

Spremljanje utrjevanja lepila z dielektrično analizo

Dielectric monitoring of adhesive cure

avtor **Milan ŠERNEK**, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina c. VIII/34, SI-1001 Ljubljana, milan.sernek@bf.uni-lj.si

izvleček/Abstract

Namen spremljanja utrjevanja lepila je ugotoviti optimalen čas lepljenja. Utrjevanje lepila je mogoče proučevati z različnimi analitskimi metodami (DSC, DMA, DTA), vendar le v laboratorijskih pogojih, težje pa v realnih pogojih pri visoki temperaturi in tlaku med lepljenjem v stiskalnici. Razvitih je nekaj metod za spremljanje utrjevanja lepila v industrijski proizvodnji; najbolj obetajoča je dielektrična analiza, ki je predstavljena v prispevku. Pojasnjen je način merjenja in model za kinetiko utrjevanja lepila. Prikazani so rezultati dielektrične analize pri lepljenju z urea-formaldehidnim lepilom.

Adhesive cure monitoring is carried out for optimizing press schedule. Several analytical techniques are available for monitoring the cure of an adhesive (DSC, DMA, DTA), but not many could be successfully applied in industrial environment. A few methods have been developed for in-process purpose and most promising is dielectric analysis, which allows continuous in situ measurements. This article presents principles of dielectric analysis and describes a model for adhesive cure kinetics. The results of monitoring the cure of urea-formaldehyde adhesive are shown.

Ključne besede: UF lepilo, utrjevanje lepila, dielektrične lastnosti, stopnja utrjenosti

Key words: UF adhesive, adhesive cure, dielectric properties, degree of cure

Uvod

Hitrost utrjevanja lepila in zahtevana stopnja utrjenosti sta relevantna dejavnika pri določanju časa stiskanja oziroma lepljenja v proizvodnji lesnih kompozitov /5/. Lepilo namreč mora v vroči stiskalnici utrditi do take stopnje, da učinkovito kljubuje vsem nastalim napetostim, ki bi lahko povzročile razslojitev lepljenca ob sprostitvi tlaka po odprtju stiskalnice. Prav tako mora lepilo doseči določeno stopnjo utrjenosti in zamreženja za zadostno trdnost in trpežnost lepilnega spoja v uporabi /8/.

Utrjevanje polikondenzacijskih lepil na vodni osnovi, ki se najpogosteje uporabljajo pri vročem lepljenju lesa, je kombinacija kemijskega in fizikalnega procesa, ki sta odvisna od relevantnih lastnosti lepila in lesa, kakor tudi od pogojev okolja, v katerem poteka lepljenje /8/. Hitrost utrjevanja lepila je odvisna od temperature stiskanja, saj je kinetika kemijske reakcije odvisna predvsem od višine temperature /9/. Problem pri definiranju optimalne temperature stiskanja v vroči stiskalnici je večplasten, saj je potrebno rešitev iskati med več nasprotujočimi si kriteriji: čim boljšimi mehanskimi lastnostmi lepilnega spoja, čim krajšim časom utrjevanja, čim racionalnejšo po-

rabo toplotne energije in čim manjšimi poškodbami lesa.

Nekatera lepila lahko utrdijo pri sobni temperaturi brez dovajanja dodatne toplote, vendar tak proces običajno traja več ur ali dni, odvisno od dodanega katalizatorja. Pri nižjih temperaturah je zamreženje slabše kot pri višjih temperaturah, makromolekule lepila so krajše, trdnost in trpežnost spoja pa nižja. Utrjevanje polikondenzacijskih lepil pri temperaturi nad 100 °C je hitro, čas utrjevanja pa se bistveno skrajša. Trdnostne lastnosti tako utrjenega lepila so visoke, vendar je poraba toplote bistveno večja. Če je lepljenec predolgo izpostavljen visoki temperaturi, se lahko pojavijo tudi kemične spremembe v lepilnem spoju in lesu, ki se izražajo v degradaciji lepilnega spoja in zniževanju mehanskih lastnosti lepila (značilno za urea-formaldehidno lepilo) in lesa. Pereč stroškovni problem pri vročem lepljenju lesa je tudi časovno slabo kontroliran proces utrjevanja, posledica katerega je bodisi prekratek čas utrjevanja in odpiranje lepljenih spojev ali predolg čas utrjevanja, ki pomeni zmanjšanje proizvodnih kapacitet in prekomerno porabo toplotne energije.

V lesni industriji pogosto ugotavljajo čas stiskanja na osnovi izkušenj ali z empiričnimi enačbami, ki vključujejo čas za prehod toplote do najglobljšega lepilnega spoja, čas želiranja lepila in dodaten čas, ki je potreben za zadostno utrjenost lepilnega spoja. Tako določen čas je lahko optimalen, predolg ali prekratek. Optimalno kapaciteto vroče stiskalnice in zahtevano trdnost lepilnega spoja lahko zato dosežemo le, če kontinuirano spremljamo potek utrjevanja lepila v odvisnosti od parametrov lepljenja. Z različnimi računalniškimi simulacijskimi modeli, ki so bili razviti v zadnjem desetletju, lahko za različne robne pogoje predvidimo temperaturo, parni tlak, vlažnost, gostoto in stopnjo

utrjenosti lepila v odvisnosti od časa in mesta merjenja v lepljencu /12/, vendar zanesljive rezultate simulacije dosežemo le, če razpolagamo z dovolj natančnimi podatki o kinetiki utrjevanja določenega lepila, ki jih dobimo s spremljanjem utrjevanja.

Metode za spremljanje utrjevanja lepila

Obstajajo številne analitske metode za spremljanje utrjevanja lepila, kot so diferencialna dinamična kalorimetrija (differential scanning calorimetry - DSC), dinamična mehanska analiza (dynamic mechanical analysis - DMA), dinamična termična analiza (dynamic thermal analysis - DTA), dinamična mehanska termična analiza (dynamic mechanical thermal analysis - DMTA) in nuklearna magnetna resonanca (nuclear magnetic resonance - NMR), vendar so večinoma namenjene za analizo čistega lepila brez lesa (razen DMA) in potekajo pri kontroliranih laboratorijskih pogojih /1, 2, 3/. Zato te metode niso neposredno uporabne za spremljanje utrjevanja lepila med procesom lepljenja v industrijski stiskalnici. Obstaja pa nekaj metod, ki so primerne za kontinuirano *in situ* merjenje: infrardeča spektroskopija z uporabo optičnega vlakna (IR spectroscopy using optical fiber), akustična spektroskopija (acoustics spectroscopy) in dielektrična spektroskopija oz. analiza (dielectric spectroscopy) /2/. Najbolj pogosto uporabljena in obetajoča metoda za kontinuirano spremljanje utrjevanja v lepilnem spoju je dielektrična analiza (dielectric analysis - DEA) /2, 4/. Meritve namreč potekajo s tankim in trpežnim senzorjem, ki je neposredno vstavljen v lepilni spoj med lepljenjem v vroči stiskalnici.

Princip merjenja z DEA

Spremljanje utrjevanja z dielektrično analizo temelji na merjenju sprememb

dielektričnih lastnosti polimernega materiala - lepila. Takšna analiza razkriva podrobnosti o pojavih, kot so inter- in intramolekulske interakcije, relaksacijski čas, temperatura steklastega prehoda, prevodnost, ionska viskoznost ipd. /7/. 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 /4/. Lepilu se namreč med procesom lepljenja spreminjajo njegove kemične in fizikalne lastnosti, s tem pa tudi dielektrične lastnosti. Na začetku lepljenja je lepilo tekoče in ima visoko dielektrično vrednost. Ko lepilo utrjuje, se število dipolov manjša zaradi nastajanja makromolekul in difuzije vode iz lepila v les. Manj kot je dipolov v lepilu, nižja je njegova dielektrična vrednost, zato se med utrjevanjem lepila dielektrična vrednost zmanjšuje in je na koncu lepljenja, ko ni več značilnih kemičnih in fizikalnih sprememb, konstantna /11/.

Dielektrične lastnosti merimo z impedančnim analizatorjem pri različnih frekvencah elektromagnetnega polja na področju od Hz do MHz /10/. V izmeničnem električnem polju material izkazuje svoje dielektrične lastnosti: dielektrično vrednost (ϵ') in tangens izgubnega kota ($\tan\delta$). 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 /6/:

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0} = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot S}, \quad (1)$$

kjer je ϵ_0 influenčna konstanta, d razdalja med elektrodama in S površina. Tangens izgubnega kota je mera za del energije, ki se absorbira v dielektriku in se spremeni v toploto. Definiran je kot razmerje med uporovnim (I_R) in kapacitivnim (I_C) tokom:

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

Zmnožek dielektrične vrednosti in tangensa izgubnega kota imenujemo dielektrični faktor izgub (ϵ''):

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan \delta. \quad (3)$$

Praktično vse dielektrične meritve temeljijo na merjenju napetosti in toka med parom elektrod, s čimer je mogoče ugotoviti prevodnost in kapacitivnost med elektrodama. Elektrode so lahko več vrst - za spremljanje utrjevanja lepil se uporabljajo tanki in ravni senzori, ki jih lahko vstavimo v lepilni spoj med dve površini, ki ju bomo lepili /10/. Pogosto se za proučevanje utrjevanja lepil uporabljata dve vrsti senzorjev: "high conductivity" in "IDEX" senzor /4/.

Proučevanje kinetike utrjevanja lepila

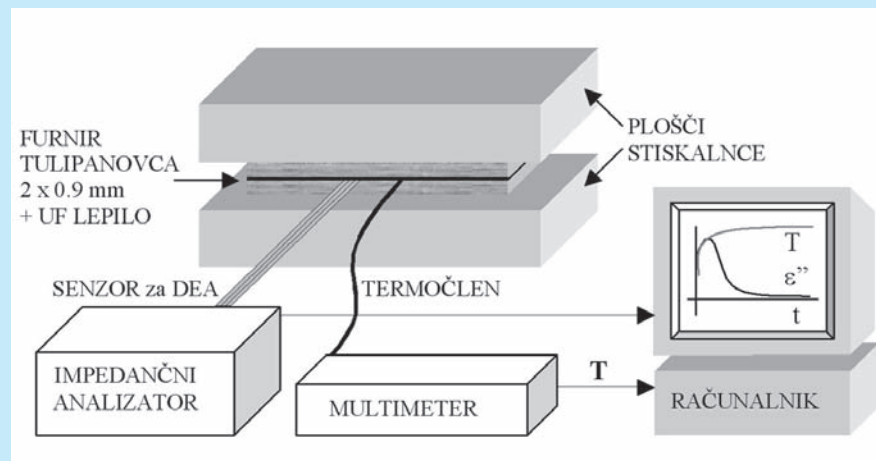
Modeliranje procesa utrjevanja lepila zahteva poznavanje kinetike kemijske reakcije in fizikalnih sprememb lepila oziroma sistema lepilo - les. Splošni model za hitrost utrjevanja lepila ima obliko /3/:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha), \quad (4)$$

kjer je α stopnja utrjenosti, t je čas, k je reakcijska konstanta in $f(\alpha)$ je določena funkcija utrjevanja lepila. Odvisnost reakcijske konstante od temperature najbolje opiše Arrheniusova zveza /1/:

$$k = A \cdot e^{-E/RT}, \quad (5)$$

kjer je A konstanta oziroma Arrheniusov frekvenčni faktor, E je aktiva-



□ Slika 1. Naprave in oprema za spremljanje utrjevanja lepila z DEA v vroči stiskalnici

cijska energija, R je plinska konstanta in T je absolutna temperatura. Funkcija utrjevanja ima različne oblike glede na vrsto lepila. Utrjevanje urea-formaldehidnih in fenol-formaldehidnih lepil je najbolje opisano s funkcijo n-tega reda /5/:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n. \quad (6)$$

Stopnjo utrjenosti ali indeks utrjevanja lepila izračunamo z enačbo:

$$\alpha = \frac{\epsilon_i'' - \epsilon_t''}{\epsilon_i'' - \epsilon_f''}, \quad (7)$$

kjer je ϵ_i'' začetni ali maksimalen dielektrični faktor izgub, ϵ_t'' končni dielektrični faktor izgub in ϵ_f'' dielektrični faktor izgub ob času t /5/.

Eksperimentalni del

Material in metoda

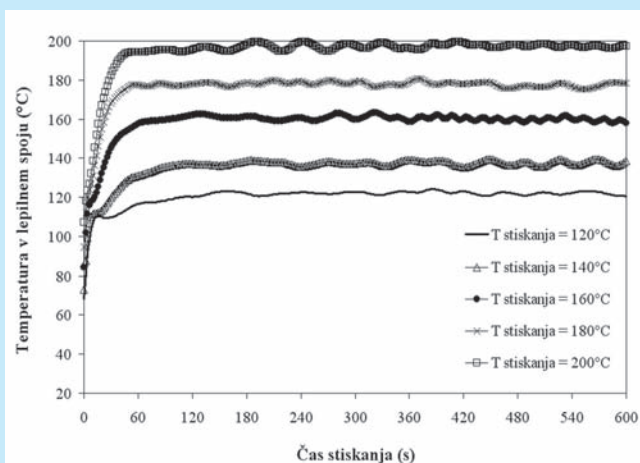
V nadaljevanju je prikazan primer uporabe DEA pri proučevanju utrjevanja urea-formaldehidnega lepila (UF), Chembond (YTT-149-03, proizvajalca Dynea U.S.A. inc., ki ga uporabljajo za lepljenje srednjegostih vlaknenih plošč (MDF). UF smola je imela 67 % suhe snovi, pH vrednost 8 in gostoto 1,28 g/cm³. Lepilna mešanica je bila sestav-

ljena iz 99 delov UF smole in 1 dela katalizatorja NH₄Cl.

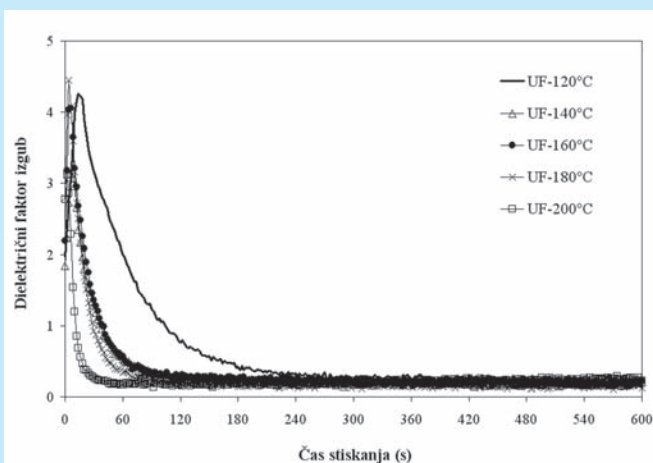
Po nanosu 200 g/m² UF lepilne mešanice na spodnji list furnirja iz tulipanovca (*Liriodendron tulipifera*) z vlažnostjo 8 %, sta bila v lepilni spoj vstavljena senzor za DEA in termočlen za merjenje porasta temperature. Nanju je bil položen zgornji list furnirja, nakar je bil lepljenec vstavljen v klasično laboratorijsko vročo stiskalnico. Lepljenje je potekalo pri 5 različnih temperaturah stiskanja, in sicer pri 120, 140, 160, 180 in 200 °C. Temperature stiskanja so bile višje od običajnih temperatur za UF lepila, ker je bilo proučevano UF lepilo namenjeno za proizvodnjo MDF plošč. Tlak stiskanja je bil 0,8 N/mm². Dielektrične lastnosti v lepilnem spoju so bile merjene z impedančnim analizatorjem HP 4191A pri frekvenci 10 MHz in zabeležene z računalnikom vsaki dve sekundi za obdobje 10 minut (slika 1).

Rezultati in razprava

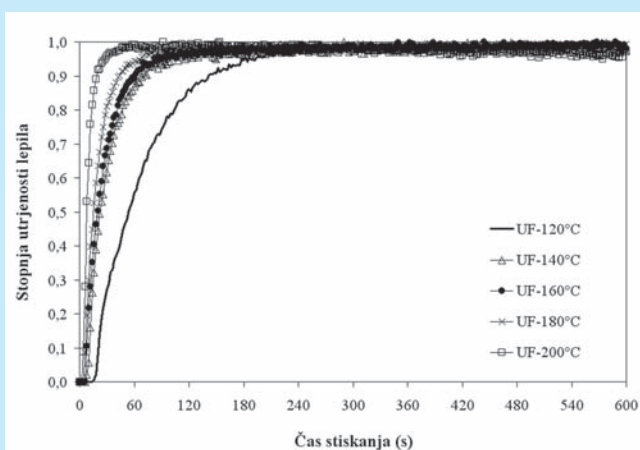
Utrjevanje UF lepila ni potekalo pri izotermnih pogojih, kar bi bilo idealno z vidika uporabljenega kinetičnega modela utrjevanja, ampak je temperatura v lepilnem spoju najprej proporcionalno naraščala s časom stiskanja



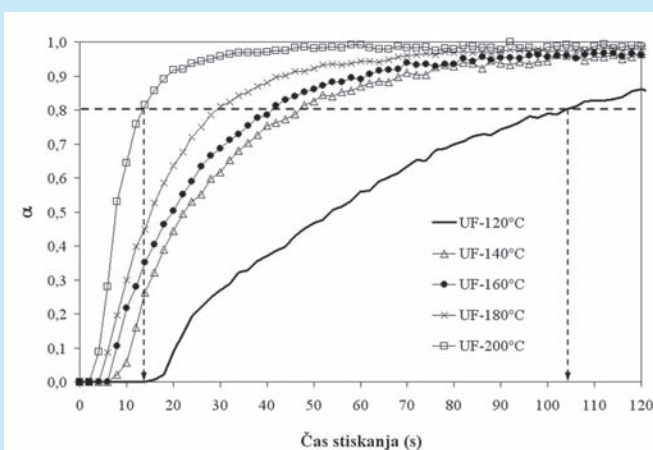
□ Slika 2. Porast temperature v UF lepilnem spoju v odvisnosti od časa stiskanja



□ Slika 3. Vpliv časa in temperature stiskanja na dielektrične lastnosti UF lepilnega spoja



□ Slika 4. Vpliv časa in temperature stiskanja na stopnjo utrjenosti UF lepilnega spoja



□ Slika 5. Čas stiskanja za 80 % utrjenost UF lepilnega spoja glede na temperaturo stiskanja

(slika 2). Nato se je temperatura za krajši čas ustalila pri 100 - 110 °C zaradi porabe energije za izparevanje vode. Po tej fazi je temperatura postopoma naraščala do nivoja temperature stiskanja in se tam ustalila.

Vpliv temperature in časa stiskanja na dielektrične lastnosti UF lepilnega spoja je prikazan na sliki 3. Na začetku stiskanja je dielektrični faktor izgub (ϵ'') naraščal zaradi naraščanja temperature in zniževanja viskoznosti lepila, kar si razlagamo z večjo mobilnostjo dipolov. Nato je ϵ'' hitro dosegel vrh in začel padati, ker se je začela intenzivna kemijska reakcija - polikondenzacija UF lepila. Ko je potekel večji

del polikondenzacije, v lepilnem spoju ni bilo več značilnih kemijsko-fizikalnih sprememb, zato se je vrednost ϵ'' ustalila in postala konstantna. Pri višji temperaturi stiskanja (200 °C) je bilo spreminjanje vrednosti ϵ'' veliko bolj izrazito kot pri nižji temperaturi (120 °C). Prav tako je pri višji temperaturi stiskanja UF lepilo prej prešlo v fazo, v kateri ni bilo več opaziti sprememb dielektričnih lastnosti.

Na osnovi sprememb dielektričnih lastnosti v lepilnem spoju je bila izračunana stopnja utrjenosti UF lepila (α) po enačbi 7. Rezultati so grafično prikazani na sliki 4. Na začetku stiska-

nja je bila α enaka 0, kar predstavlja tekoče, neutrujeno lepilo. Ko se je lepilni spoj dovolj segrel, da je lahko stekla polikondenzacija UF lepila, je začela α strmo naraščati. V tem času je UF lepilo želiralo in postopoma utrjevalo. Vrednost α se je glede na temperaturo stiskanja različno hitro približala vrednosti 1, ki predstavlja popolnoma utrjeno lepilo.

Podrobna časovna odvisnost stopnje utrjenosti UF lepila (prvi dve minuti stiskanja) je prikazana na sliki 5. Z grafa je razvidno, da je bila stopnja utrjenosti UF lepila izrazito odvisna od temperature stiskanja - višja ko je

bila temperatura, hitreje je UF lepilo utrdilo do določene stopnje. Z vzporednim poskusom o trdnosti lepilnega spoja je bilo ugotovljeno, da je pri $\alpha = 0,8$ UF lepilo dovolj utrdilo, da je bilo moč odpreti stiskalnico brez nevarnosti, da bi lepilni spoj popustil. Praktično to pomeni, da je za lepljenje dveh 0,9 mm debelih furnirjev pri temperaturi 120 °C znašal potreben čas stiskanja 104 s in le 13 s pri temperaturi stiskanja 200 °C. Vpliv temperature stiskanja T_s (°C) na čas stiskanja t_s (s) najboljše opiše eksponentna funkcija ($r^2 = 0,94$), ki ima za $\alpha = 0,8$ obliko:

$$t_s = 1469,3 \times e^{-0,0229T_s} \quad (8)$$

Sklep

Spremljanje utrjevanja UF lepila z dielektrično analizo je učinkovito in uporabno v realnih tehnoloških procesih lepljenja lesa v vroči stiskalnici. S to metodo je mogoče posredno ugotoviti stopnjo utrjenosti lepila v odvisnosti od temperature in časa stiskanja. V nadaljevanju bo mogoče te rezultate uporabiti za matematično modeliranje procesa utrjevanja lepila in razne simulacije vročega lepljenja lesnih kompozitov (<http://kansa.cs.vt.edu/~wbcsim/>). To je skupen raziskovalni cilj ene slovenske in dveh ameriških institucij: Univerze v Ljubljani (Oddelek za lesarstvo), Univerze v Washingtonu (Wood Materials and Engineering Laboratory) in v Virginiji (Wood-Based Composite Center).

Zahvala

Predstavljena metoda in rezultati so del bilateralnega projekta BI-US/03-04/25, ki ga je finančno podprlo Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport Republike Slovenije. Hvala univ. dipl. inž. les. Marici Mikuljan za sodelovanje pri izvedbi dela raziskave. □

literatura

1. **Ballerini, A.A. 1994.** Cure of aqueous PF resin at elevated water vapor pressures. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, 11-23.
2. **Frazier, C.E. 2003.** Monitoring resin cure in the mat for hot-compression modeling. V: Proceedings of Fundamentals of Composites Processing Workshop. USDA, For. Prod. Lab., Madison, WI, 26-28.
3. **Harper, D.P., Wolcott M.P., Rials T.G. 2001.** Evaluation of cure kinetics of wood/pMDI bondline. International J. of Adhesion&Adhesives, 21, 137-144.
4. <http://www.ngb.netzsch.com/>
5. **Kamke, F.A., Sernek, M., Scott, B., Frazier, C.E. 2004.** Modeling cure of phenol-formaldehyde adhesive. V: Proceedings of the Eight Panel Products Symposium. Bangor BioComposites Centre, UK, 3/23-34.
6. **Keller, F.J., Gettys, W.E., Skove, M.J. 1993.** PHYSICS Classical and Modern, McGraw-Hill, 586-592.
7. **Levita, G., Livi, A., Rolla, P.A., Culicchi, C. 1996.** Dielectric monitoring of epoxy cure. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 34, 2731-2737.
8. **Marra, A.A. 1992.** Technology of Wood Bonding: Principles in Practice. Van Nostrand Reinhold. New York, 61-103.
9. **Pizzi, A. 1983.** Wood Adhesives: Chemistry and Technology. Marcel Dekker, New York, 59-102.
10. **Runt, J.P., Fitzgerald, J.J. (editors) 1997.** Dielectric Spectroscopy of polymeric materials: fundamentals and applications, Library of Congress, USA, 303-328.
11. **Sernek, M., Kamke, F.A., Motnik Sernek, I. 2000.** Influence of temperature and time on the curing of UF adhesives. Forest Product Soc., Lake Tahoe, 106-107.
12. **Zombori, B.G., Kamke, F.A., Watson, L.T. 2003.** Simulation of internal conditions during the hot-pressing process. Wood and Fiber Science, 35(1), 2-23.

Weinigov Powermat 1000 postavlja nove standarde na področju skobljanja



Majhne unikatne serije in kratki dobavni roki so del vsakdanjika v skoraj vseh lesnih podjetjih. Weinig odgovarja na potrebe kupcev s ponudbo cenovno ugodne in fleksibilne tehnolo-

gije skobljanja. Rešitev v srednjem razredu skobeljnikov je Powermat 1000. Powermat 1000 je opremljen z novo revolucionarno Weinigovo tehnologijo skobljanja in postavlja nov standard na področju skobljanja. Najbolj izstopajoča novost je patentiran PowerLock sistem vpenjanja orodja. Vreteno in nosilec orodja tvorita celoto brez toleranc. Ta design omogoča hitrosti do 12.000 vrt/min in hkrati odlično površinsko obdelavo. Frekvenčno kontroliran pomik se giblje v mejah od 6 do 36 m/min. Zahvaljujoč PowerCom nadzornemu sistemu je skobeljnik pripravljen za delo v najkrajšem času. EasySet pokrov se prilagaja premeru orodja in skrbi za visoko kvaliteto obdelane površine obdelovanca. Različne opcije programske opreme omogočajo prilagajanje skoraj vsem potrebam na področju zbiranja podatkov in vodenja. Z ekranom na dotik je upravljanje Powermata 1000 skoraj brez možnosti napak. Opcija izbire med 5 ali 11 nosilci orodja omogoča prilagajanje stroja vsakršni uporabi. Posebno atraktivna možnost je, da se uporabnik sam odloči, v kakšni meri bo prešel na novo PowerLock tehnologijo, saj Powermat 1000 omogoča uporabo tako klasičnih kot orodij Powerlock. Kromirane plošče so znak za svetovno znano Weinigovo kvaliteto. Z različnimi variantami je stroj prilagodljiv skoraj vsakršnim potrebam.