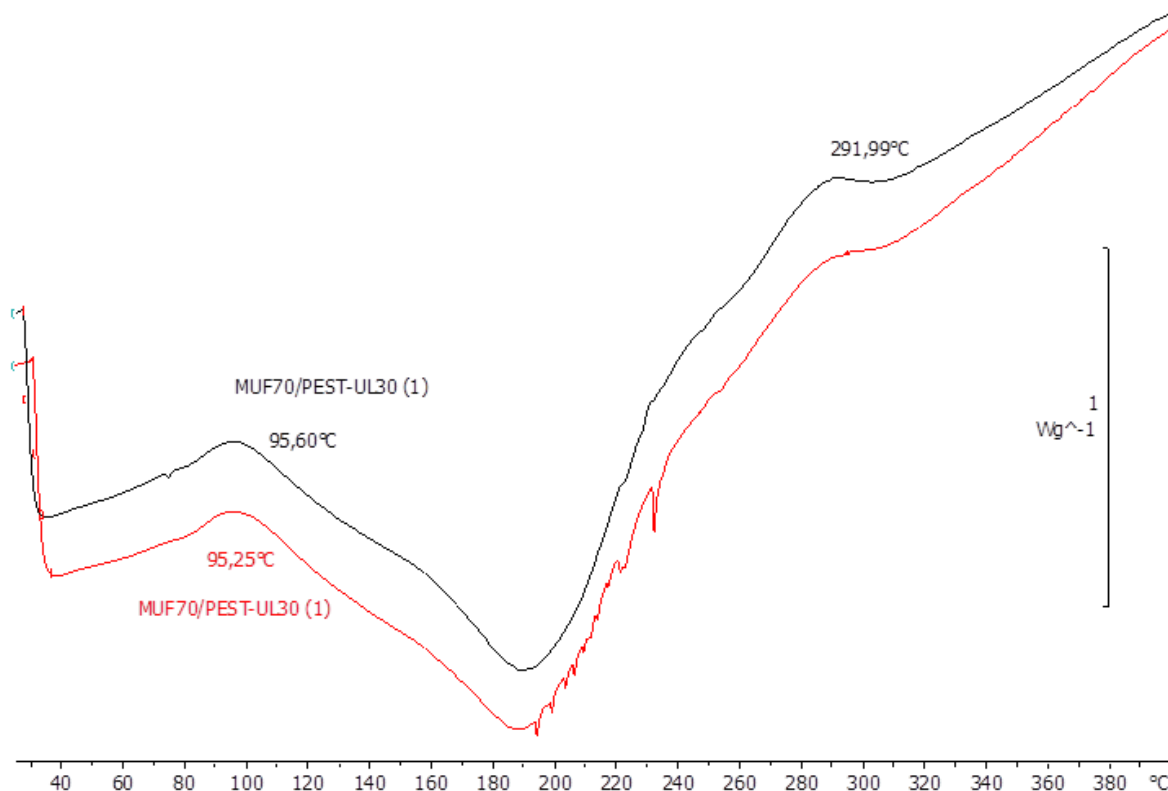


Slika 11: DSC termogram lepilne mešanice iz 80 % MUF/ 20 % PEST-UL

Začetni padec krivulje predstavlja izravnavanje temperature med referenčnim lončkom in lončkom z vzorcem. Prvi eksotermni signal se je pojavil na temperaturnem območju med približno 50 in 130 $^{\circ}\text{C}$, z vrhom, ki je bil v prvem primeru dosežen pri 94,25 $^{\circ}\text{C}$ in v drugem primeru pri 95,13 $^{\circ}\text{C}$ in je posledica reakcije utrjevanja MUF lepila ali pa reakcije le tega s katero izmed komponent PEST-UL. Nad temperaturo $\sim 195\text{ }^{\circ}\text{C}$ se prične druga reakcija utrjevanja, ki jo povezujemo z reakcijo utrjevanja PEST-UL. Na tem temperaturnem območju opazimo vrh v prvem primeru pri 296,66 $^{\circ}\text{C}$, v drugem pa je bil vrh dosežen pri 298,31 $^{\circ}\text{C}$.

4.1.4 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 70 % MUF / 30 % PEST-UL

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice s 70 % deležem MUF lepila in 30 % PEST-UL lepila je prikazan na sliki 13. Pri preizkusu smo izvedli dve meritvi, ki sta potekali pri tlaku 50 barov, s hitrostjo segrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in temperaturnem območju 25 - 400 $^{\circ}\text{C}$.

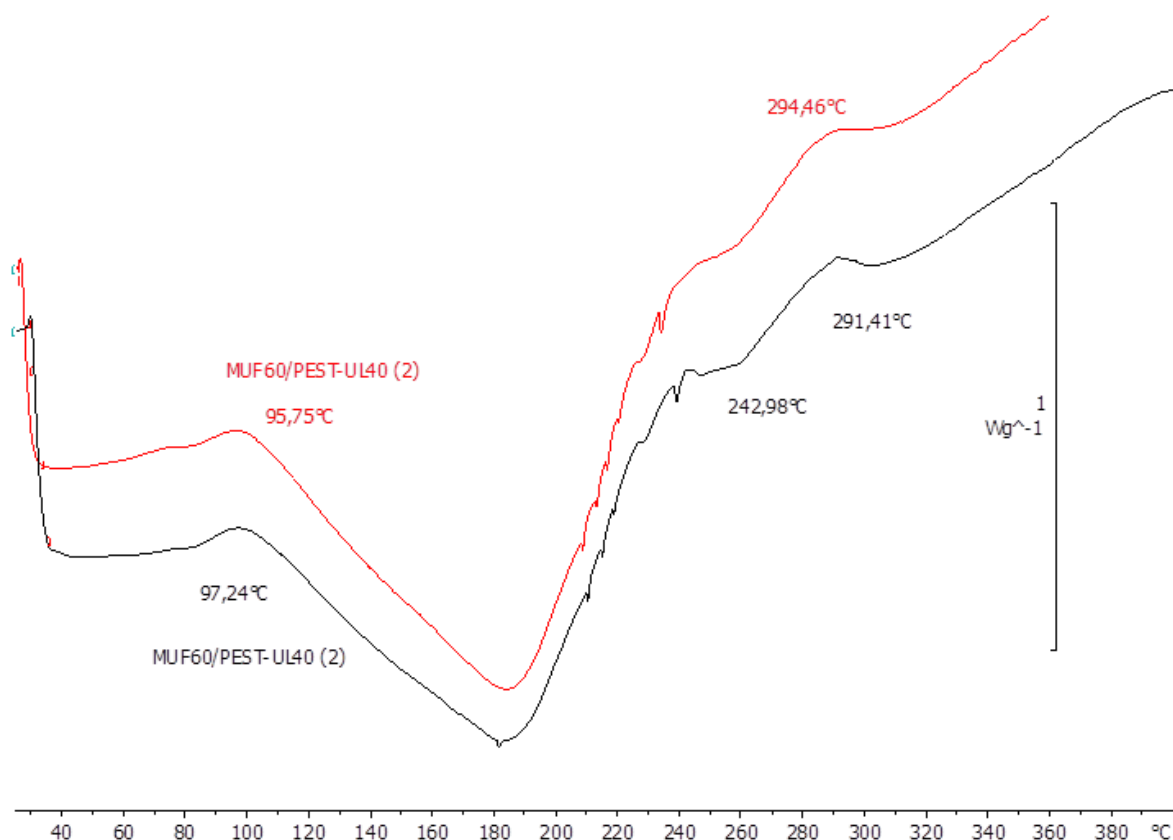


Slika 12: DSC termogram lepilne mešanice iz 70 % MUF in 30 % PEST-UL

Začetni padec krivulje predstavlja izravnavanje temperature med referenčnim lončkom in lončkom z vzorcem. Prvi eksotermni signal se je pojavil na temperaturnem območju med približno 50 in 130 $^{\circ}\text{C}$, z vrhom, ki je bil v prvem primeru dosežen pri 95,60 $^{\circ}\text{C}$ in v drugem primeru pri 95,25 $^{\circ}\text{C}$ in je posledica reakcije utrjevanja MUF lepila ali pa reakcije le tega s katero izmed komponent PEST-UL. Nad temperaturo $\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ se prične druga reakcija utrjevanja, ki jo povezujemo z reakcijo utrjevanja PEST-UL. Na tem temperaturnem območju opazimo vrh v prvem primeru pri 291,99 $^{\circ}\text{C}$, v drugem pa je bil vrh dosežen pri približno isti temperaturi, vendar ga zaradi oblike signala (t.i. »rama«) nismo mogli natančno določiti.

4.1.5 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 60 % MUF / 40 % PEST-UL

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice z 60 % deležem MUF lepila in 40 % PEST-UL lepila je prikazan na sliki 14. Pri preizkusu smo izvedli dve meritvi, ki sta potekali pri tlaku 50 barov, s hitrostjo segrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in temperaturnem območju 25 - 400 $^{\circ}\text{C}$.

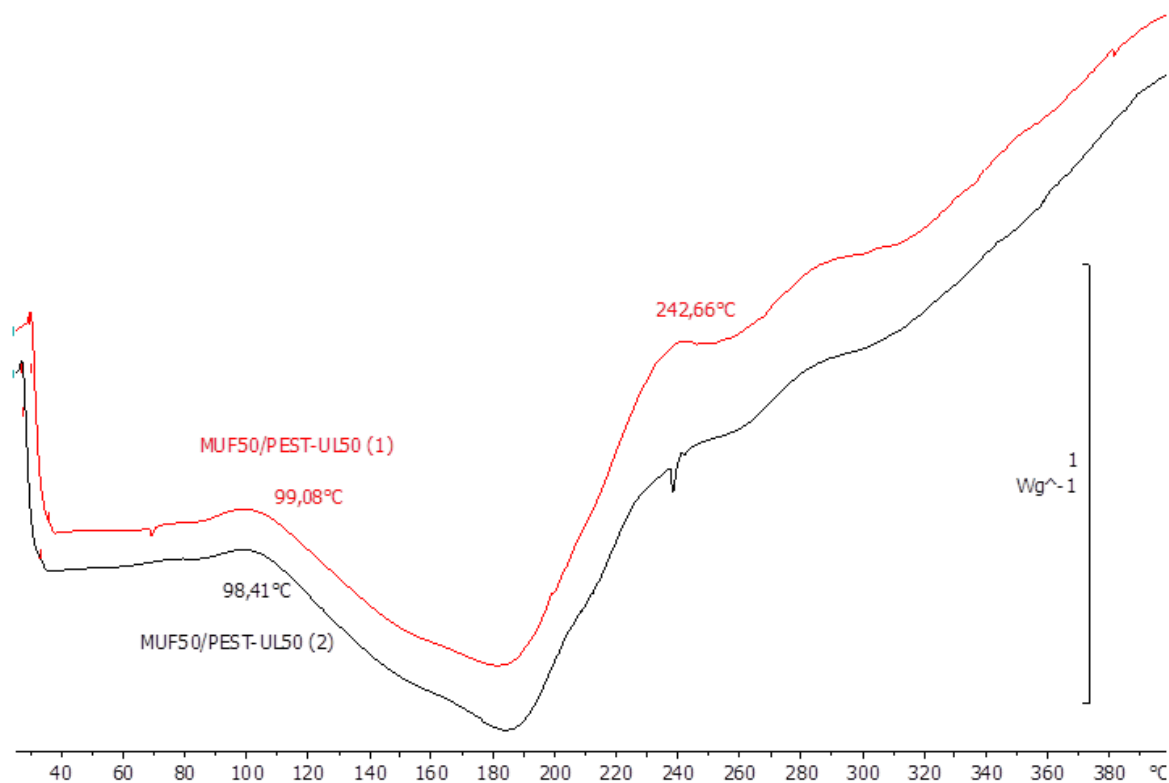


Slika 13: DSC termogram lepilne mešanice iz 60 % MUF in 40 % PEST-UL

Začetni padec krivulje predstavlja izravnavanje temperature med referenčnim lončkom in lončkom z vzorcem. Prvi eksotermni signal se je pojavil na temperaturnem območju med približno 50 in 130 $^{\circ}\text{C}$, z vrhom, ki je bil v prvem primeru dosežen pri 95,75 $^{\circ}\text{C}$ in v drugem primeru pri 97,24 $^{\circ}\text{C}$ in je posledica reakcije utrjevanja MUF lepila ali pa reakcije le tega s katero izmed komponent PEST-UL. Nad temperaturo $\sim 185\text{ }^{\circ}\text{C}$ se prične druga reakcija utrjevanja, ki jo povezujemo z reakcijo utrjevanja PEST-UL. Na tem temperaturnem območju opazimo vrh v prvem primeru pri 294,46 $^{\circ}\text{C}$, v drugem primeru pa pri 291,41 $^{\circ}\text{C}$. Opazili smo še eksotermni signal v obliki t.i. »rame« pri $\sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.1.6 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 50 % MUF / 50 % PEST-UL

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice z 50 % deležem MUF lepila in 50 % PEST-UL lepila je prikazan na sliki 15. Pri preizkusu smo izvedli dve meritvi, ki sta potekali pri tlaku 50 barov, s hitrostjo segrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in temperaturnem območju 25 - 400 $^{\circ}\text{C}$.

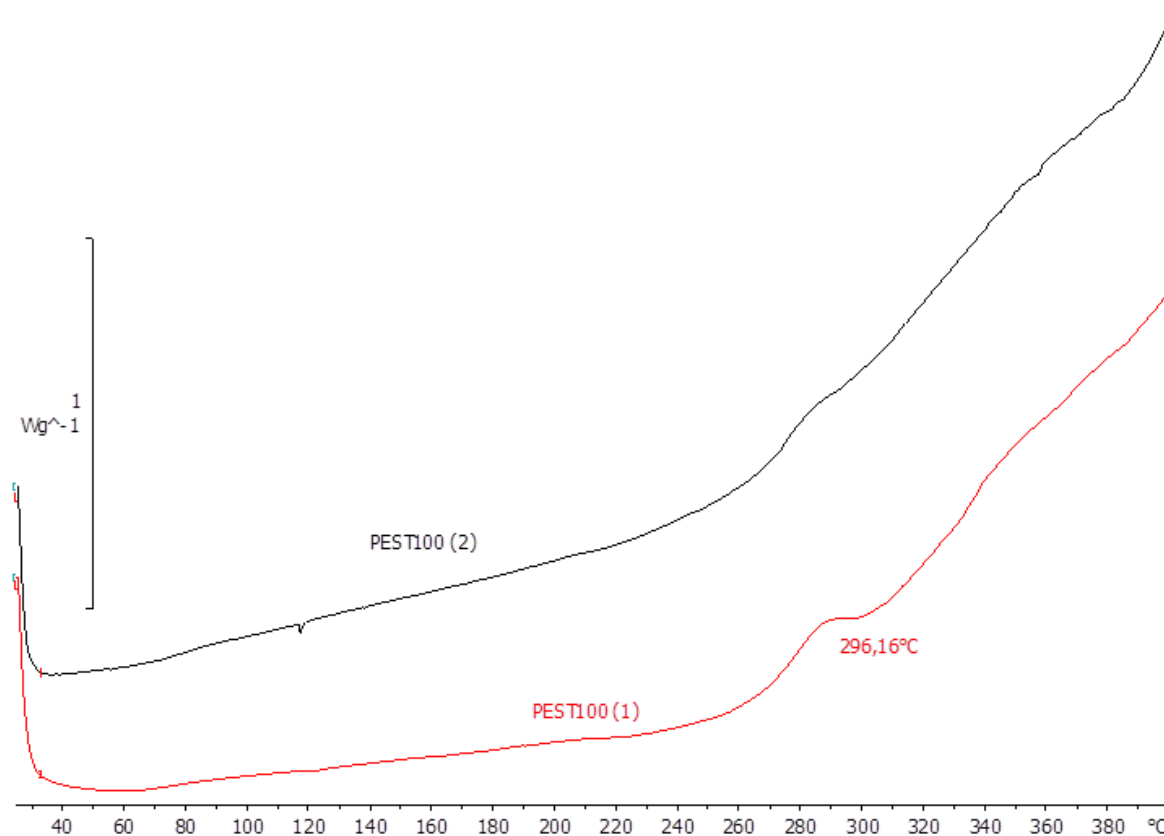


Slika 14: DSC termogram lepilne mešanice iz 50 % MUF in 50 % PEST-UL

Začetni padec krivulje predstavlja izravnavanje temperature med referenčnim lončkom in lončkom z vzorcem. Prvi eksotermni signal se je pojavil na temperaturnem območju med približno 50 in 130 $^{\circ}\text{C}$, z vrhom, ki je bil v prvem primeru dosežen pri 99,08 $^{\circ}\text{C}$ in v drugem primeru pri 98,41 $^{\circ}\text{C}$ in je posledica reakcije utrjevanja MUF lepila ali pa reakcije le tega s katero izmed komponent PEST-UL. Nad temperaturo $\sim 185\text{ }^{\circ}\text{C}$ se prične druga reakcija utrjevanja, ki jo povezujemo z reakcijo utrjevanja PEST-UL. Opazimo dva eksotermna signala bodisi v obliki vrha oz. rame, ki se pojavita pri prib. 240 $^{\circ}\text{C}$ in 295 $^{\circ}\text{C}$.

4.1.7 DSC meritve utrjevanja 100 %deleža PEST-UL

DSC termogram utrjevanja iz 100 % deleža PEST-UL lepila je prikazan na sliki 16. Pri preizkusu smo izvedli dve meritvi, ki sta potekali pri tlaku 50 barov, s hitrostjo segrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in v temperaturnem območju 25 - 400 $^{\circ}\text{C}$.



Slika 15: DSC termogram lepilne mešanice iz 100 % deleža PEST-UL

Pri tem termogramu se eksotermni signal malo bolj prične povečevati pri $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri obeh meritvah se je edini šibek vrh eksotermnega signala pojavil pri okoli 296,16 $^{\circ}\text{C}$ in je potencialno povezan s kemijsko reakcijo v zmesi PEST-UL oziroma z reakcijo samega UL v PEST, ki jo je bilo mogoče opaziti in je bila prisotna tudi pri lepilnih mešanicah s kombinacijo MUF/ PEST-UL.

4.1.8 Primerjava eksotermnih vrhov pri utrjevanju lepilnih mešanic z različnimi utežnimi deleži

Preglednica 4: Primerjava temperatur eksotermnega vrha pri različnih lepilnih mešanicah

Lepilna mešanica MUF/PEST-UL	Temperatura prvega eksotermnega vrha	Temperatura drugega eksotermnega vrha
100/0	90,85 °C	292,79 °C
90/10	92,52 °C	299,01 °C
80/20	94,62 °C	297,54 °C
70/30	95,42 °C	291,99 °C
60/40	96,49 °C	292,93 °C
50/50	98,74 °C	295,00 °C
0/100	°C	296,16 °C

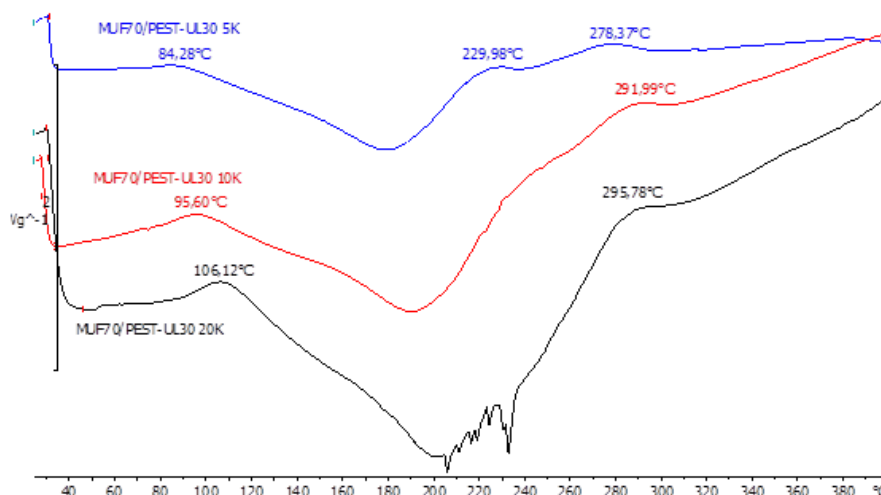
Iz preglednice 4 je razvidno, da z večjim dodatkom PEST-UL MUF lepilu konstantno narašča temperatura prvega eksotermnega vrha. Prvi eksotermni vrh nam predstavlja utrjevanje MUF lepila v mešanici, drugi eksotermni vrh pa predstavlja utrjevanje PEST-UL. Tako imamo pri razmerju MUF/PEST-UL = 90/10 temperaturo prvega eksotermnega vrha 92,52 °C, pri razmerju 70/30 je temperatura prvega vrha 95,42 °C, pri 50/50 pa je temperatura vrha 98,74 °C. Če pa pogledamo podatke za drugi eksotermni vrh pa ugotovimo, da se temperatura glede na posamezne lepilne mešanice variabilno spreminja in se tako giblje od 292 do 299 °C.

4.2 VPLIV HITROSTI SEGREVANJA NA UTRJEVANJE

V drugem delu raziskave smo uporabili izbrano lepilno mešanico MUF/PEST-UL = 70/30, ki smo jo proučevali pri treh hitrostih segrevanja: 5, 10 in 20 °C min⁻¹ ter pri tlaku 50 barov.

4.2.1 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice MUF/PEST-UL = 70/30

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice s 70 % deležem MUF lepila in 30 % deležem PEST-UL je prikazan na sliki 17. Lepilne mešanice smo segrevali s hitrostjo segrevanja 5 (modra), 10 (rdeča) in 20 °C min⁻¹ (črna). Za vsako hitrost segrevanja smo opravili dve meritvi oziroma skupaj 6 meritev. Pri vsaki hitrosti segrevanja smo nato izbrali po eno meritev in dobili tri končne meritve, ki smo jih kasneje uporabili za izračun kinetike utrjevanja. Meritve so potekale pri tlaku 50 barov na temperaturnem območju 25 - 400 °C.



Slika 16: DSC termogram lepilne mešanice iz 70 % MUF / 30 % PEST-UL lepila, pri hitrosti segrevanja 5, 10, in 20 °C min⁻¹.

Iz slike 18 je razvidno, da je lepilna mešanica pri hitrost segrevanja 5 °C min⁻¹ imela najnižjo temperaturo prvega eksotermnega vrha 84,28 °C in drugega eksotermnega vrha 278,37 °C. Nekoliko višja temperatura prvega eksotermnega vrha 95,60 °C in drugega 291,99 °C je bila dosežena pri hitrosti segrevanja 10 °C min⁻¹, najvišja temperatura pa je bila dosežena pri segrevanju 20 °C min⁻¹ in sicer je bil prvi eksotermni vrh dosežen pri 106,12 °C, drugi eksotermni vrha pa pri 304,27 °C. Ugotovili smo, da hitreje kot smo povečevali hitrost segrevanja, višja je bila temperatura prvega in drugega eksotermnega vrha.

4.3 SIMULACIJA UTRJEVANJA LEPILNIH MEŠANIC PRI IZOTERMNIH POGOJIH Z UPORABO METODE »MODEL FREE KINETICS«

Izračunali smo stopnjo utrjenost lepilne mešanice kot funkcijo temperature in časa. Ta nam pove koliko časa potrebuje lepilo pri določeni temperaturi, da utrdi do želene stopnje. Stopnja utrjenosti lepilne mešanice je podana v %. Čas utrjevanja pa je podan v minutah.

4.3.1 Simulacija stopnje utrjenosti lepilne mešanice 70 %MUF/ 30 %PEST-UL

Preglednica 5: Simulacija potrebnega časa utrjevanja lepilne mešanice 70 %MUF/ 30 %PEST-UL pri določeni temperaturi in stopnji utrjenosti.

Čas utrjevanja [min]	Temperatura utrjevanja [°C]						
Stopnja utrjenosti [%]	60	70	80	90	100	120	140
10	15,9	5,7	2,2	0,9	0,4	0,1	0,0
20	19,2	7,3	2,9	1,3	0,6	0,1	0,0
30	22,7	8,9	3,7	1,6	0,7	0,2	0,0
40	26,7	10,6	4,4	1,9	0,9	0,2	0,1
50	31,9	12,7	5,3	2,3	1,1	0,3	0,1
60	38,6	15,3	6,4	2,8	1,3	0,3	0,1
70	47,8	18,8	7,8	3,4	1,5	0,4	0,1
80	60,7	23,8	9,8	4,2	1,9	0,4	0,1
90	84,0	32,6	13,3	5,7	2,6	0,6	0,2
99	136,6	56,5	23,1	9,9	4,5	1,0	0,3

V preglednici 5 so prikazani približni časi utrjevanja lepilne mešanice (70 %MUF/ 30 %PEST-UL) za določeno stopnjo utrjenosti pri izbrani temperaturi utrjevanja. Višje kot so temperature utrjevanja, manj časa potrebujemo za določeno stopnjo utrjenosti lepila. V našem primeru bi pri temperaturi utrjevanja 60 °C potrebovali za 99 % utrjenost lepilne mešanice 136,6 min, če pa bi povečali temperaturo utrjevanja na 90 °C pa bi potrebovali 9,9 min, pri 120 °C pa samo še 1 min časa.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

V diplomski nalogi smo proučevali kinetiko utrjevanja poliestrskega lepila na osnovi utekočinjenega lesa in sicer smo uporabili lepilne mešanice iz melamin-urea-formaldehidnega lepila (MUF), kateremu smo dodajali poliestar na osnovi utekočinjenega lesa (PEST-UL).

Pri utrjevanju lepilnih mešanic z različnimi dinamičnimi temperaturnimi pogoji smo proučili vsako lepilno mešanico posebej (MUF/PEST-UL = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 in 0/100). Utrjevanje lepilnih mešanic smo spremljali z DSC. Vse lepilne mešanice smo segrevali s hitrostjo $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Za vsako lepilno mešanico smo opravili po dve meritvi in pridobili termograme. Če te termograme (glej sliko 10, 11, 12, 13, 14, 15 in 16) primerjamo med seboj, iz njih razberemo, da več kot dodamo PEST-UL k MUF lepilni mešanici, bolj se temperatura prvega eksotermnega vrha povečuje. Tako je pri deležu 90/10 = MUF/PEST-UL temperatura prvega vrha $\sim 92,52\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri deležu 70/30 je temperatura prvega vrha $\sim 95,42\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri deležu 50/50 pa je temperatura prvega vrha pri $\sim 98,74\text{ }^{\circ}\text{C}$. Opazili pa smo tudi eksotermni signal v obliki t.i. »rame«. Tako se je pri lepilni mešanici MUF / PEST-UL = 90/10 pojavil signal v obliki rame pri $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri mešanici 60/40 pri $\sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri mešanici 50/50 pa opazimo dva eksotermna signala bodisi v obliki vrha oz. rame, ki se pojavita pri $\sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $\sim 295\text{ }^{\circ}\text{C}$.

V drugem delu raziskave (glej sliko 17) smo uporabili lepilno mešanico: MUF/PEST-UL = 70/30. Lepilno mešanico smo segrevali s hitrostjo 5, 10 in $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Tako smo izdelali za vsako lepilno mešanico svoj termogram (glej sliko 17) iz katerih razberemo, da lepilna mešanica pri temperaturi segrevanja $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ doseže prvi eksotermni signal pri najnižji temperaturi, to je pri $84,28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prvi eksotermni vrh časovno najhitreje doseže pri temperaturi segrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a nekaj višji temperaturi v našem primeru $106,12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Iz te slike tako razberemo, da hitreje, kot smo povečevali hitrost segrevanja, višja je bila temperatura prvega eksotermnega vrha.

Pri simulaciji stopnje utrjenosti smo izračunali stopnjo utrjenost kot funkcijo temperature in časa. Uporabili smo podatke pri katerih je bila hitrost segrevanja 5, 10 in $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Iz preglednice 5 za lepilno mešanico 70 % MUF/ 30 % PEST-UL je razvidno, da višje kot so temperature segrevanja, manj časa potrebujemo za dokončno stopnjo utrjenosti lepila. V našem primeru pri temperaturi segrevanja $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ potrebujemo za 99 % utrjenost lepilne mešanice 23,1 minute, če pa imamo temperaturo segrevanja $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pa bi za 99 % stopnjo utrjenosti potrebovali 4,5 minuto. Iz tega je razvidno, da če povečamo temperaturo segrevanja samo za $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ se potrebni čas za utrditev lepilne mešanice zmanjša za 18,6 minute, kar pa je več kot 5 krat hitreje. Pri $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ pa bi za stopnjo utrditve 99 % potrebovali samo še 1 minuto.

5.2 SKLEPI

Na podlagi rezultatov raziskave lahko sklepamo, da:

- več kot dodamo PEST-UL k MUF lepilni mešanici višja je temperatura prvega eksotermnega vrha;
- pri hitrosti segrevanja 10 °C min^{-1} se z večanjem razmerja MUF/PEST-UL temperatura prvega eksotermnega vrha konstantno povečuje z razmerjem 90/10 – 50/50 in sicer od temperature 92,52 do 98,74 °C. Temperatura drugega eksotermnega vrha pa se glede na konstantno povečanje deleža variabilno spreminja in sicer od 292 do 299 °C;
- z večanjem hitrosti segrevanja se povečuje tudi temperatura prvega in drugega eksotermnega vrha;
- z večjo hitrostjo kot smo segrevali, višja je bila temperatura prvega in drugega eksotermnega vrha;
- pri lepilni mešanici MUF/PEST-UL = 70/30, bi za 99 % stopnjo utrjenosti pri temperaturi segrevanja 90 °C potrebovali ~ 9,9 minut.

6 POVZETEK

Glavni cilj raziskave je bil proučiti kinetiko utrjevanja poliestrskega lepila, ki je bilo narejeno na osnovi utekočinjenega lesa. Proučevali smo vpliv hitrosti segrevanja in dodatkov na hitrost utrjevanja lepilne mešanice. Predvidevali smo, da naraščajoča temperatura bistveno pospeši utrjevanje poliestrskega lepila na osnovi utekočinjenega lesa. Predpostavljamo, da sestava lepilne mešanice vpliva na hitrost in stopnjo utrjenosti.

V raziskavi smo uporabili lepilne mešanice iz melamin-urea-formaldehidnega (MUF) lepila, ki smo mu dodajali poliester na osnovi utekočinjenega lesa (PEST-UL), pri čemer smo spreminjali njuna deleža v mešanici: MUF/PEST-UL = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 in 0/100. Lepilna mešanica je poleg tega vsebovala katalizator AF3,3 (amonformiat) in rženo moko kot polnilo. Utrjevanje lepilnih mešanic smo spremljali z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Vse lepilne mešanice smo segrevali s hitrostjo $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Nato smo za izbrane mešanice proučili še kinetiko utrjevanja z DSC in za to uporabili še dve dodatni hitrosti segrevanja: $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Nato pa smo izračunali še stopnjo utrjenosti kot funkcijo temperature in časa z uporabo programske opreme »Model-free kinetics« (MFK).

Meritve preizkušnja lepila smo opravili z DSC napravo HP DSC1, proizvajalca Mettler Toledo. Vsak pripravljen preparat v lončku smo s pomočjo pincete v DSC napravo vstavili na prazno polje zraven referenčnega lončka – preluknjan lonček brez vsebine. Odprtino smo nato zatesnili s pokrovčkom, čezenj pa položili vatiran tampon. Nato smo na pokončne vijake postavili končni pokrov in ga privili s štirimi maticami. Sprotno analizo meritev smo spremljali preko programa STARe. Meritve smo izvajali pri tlaku 50 barov.

Pri utrjevanju lepilnih mešanic z različnimi dinamičnimi temperaturnimi pogoji, smo proučili vsako lepilno mešanico posebej (MUF/PEST-UL = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 in 0/100). Utrjevanje lepilnih mešanic smo spremljali z DSC. Vse lepilne mešanice smo segrevali s hitrostjo $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Za vsako lepilno mešanico smo opravili po dve meritvi in pridobili termograme. Te termograme (glej slike 10, 11, 12, 13, 14, 15 in 16) smo primerjali med seboj in ugotovili, da več kot dodamo PEST-UL k MUF lepilni mešanici, bolj se temperatura prvega eksotermnega vrha povečuje. Tako je pri deležu 90/10 = MUF/PEST-UL temperatura prvega vrha $\sim 92,52\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri deležu 70/30 je temperatura prvega vrha $\sim 95,42\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri deležu 50/50 pa je temperatura prvega vrha pri $\sim 98,74\text{ }^{\circ}\text{C}$. Opazili pa smo tudi eksotermni signal v obliki t.i. »rame«. Tako se je pri lepilni mešanici MUF / PEST-UL = 90/10 pojavil signal v obliki rame pri $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri mešanici 60/40 pri $\sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri mešanici 50/50 pa opazimo dva eksotermna signala bodisi v obliki vrha oz. rame, ki se pojavita pri $\sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $\sim 295\text{ }^{\circ}\text{C}$.

V drugem delu raziskave (glej sliko 17) smo uporabili lepilno mešanico: MUF/PEST-UL = 70/30. Lepilno mešanico smo segrevali s hitrostjo $5, 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Tako smo izdelali za vsako hitrost segrevanja svoj termogram, kateri pa so vsi skupaj prikazani na enem grafu (glej sliko 17) iz katerega razberemo, da lepilna mešanica pri temperaturi segrevanja $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ doseže prvi eksotermni signal pri najnižji temperaturi, to je pri $84,28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prvi eksotermni vrh časovno najhitreje doseže pri temperaturi segrevanja $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a nekaj

višji temperaturi v našem primeru 106,12 °C. Iz te slike tako razberemo, da hitreje, kot smo povečevali hitrost segrevanja, višja je bila temperatura prvega eksotermnega vrha.

Pri simulaciji stopnje utrjenosti smo izračunali stopnjo utrjenost kot funkcijo temperature in časa. Uporabili smo podatke iz drugega dela, kjer smo proučevali lepilno mešanico MUF/PEST-UL = 70/30, pri hitrostih segrevanja 5, 10 in 20 °C min⁻¹. Končni rezultat, simulacija potrebnega časa utrjevanja lepilne mešanice 70 %MUF/ 30 %PEST-UL pri določeni temperaturi in stopnji utrjenosti je prikazan v preglednici 5, kjer so prikazani približni časi utrjevanja lepilne mešanice.

Iz pridobljenih rezultatov je razvidno, da višje kot so temperature segrevanja, manj časa potrebujemo za dokončno stopnjo utrjenosti lepila. V našem primeru pri temperaturi segrevanja 80 °C potrebujemo za 99 % utrjenost lepilne mešanice 23,1 minute, če pa imamo temperaturo segrevanja 100 °C pa bi za 99 % stopnjo utrjenosti potrebovali 4,5 minuto. Iz tega je razvidno, da če povečamo temperaturo segrevanja samo za 20 °C se potrebni čas za utrditev lepilne mešanice zmanjša za 18,6 minute, kar pa je več kot 5 krat hitreje. Pri 120 °C pa bi za stopnjo utrditve 99 % potrebovali samo še 1 minuto.

7 VIRI

- Ballerini A., A. 1994. Cure of aqueous phenol-formaldehyde resin at elevated water vapor pressures. Dissertation. Blacksburg, Virginia Polytechnic Institute and State University: 98 str.
- Bučar B. in sod. 2011. "Vpliv stopnje kondenzacije MUF smol na lastnosti lepilnih spojev." Zbornik gozdarstva in lesarstva številka 66 (2001) str. 139-155.
<<http://www.dlib.si/?URN=URN:NBN:SI:DOC-ZEVH0IWA>>
- Cesar B. 2007. Lepila na osnovi utekočinjenega lesa za lepljen les. Diplomski naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 42- 44
- Fu S., Ma L., Li W., Cheng S. 2006. Liquefaction of bamboo, preparation of liquefied Bamboo adhesives and properties of the adhesives. Front. For. China, 2: 219-224
- Čermak M. 2001. Lepila in materiali za površinsko obdelavo in zaščito lesa. Učbenik str.12
<http://www.cpi.si/files/cpi/userfiles/Ucbeniki/LepilainMaterialiZaPovrsinskoObdelavo.pdf>
- Jež B. 2011. Izdelava opazne plošče z lepilom na osnovi utekočinjenega lesa., Dipl. projekt Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Jošt M. 2009. Vpliv temperature stiskanja na kinetiko utrjevanja in dinamiko graditve trdnosti fenol-formadehidnega spoja.,Dokt. disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Kishi H. Fujita A., Miyazaki H., Matsuda S., Marukami A. 2006. Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. Journal of applied polymer science,102,3:20285-2292
- Kobayashi M., Tukamoto K.,Tomita B. 2000. Application of liquefied wood to a new resin system – synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. Holzforshung, 54, 1: 93 - 97
- Kranjec G. 2010. Strižna trdnost in trajnost spojev lepljenih z lepilom iz utekočinjenega lesa. Diplomski projekt. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 52
- Kunaver M. 2009. Les. Enajsta šola , RTV
http://www.rtvsllo.si/odprtikop/enajsta_sola/les/ (19.10.2009)
- Kunaver M., Jasiukaityte E., Čuk N., T. Guthrie J. 2009. Lique faction of Wood, Synthesis and Characterization of liquefied Wood Polyester Derivates. Journal of Applied Polymer Science, 115, 1265-1271

- Leban I. 2008. Lepila in lepljenje. Srednja lesarska šola Škofja Loka
www.cpi.si/files/cpi/userfiles/Lesarstvo_tapetnistvo/LEPILA_IN_LEPLJENJE.pdf
- Pizzi A. 1983. Aminoresin Wood Adhesives. V: Wood Adhesives Chemistry and Technology. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, s. 59 - 104.
- Pizzi A., Mittal K. L. (2003) Hand book of adhesive technology. M. Dekker, New York and Basel, 1024
- Resnik J. 1989. Lepila in lepljenje lesa. Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo, Ljubljana: 103 str
- Šernek M. 2007. Furnir in lepljen les. Študijsko gradivo. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Šernek M., Kutnar A. 2009. Aminoplastična lepila. Les, 61, 2: 47-53
- Šilc J. 2011. Vpliv sestave lepilne mešanice na osnovi utekočinjenega lesa na kakovost lepljenja termično modificiranega lesa. Diplomsko delo Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Ugovšek A., Šernek M. 2009. Naravni materiali za izdelavo sodobnih lepil za les: Tanin, lignin in utekočinjen les. Les, 61, 11/12: 451-458
- Ugovšek A., Šernek M. (2011). Kinetika in mehanizmi utekočinjanja lesa. Les: revija za lesno gospodarstvo, letnik 63, številka 11/12, str. 405-411
- Ugovšek A., Šernek M. Proučevanje vpliva količine katalizatorja na utrjevanje UF in MUF lepila z diferenčno dinamično kalorimetrijo. Les (Ljublj.), 2012, let. 64, št. 1-2, str. 6-11
- Tišler V. 2002. Utekočinjen les in njegova uporaba. Les, 54, 9: 281 – 284

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorju izr. prof. dr. Milanu Šerneku za strokovno pomoč pri nastajanju in oblikovanju diplomskega projekta. Zahvalil bi se tudi somentorju izr. prof. Matjažu Kunaverju in recenzentki doc. dr. Idi Poljanšek za strokovno mnenje o tem delu.

Velika zahvala Alešu Ugovšku za pomoč in strokovno podporo pri izvedbi raziskave.

Hvala moji družini, ki me je ves čas nastajanja diplomskega dela spodbujala.

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Marko PERTNAČ

**KINETIKA UTRJEVANJA POLIESTRSKEGA
LEPILA NA OSNOVI UTEKOČINJENEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2013