

GDK: 824:812.141(045)

Prispelo / Received: 15. 03. 2005

Sprejeto / Accepted: 08. 04. 2005

Izvirni znanstveni članek

Original scientific paper

VPLIV LEPIILNEGA SPOJA NA PREČNO DIFUZIJO VODE V LEPLJENEM LESU

Bogdan ŠEGA¹, Jože RESNIK² in Bojan BUČAR³

Izvleček:

Lepilni spoj v sistemu les-lepilo-les pomeni dodaten upor, ki ovira prehod vode. Povečan upor zlepljenih preskušancev je posledica lepila v spoju in tudi sprememb v lastnostih lesa, zlasti povečane gostote ter lokalno manjše higroskopičnosti, ki sta posledici izpostavitve lesa pogojem lepljenja. Primerjali smo kinetike navlaževanja masivnih bukovih preskušancev in zlepljenih preskušancev (uporabili smo tekoča PVAc, UF, MUF, FRF in epoksidna lepila ter FF lepilni film) ter vzporednih preskušancev, ki so bili brez lepilnih spojev, so pa bili izpostavljeni pogojem lepljenja. Difuzijske koeficiente smo določili z uporabo nestacionarne metode. Ugotovili smo, da tanki lepilni spoji, izdelani s tekočimi lepili, niso bariera, ki bi učinkovito zadržala prodiranje vezane vode v lepljenec. Večji upor ustvarjajo le spoji s FF lepilnim filmom. Med difuzijskimi koeficienti, izračunanimi iz analitičnih rešitev in rešitve enačbe prvega reda, obstajajo statistično značilne razlike. Prečno difuzijo vodne pare in vezane vode v lesu lahko opišemo kot sistem prvega reda.

Ključne besede: lepilni spoj les-lepilo-les, difuzivnost, vodna para, vezana voda, nestacionarna metoda

INFLUENCE OF GLUE-BOND ON TRANSVERSE DIFFUSION OF WATER IN GLUED WOOD

Abstract

In the wood-glue-wood system, the glue-bond presents an additional resistance, hindering the water transition. The increased resistance of the glued test pieces is the consequence of adhesive being present in the bond, so as of altered wood properties, mainly the increased density and locally decreased wood hygroscopicity, resulting as a consequence of wood exposed to the gluing conditions. Using an unsteady-state method, the diffusion coefficients were defined. The kinetics of absorption of the massive beech test pieces, glued test pieces (PVAc, UF, MUF, PRF and epoxy liquid adhesives and PF film were used), and parallel ones with no glue bonds but exposed to the gluing conditions, were compared. It was established that the thin glue bonds made by using liquid glues do not present a barrier, which could effectively hinder the transition of bound water into the glued piece. A higher resistance was presented just by FF glue film bonds. There exist statistically significant differences among diffusion coefficients, calculated by analytical solutions and solutions of an equation of the first order model. Transverse diffusion of water vapour and bound water can be described as the first order system.

Key words: glue-bond wood-adhesive-wood, diffusivity, water vapour, bound water, unsteady-state method

¹ mag. B. Š., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, C. VIII/34, 1000 Ljubljana

² prof. dr. J. R., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, C. VIII/34, 1000 Ljubljana

³ doc. dr. B. B., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina, C. VIII/34, 1000 Ljubljana

VSEBINA
CONTENTS

1	UVOD IN TEORETIČNA IZHODIŠČA	125
	INTRODUCTION AND THEORETICAL BACKGROUND	
2	MATERIALI IN METODE	126
	MATERIALS AND METHODS	
3	REZULTATI IN RAZPRAVA.....	132
	RESULTS AND DISCUSSION	
4	ZAKLJUČKI	141
	CONCLUSIONS	
5	SUMMARY.....	142
6	VIRI.....	145
	REFERENCES	

1 UVOD IN TEORETIČNA IZHODIŠČA

INTRODUCTION AND THEORETICAL BACKGROUND

Prepustnost oz. neprepustnost izdelkov za vodno paro je lahko zaželena ali pa ne, odvisno od namena uporabe. Če bi neprepustno vezano ploščo uporabili za zunanje obloge zgradb, bi to lahko povzročilo zadrževanje vode v stenah, če pa bi isto ploščo uporabili za oplaščenje notranjih sten, bi delovala kot povsem koristna parna zavora. Zaradi neprepustnosti lepilnega spoja bi lahko ob spremembah zračne vlažnosti okolice prišlo do velikih razlik v vlažnosti posameznih slojev in, posledično, zaradi različnega krčenja oz. nabrekanja posameznih slojev lepljenca do velikih strižnih napetosti v lepilnem spoju. Posledica teh je lahko deformacija lepljenca oz. porušitev strukture materiala v okolici spoja.

Lastnosti lepilnih spojev so odvisne od: kemične zgradbe lepila, lastnosti podlage (lepljencev), razmer, pri katerih poteka utrjevanje lepila, stopnje utrjenosti le-tega in od razmer, ki so jim izpostavljeni spoji med uporabo izdelka.

Poznanih je veliko posrednih analitičnih metod, s katerimi lahko med utrjevanjem spremljamo tako kemične kot fizikalne spremembe smol: NMR, DTA, FTIR, DSC, DTA, DMA ... (WANG et al. 1995). Za večino metod je značilno, da z njimi ne moremo zajeti vpliva lesne podlage na proces utrjevanja lepila.

HUMPHREY / REN (1989, cit. po WANG et al. 1995), GEIMER et al. (1990, cit. po WANG et al. 1995) ter LU / PIZZI (1998) so v svoje raziskave vključili tudi vpliv lignocelulozne podlage na utrjevanje lepila.

Dinwoodie (1977), Bolton / Irle (1987), Irle / Bolton (1991), Brewis / Comyn / Phanopoulos (1987) so preučevali mehanske in fizikalne lastnosti lepil na čistih lepilnih filmih, nastalih na stekleni podlagi.

SCHULTZ / KELLY (1980) sta raziskovala vpliv lepilnih spojev na prečno difuzijo vodne pare skozi furnirno ploščo. Za določitev difuzijskih koeficientov sta uporabila stacionarno metodo čaše. Ugotovila sta, da je difuzijski koeficient odvisen od vrste uporabljenega lepila in od razmer, pri katerih poteka lepljenje.

NA / RONZE / ZOULALIAN (1996) so skušali z merjenjem difuzivnosti helija in dušika skozi lepilni spoj ugotoviti vpliv hidrolitičnega staranja na lastnosti spoja. Difuzivnost so merili s klasičnim Wicle-Kallenbachovim aparatom.

Lefebvre / Dillard / Ward (1989) so raziskovali vpliv temperature, koncentracije ter nateznih in strižnih napetosti na difuzijo vode v lepilnem spoju. Pri izdelavi modela so izhajali iz teorije prostega volumna. Na podlagi Cohen-Turnbullove teorije so razvili več modelov, s katerimi je moč pojasniti odvisnost difuzije od temperature, napetosti in koncentracije.

1.1 HIPOTEZE IN CILJI

HYPOTHESIS AND OBJECTIVES

Predpostavili smo, da lepilni spoj v sistemu les-lepilo-les ustvarja dodaten upor, ki ovira prehod vode. Lepila za lepljenje lesa so po svojih kemičnih in fizikalnih lastnostih zelo različna in tvorijo v procesu lepljenja lepilne spoje z zelo različnimi lastnostmi. Predvidevali smo, da je upornost lepilnega spoja za prehod vode odvisna od vrste uporabljenega lepila.

Vpliva lepilnih spojev na difuzivnost ne moremo raziskovati na čistih lepilnih filmih, ker bi bila to pregroba poenostavitve. Njihov vpliv lahko preučujemo le tako, da izdelamo "realen" lepilni spoj.

Osnovni cilj predstavljene raziskave, ki je bila opravljena v okviru magistrske naloge (ŠEGA 2002), je bil oblikovati primerno metodo za ugotavljanje prepustnosti lepilnih spojev ter izmeriti in pojasniti barierni učinek le-teh.

2 MATERIALI IN METODE

MATERIALS AND METHODS

2.1 MATERIALI

MATERIALS

2.1.1 Les

Wood

Lamele, ki smo jih uporabili v eksperimentu, smo izdelali iz bukovih (*Fagus sylvatica* L.) desk, ki so bile posušene na 10 % vlažnost. Izbrali smo strogo radialne deske z enakomerno

porazdeljenimi branikami (povprečna gostota lesa je pri 9,3 % vlažnosti znašala 677 kg/m³).

Površine lamel smo po kondicioniranju (povprečna ravnovesna vlažnost lesa je bila 9,3 %) poskobljali.

Vse tanjše lamele (3,3 mm) smo izdelali iz iste deske, iz preostalih pa lamele debeline 12,3 mm. Lamele smo označili, nato pa jih zložili skupaj in zavili v PVC folijo, da bi preprečili spreminjanje vlažnosti lesa.

2.1.2 Lepila

Adhesives

V eksperimentu smo uporabili lepila, podana v preglednici 1.

Preglednica 1: V eksperimentu uporabljena lepila

Table 1: Adhesives used in the experiment

Lepilo <i>Adhesive</i>	Komercialno ime <i>Commercial name</i>	Proizvajalec <i>Producer</i>	Oznaka <i>Code</i>
dvokomponentno polivinil-acetatno (PVAc)	MEKOL 1141	MITOL d.d., Sežana	P
urea-formaldehidno (UF)	LENDUR 120	NAFTA Lendava	U
melamin-urea- formaldehidno (MUF)	MELDUR H97	MELAMIN d.d. Kočevje	M
fenol-resorcinol- formaldehidno (FRF)	DYNOSOL S-199	DYNO INDUSTRIER A.S	R
fenol-formaldehidni lepilni film	FINNFOIL PF	NORESIN	F
epoksidno	EPOKOL 817 A+B	MITOL d.d., Sežana	E

2.2 METODA

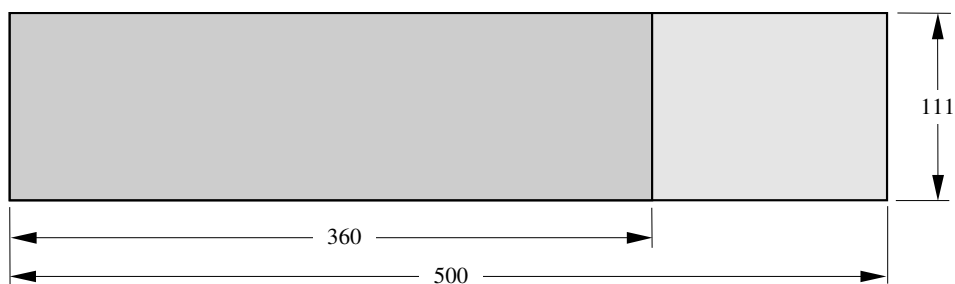
METHODS

2.2.1 Izdelava preskušancev

Specimens preparation

Neposredno pred lepljenjem smo površine, na katere smo nanесли lepilo, rahlo ročno pobrusili z brusnim papirjem granulacije 150.

Na tanjšo lamelo, oz. na obe lameli v primeru obojestranskega nanosa, smo zatehtali ustrezno količino lepila in ga z ročnim nanašalnim valjem enakomerno razporedili po površini. Lepilno mešanico smo nanесли le na približno 70 % celotne površine (slika 1).

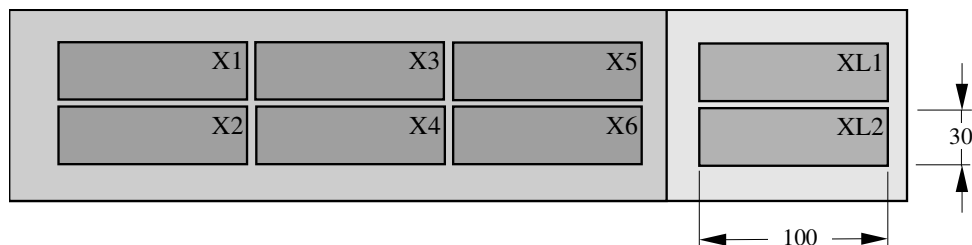


Slika 1: Bukova lamela z nanešenim lepilom

Figure 1: Beech lamella with adhesive applied

Pogoje lepljenja smo izbrali glede na priporočila proizvajalcev lepil. Z vsakim lepilom smo v klasični laboratorijski stiskalnici z ogrevanima ploščama zlepili po en lepljenec.

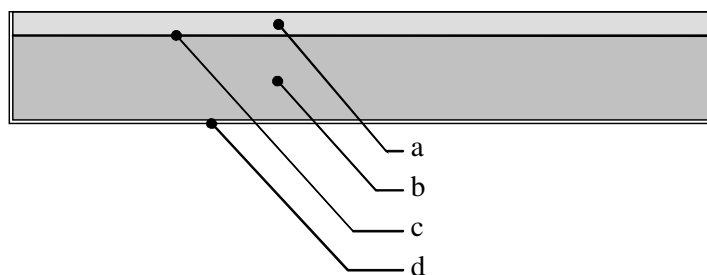
Po klimatiziranju v klimi 1 (35° C/28 % r.z.v.) smo iz vsakega lepljenca izžagali šest preskušancev dimenzij 100mm×30mm×debelina lepljenca, ki so vsebovali lepilni spoj (preskušanci X1 do X6), in dva vzporedna preskušanca, ki sta bila brez lepilnega spoja (preskušanca XL1 in XL2).



Slika 2: Položaj preskušancev v lepljencu (X ponazarja oznako posameznega lepila)

Figure 2: Test pieces positions (X presents the label of a specific adhesive)

Označene preskušance smo nato klimatizirali v klimi 1 do uravnovešenja. Uravnovešene preskušance smo stehali (m_z) in jim izmerili dimenzije, nato pa smo jim, s tremi zaporednimi nanosi dvokomponentnega epoksidnega premaza, "zaprli" pet ploskev. Odprto smo pustili le ploskev tanjše lamele, ki je potekala vzporedno z ravnino lepilnega spoja.



Slika 3: Preskušanec: a) tanjša lamela, b) debelejša lamela, c) lepilni spoj, d) epoksidni premaz

Figure 3: Test piece: a) thin lamella, b) thick lamella, c) glue-line, d) epoxy top coat

Sledilo je dokončno desetdnevno sušenje premaza in uravnovešanje preskušancev v klimi 1.

2.2.2 Nestacionarna metoda ugotavljanja difuzivnosti

Determination of Diffusion Coefficient by the Unsteady-State Method

Preskušance, ki smo jih uravnovesili v klimi 1 (6 % ciljna ravnovesna vlažnost), smo stehali, nato pa izpostavili navlaževanju v klimi 2 (20°C/85% r.z.v.). Povprečna hitrost

gibanja zraka v komori je znašala 0,7 m/s. Mase preskušancev ($m_{(t)+\text{masa premaza}}$) smo izmerili po 1,5h; 2,5h; 3,5h; 4,5h; 6h; 8h; 12h; 36h; 48h; 96h in 120h navlaževanja, nato pa smo tehtanja preskušancev ponavljali na vsakih 120 ur.

Po 72 dneh smo navlaževanje prekinili. Nato smo vzorce uravnovesili v klimi 2 in jih na koncu posušili v sušilniku do konstantne mase.

Iz ugotovljenih mas (m_z , $m_{(t)}$ in m_k) smo, ob upoštevanju mas premaza, izračunali brezdimenzijske mase E :

$$E = \frac{m_{(t)} - m_z}{m_k - m_z} \quad \dots(1.)$$

kjer je E brezdimenzijska masa, $m_{(t)}$ trenutna masa preskušanca, m_z masa preskušanca, uravnovešenega v klimi 1, in m_k masa preskušanca, uravnovešenega v klimi 2.

Navlaževanje preskušancev smo prikazali grafično kot odvisnost brezdimenzijske mase (E) od časa (t) oz. kvadratnega korena iz časa ($\sqrt{t}$).

2.2.3 Izračun difuzijskih koeficientov

Diffusion Coefficient Calculation

Difuzijske koeficiente smo izračunali z uporabo analitičnih rešitev in rešitve enačbe sistema prvega reda.

2.2.3.1 *Analitične rešitve* *Analytical solutions*

Analitični rešitvi za kratke čase

Difuzijske koeficiente D smo izračunali iz naklona linearnega dela krivulje, ki podaja odvisnost E od $\sqrt{t}$ po metodi, ki jo navaja SIAU (1995). Omenjena metoda predvideva obojestransko navlaževanje. Za naš primer, ko je voda prodirala v preskušanec samo z ene strani, smo morali enačbe preurediti (CRANK 1975, cit. po EL KOUALI / VERGNAUD, 1991); tako velja:

$$D = \frac{(\bar{E})^2 L^2}{1,273t} \quad \dots(2.)$$

kjer je D difuzijski koeficient (m^2/s), $\bar{E}$ brezdimenzijska masa, ki ustreza povprečni vlažnosti, L debelina preskušanca (m) in t čas (s).

Navidezne difuzijske koeficiente D^a oz. difuzijske koeficiente, pri katerih zanemarimo vpliv površinske upornosti, lahko izračunamo iz polovičnega časa $t_{0,5}$ z uporabo enačbe, ki jo navaja SIAU (1995):

$$D^a = 0,2 \cdot \frac{L^2}{t_{0,5}} \quad \dots(3.)$$

kjer je L debelina preskušanca, $t_{0,5}$ pa polovični čas.

Polovični čas smo določili iz enačbe premice, prilagojene linearnemu delu krivulje, ki podaja odvisnost brezdimenzijske mase od korena iz časa pri vrednosti $E = 0,5$.

Analitična rešitev za dolge čase

Difuzijski koeficient lahko izračunamo z uporabo enačbe (WADSÖ 1994):

$$D = \frac{4L^2}{\pi^2 t} \cdot \ln\left(\frac{8}{\pi^2(1-E)}\right) \quad \dots(4.)$$

D_d smo izračunali kot povprečno vrednost koeficientov, izračunanih z enačbo 4 pri časih, daljših od 600 ur.

2.2.3.2 Rešitev enačbe prvega reda

Solution of first order differential equation

Difuzijo vode v lesu lahko opišemo kot sistem prvega reda (BUČAR 2001).

Iz izmerjenih mas preskušancev smo izračunali njihove časovne konstante z uporabo enačbe:

$$\tau_I = - \frac{t}{\ln \frac{m_{(t)} - m_k}{m_z - m_k}}, \quad \dots(5.)$$

kjer je t čas, ko sprememba mase preskušanca doseže 63,2 % celotne spremembe mase, $m_{(t)}$ masa preskušanca v tistem trenutku, m_z masa preskušanca po uravnovešenju v prvi klimi in m_k masa preskušanca po uravnovešenju v drugi klimi.

V primeru difuzije vode v lesu τ_I ni konstanta, ker se lastnosti lesa med navlaževanjem spreminjajo (difuzijski koeficient narašča z naraščajočo vlažnostjo).

Iz časovne konstante τ_I lahko ob danih robnih pogojih izračunamo difuzijski koeficient D , saj velja:

$$D_I = \frac{4L^2}{\tau_I \cdot \pi^2}. \quad \dots(6.)$$

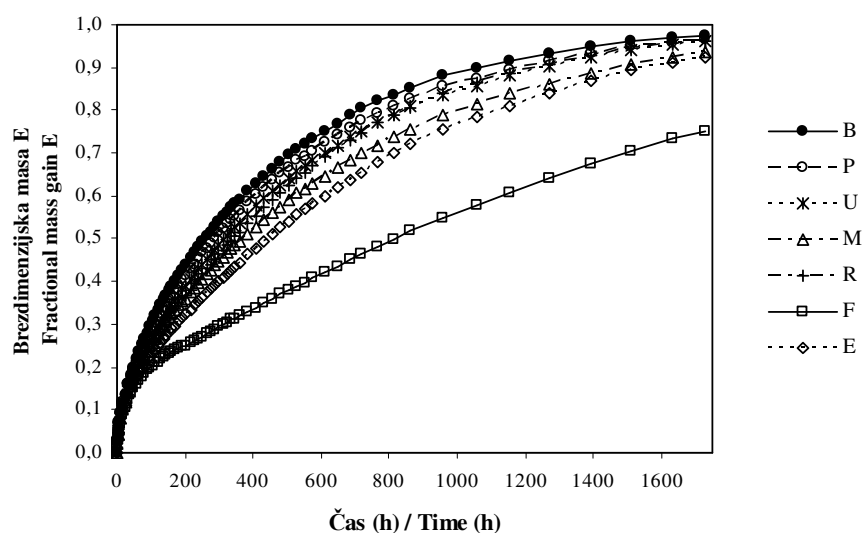
Z uporabo gornje enačbe smo izračunali difuzijske koeficiente posameznih preskušancev, iz njih pa nato povprečja za posamezne skupine.

3 REZULTATI IN RAZPRAVA **RESULTS AND DISCUSSION**

3.1 KINETIKA NAVLAŽEVANJA **SORPTION KINETICS**

Na podlagi dobljenih meritev, ki smo jih dobili z zasledovanjem spreminjanja mas preskušancev, smo izračunali brezdimenzijske mase ter prikazali časovno spreminjanje povprečnih relativnih mas zlepljenih preskušancev, vzporednih kontrolnih preskušancev,

ki so bili brez lepilnih spojev, a so bili izpostavljeni pogojem lepljenja, in masivnih preskušancev, ki niso bili izpostavljeni pogojem lepljenja.

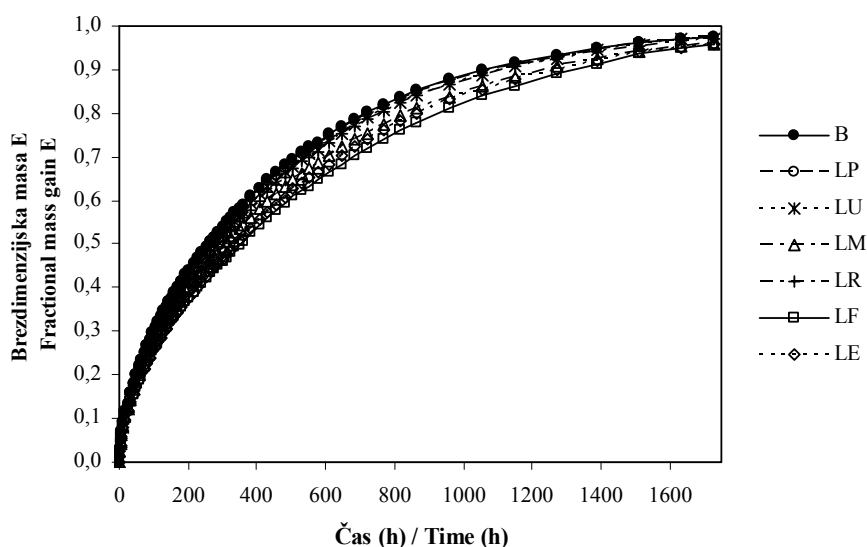


Slika 4: Povprečne spremembe brezdimenzijskih mas (E) preskušancev, ki vsebujejo lepilne spoje, med absorpcijo (z oznako B so označeni kontrolni masivni bukovi preskušanci, ki niso bili izpostavljeni pogojem lepljenja; z oznakami P, U, M, R, F in E so označeni preskušanci, ki so bili zlepljeni s PVAc oz. UF, MUF, FRF lepilom, FF lepilnim filmom oz. epoksidnim lepilom – preglednica 1)

Figure 4: Average fractional weight increases of the test pieces including glue-bonds during absorption (the label B corresponds to massive beech test pieces not exposed to gluing conditions; labels P, U, M, R, F and E correspond to those glued with PVAc, UF, MUF, PRF adhesives, PF glue-film and epoxy adhesive – Table 1)

Če primerjamo povprečne brezdimenzijske mase preskušancev, ki vsebujejo lepilni spoj, s povprečnim brezdimenzijskimi masami masivnih bukovih preskušancev, vidimo, da lepilni spoji, v katerih je lepilo PVAc, le malo vplivajo na hitrost navlaževanja preskušancev, vpliv lepil UF in FRF je nekoliko močnejši, še izrazitejši je vpliv MUF in epoksidnih lepil, največji vpliv na hitrost navlaževanja pa imajo spoji z lepilnim filmom FF.

Z meritvami, ki smo jih opravili na vzporednih preskušancih, ki niso vsebovali lepilnega spoja, smo skušali ugotoviti vpliv pogojev lepljenja, ki so jim bili izpostavljeni preskušanci med stiskanjem, na hitrost navlaževanja in kapaciteto sorpcije. Tudi za te preskušance smo podatke podali na enak način kot za preskušance, ki so vsebovali lepilne spoje.



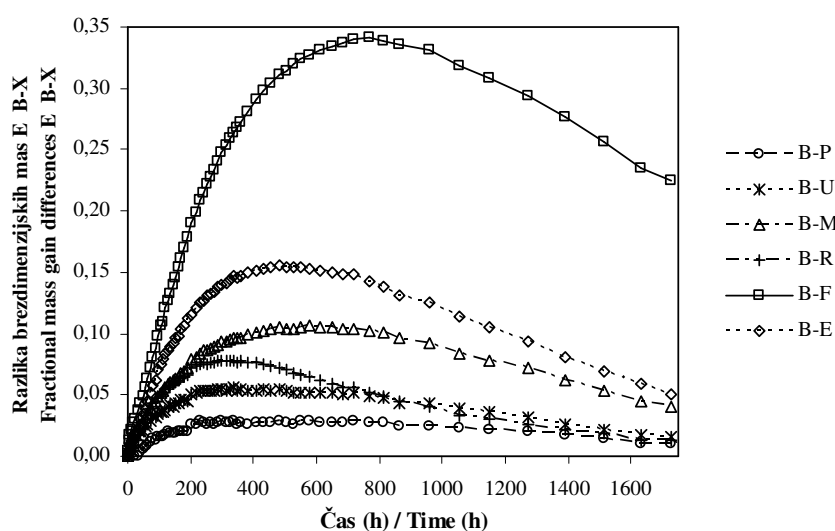
Slika 5: Povprečne spremembe brezdimenzijskih mas (E) vzporednih preskušancev, ki ne vsebujejo lepilnih spojev, med absorpcijo (oznake imajo isti pomen kot na sliki 4, s črko L pred oznako lepila pa so označeni preskušanci, pri katerih med lamelama ni lepilnega spoja, so pa bili izpostavljeni pogojem lepljenja)

Figure 5: Average fractional weight increases of the test pieces not including glue-bonds during absorption (labels have the same meaning as in Figure 4 and the label L is used to mark test pieces not containing glue-bonds but exposed to gluing conditions)

Masa preskušancev skupin LM, LF in LE je naraščala počasneje kot pri drugih skupinah. Preskušanci skupin LM in LF so tudi absorbirali manj vode. Počasnejše navlaževanje in nižja sorpcijska kapaciteta teh preskušancev sta posledica spremenjene gostote in

kemizma lesa, do katerih prihaja zaradi segrevanja in stiskanja lesa med lepljenjem. Temperatura lepljenja pri lepljenju z lepilom MUF in lepilnim filmom FF je bila 135 °C. Izguba debeline, ki je pri tem nastala, je bila v obeh primerih 4,2 % in bila bistveno višja kot pri lepljenju z drugimi lepili.

Skupen vpliv lepilnih spojev in sprememb v lastnostih lesa, ki so posledica lepljenja, na difuzijo vezane vode v lepljenec smo ocenili na podlagi primerjav kinetike navlaževanja masivnih bukovih preskušancev in preskušancev, ki so vsebovali lepilne spoje. Na sliki 6 so prikazane razlike brezdimenzijskih mas.

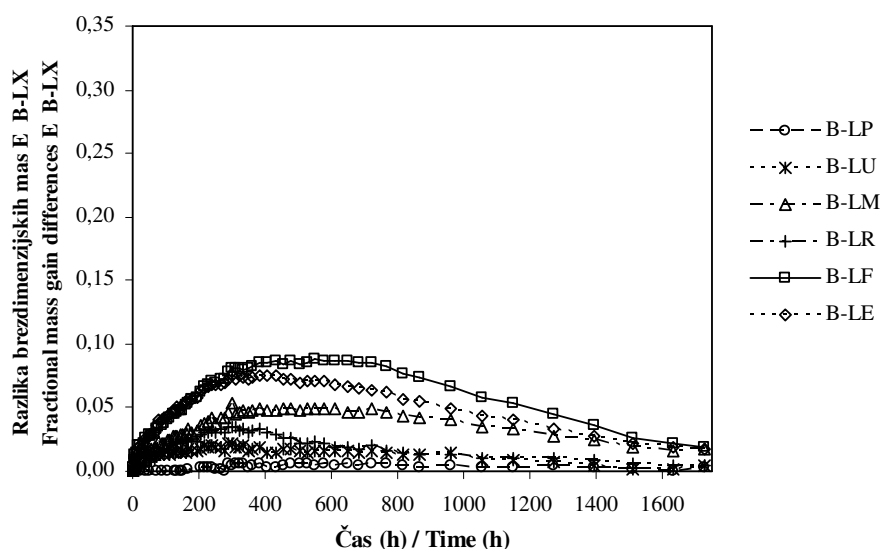


Slika 6: Razlike v kinetiki navlaževanja med masivnimi bukovimi preskušanci in preskušanci, ki vsebujejo lepilne spoje (oznaka X na ordinatni osi ponazarja oznako posamezne skupine preskušancev; oznake skupin imajo isti pomen kot na sliki 4)

Figure 6: Differences in sorption kinetics of massive beech test pieces and those including glue-bonds (label X presents each group of test pieces, respectively, other labels have the same meaning as in Figure 4)

Za vse krivulje je značilno, da v začetnem delu naraščajo, kar kaže na to, da lepilni spoji za tok vode pomenijo nenaščen dodaten upor.

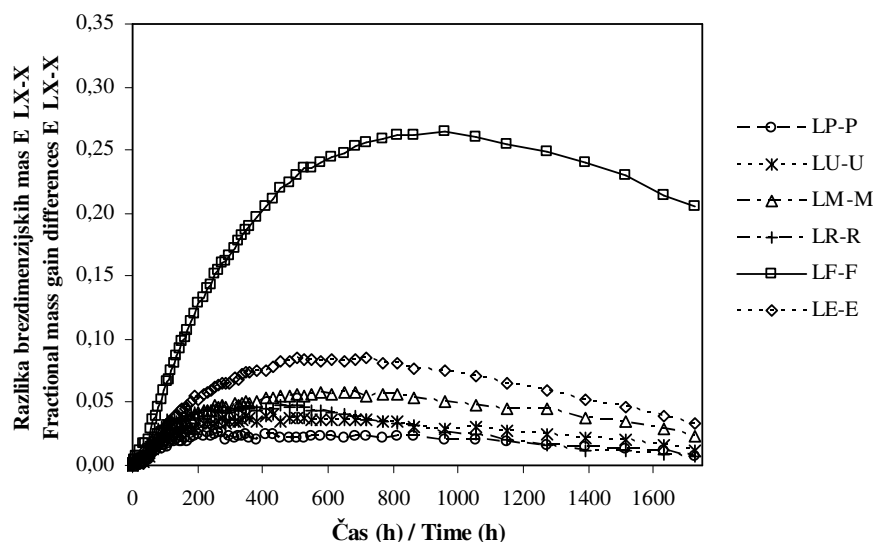
Vpliv razmer, ki so jim bili izpostavljeni lepljenci med utrjevanjem lepila, na difuzijo vezane vode smo ovrednotili s primerjavo kinetik navlaževanja vzporednih preskušancev, ki so bili brez lepilnih spojev, a so bili izpostavljeni pogojem lepljenja in masivnih preskušancev, ki niso bili izpostavljeni pogojem lepljenja (slika 7).



Slika 7: Razlike v kinetiki navlaževanja med masivnimi bukovimi preskušanci in vzporednimi preskušanci, ki ne vsebujejo lepilnih spojev, a so bili izpostavljeni istim pogojem lepljenja kot zlepljeni preskušanci (oznaka X na ordinatni osi ponazarja oznako posamezne skupine preskušancev; oznake skupin imajo isti pomen kot na sliki 4)

Figure 7: Differences in sorption kinetics of massive beech test pieces and those not including glue-bonds (label X represents each group of test pieces, respectively, other labels have the same meaning as in Figure 4)

S primerjavo kinetik navlaževanja zlepljenih preskušancev in vzporednih preskušancev, ki so bili brez lepilnih spojev, a so bili izpostavljeni pogojem lepljenja, smo ugotovili, kakšen je "bariorni učinek" samih lepilnih spojev (slika 8).



Slika 8: Razlike v kinetiki navlaževanja med zlepljenimi preskušanci in vzporednimi preskušanci, ki ne vsebujejo lepilnih spojev, a so bili izpostavljeni pogojem lepljenja (oznaka X na ordinatni osi ponazarja oznako posamezne skupine preskušancev; oznake skupin imajo isti pomen kot na sliki 4)

Figure 8: Differences in sorption kinetics of the test pieces including glue-bonds and their parallel test pieces **not** including glue-bonds, but exposed to gluing conditions (label X represents each group of the test pieces, respectively, other labels have the same meaning as in Figure 4)

Najmanjša ovira za prodiranje vode so lepilni sloji PVAc. V nalogi smo sicer uporabili zamreženo lepilo PVAc, ki zagotavlja najvišji razred vodoodpornosti izdelkov (razred D4 po SIST EN 204 1996), vendar pa tudi za ta lepila veljajo osnovne značilnosti termoplastov. Samo pri preskušancih, ki so bili zlepljeni z lepilom PVAc, se je pokazala izrazita meja med lamelama. Zunanja lamela je zaradi navlaževanja nabreknila prej in/oz. bolj kot notranja debelejša lamela, in ker je PVAc zelo deformabilno, je dejansko “zdrsnila” po lepilnem sloju. Posledica strižnih in nateznih napetosti v lepilnem sloju je tudi hitrejša difuzija vode skozi polimerni matriks (LEFEBVRE / DILLARD / WARD 1989). Vsa druga lepila, ki smo jih uporabili v nalogi, so termoneplastični polimeri. Hitrost prodiranja vode skozi oz. v polimerni matriks je odvisna od gostote zamreženja polimera,

temperature, vlažnosti in napetosti, ki jim je polimer izpostavljen. Za ta lepila je značilno, da bistveno manj lezejo (pri preskušancih zlepljenih s temi lepili nismo opazili “zdrsa” zunanje lamele), zaradi česar prihaja v lepilnem sloju do koncentracij napetosti.

Zaradi “bariernega učinka” lepilnih spojev so preskušanci, ki so bili zlepljeni z lepili PVAc, UF, FRF in MUF, absorbirali le do 6 % manj vode kot vzporedni preskušanci brez spojev. Večji upor difuziji vode so dajali spoji z epoksidnim lepilnim slojem in pa preskušanci, ki so bili zlepljeni z FF lepilnim filmom. Preskušanci, zlepljeni z lepilnim filmom FF, so po 900 urah navlaževanja absorbirali 26 % manj vode kot njihovi vzporedni nezlepljeni preskušanci.

Tanki lepilni spoji, ki so nastali z uporabo tekočih lepil, ne vplivajo bistveno na difuzijo vode v lepljencu. Njihov vpliv je približno enako velik kot vpliv razmer (zlasti visoke temperature), ki jim je izpostavljen lepljenec med lepljenjem. Struktura teh lepilnih spojev v morfološkem pogledu je takšna, da dejansko zelo težko govorimo o lepilnem sloju kot o neprekinjeni plasti lepila med dvema slojema lesa. Površina lesa je hrapava, na njej so vrzeli, ki jih mora lepilo zapolniti, pa tudi “visoka” mesta, ki med stiskanjem površin naležejo na nasprotno ploskev in na katerih je sloj lepila zelo tanek (če sploh obstaja). Lepljenje lahko opišemo tudi kot “reintegracijo” strukture lesa. Lepilni spoji pomenijo znatnejši upor za difuzijo vode v lepljenec le v primeru, ko med dvema površinama obstaja neprekinjen homogen sloj pravilno utrjenega polimera primerne debeline.

3.2 DIFUZIJSKI KOEFICIENTI

DIFFUSION COEFFICIENTS

Iz naklona premic, prilagojenih vrednostim, ki podajajo odvisnost brezdimenzijske mase od korena iz časa, smo določili difuzijske koeficiente D posameznih skupin preskušancev. Izračunali smo tudi difuzijske koeficiente D^a , pri izračunu katerih ne upoštevamo vpliva površinske upornosti, difuzijske koeficiente D_d iz analitične rešitve za dolge čase in D_1 iz rešitve enačbe sistema prvega reda. Difuzijski koeficienti in njihovi standardni odkloni ter maksimalne napake modelov so prikazani v naslednji preglednici.

Preglednica 2: Difuzijski koeficienti (D , D^a , D_d in D_l) ter njihovi standardni odkloni, maksimalne napake modelov in povprečne vlažnosti lesa posameznih skupin preskušancev (oznake skupin imajo isti pomen kot na sliki 4)

Table 2: Diffusion coefficients (D , D^a , D_d and D_l), their standard deviations, max. errors of models, and average moisture contents of each group of test pieces, respectively (labels have the same meaning as in Figure 4)

Skupina presk.	D				D ^a				D _d				D _l				$\bar{U}$
	$\bar{D}$	$\pm$	σ	$\epsilon_{\text{maks.}}$	$\bar{D}$	$\pm$	σ	$\epsilon_{\text{maks.}}$	$\bar{D}$	$\pm$	σ	$\epsilon_{\text{maks.}}$	$\bar{D}$	$\pm$	σ	$\epsilon_{\text{maks.}}$	(%)
	(m ² /s) · 10 ⁻¹²		(%)		(m ² /s) · 10 ⁻¹²		(%)		(m ² /s) · 10 ⁻¹²		(%)		(m ² /s) · 10 ⁻¹²				
B	53	$\pm$ 3	3,8		50	$\pm$ 2	3,3		51	$\pm$ 3	2,0		63	$\pm$ 3	0,98		13,6
P	51	$\pm$ 2	3,4		47	$\pm$ 1	2,8		49	$\pm$ 2	2,0		61	$\pm$ 2	0,96		13,4
U	47	$\pm$ 1	3,0		42	$\pm$ 0,9	2,2		45	$\pm$ 1	2,0		55	$\pm$ 1	0,90		13,5
M	36	$\pm$ 2	2,0		34	$\pm$ 2	1,7		35	$\pm$ 1	1,9		43	$\pm$ 2	0,95		12,4
R	45	$\pm$ 2	2,7		39	$\pm$ 0,9	1,8		45	$\pm$ 1	2,0		52	$\pm$ 1	0,90		13,6
F	18	$\pm$ 1	0,6		15	$\pm$ 1	0,4		15	$\pm$ 2	1,9		20	$\pm$ 2	1,31		12,5
E	35	$\pm$ 6	1,8		30	$\pm$ 3	0,9		34	$\pm$ 5	1,9		40	$\pm$ 5	1,07		13,0
LP	55	$\pm$ 0,6	3,5		51	$\pm$ 0,3	3,0		53	$\pm$ 1	2,0		65	$\pm$ 0	0,95		13,7
LU	55	$\pm$ 0,3	3,7		48	$\pm$ 0,3	2,8		51	$\pm$ 0,5	2,0		63	$\pm$ 1	0,85		13,7
LM	45	$\pm$ 1	2,8		41	$\pm$ 0,7	2,3		43	$\pm$ 0,8	1,9		53	$\pm$ 1	0,90		12,5
LR	49	$\pm$ 0	3,0		45	$\pm$ 0,6	2,4		50	$\pm$ 2	2,0		59	$\pm$ 1	0,93		13,6
LF	38	$\pm$ 0,6	2,0		35	$\pm$ 0,7	1,6		38	$\pm$ 0,9	1,9		45	$\pm$ 1	0,91		12,6
LE	45	$\pm$ 1	2,4		39	$\pm$ 1	1,8		44	$\pm$ 2	1,9		52	$\pm$ 2	0,85		13,3

Difuzijski koeficienti so odvisni od vlažnosti lesa. Z naraščajočo vlažnostjo namreč koeficienti eksponentno naraščajo (SIAU 1995). STAMM (cit. po SIAU 1995) je določil povprečno vlažnost za izmerjene difuzijske koeficiente, ki ustreza vlažnosti lesa oz. preskušancev pri 2/3 spremembe ravnovesnih vlažnosti. Izračunani difuzijski koeficienti veljajo torej pri ravnovesnih vlažnostih $\bar{U}$, ki so podane v gornji preglednici.

Rezultate meritev smo statistično obdelali in na podlagi analize variance ugotovili, da so povprečni difuzijski koeficienti vseh skupin zlepljenih preskušancev statistično značilno nižji od difuzijskega koeficienta masivnih bukovih preskušancev (ŠEGA 2002).

Difuzijski koeficienti vzporednih preskušancev, ki so bili izpostavljeni pogojem lepljenja, niso pa vsebovali lepilnih spojev, so višji od koeficientov zlepljenih preskušancev. Posledica delovanja dejavnikov, ki so jim lepljenci izpostavljeni med lepljenjem, je sprememba fizikalnih lastnosti lesa, med drugim tudi difuzivnosti. Najnižje difuzijske koeficiente smo izmerili pri tistih vzporednih preskušancih, ki so bili izpostavljeni višjim temperaturam (135°C pri lepljenju z lepili MUF in FF) ali pa so bili visokim temperaturam izpostavljeni daljši čas (npr. 14 minut pri 100° C za lepljenje z epoksidnim lepilom).

Iz primerjave difuzijskih koeficientov zlepljenih preskušancev in njihovih vzporednih preskušancev brez lepilnih spojev lahko ocenimo, koliko k padcu difuzivnosti prispevajo lepilni spoji. Največji upor prehodu vodne pare in vezane vode ustvarjajo lepilni filmi FF, nekaj manjša je upornost epoksidnih lepilnih spojev, še manjša upornost spojev z lepili MUF in UF, najmanjši vpliv na prehod vode pa imajo lepilni spoji FRF in PVAc.

Med difuzijskimi koeficienti, ki smo jih izračunali z uporabo različnih analitičnih rešitev in rešitve enačbe prvega reda, obstajajo statistično značilne razlike. Najvišje vrednosti smo izračunali iz rešitve enačbe prvega reda, nižje iz analitične rešitve za kratke čase, in sicer iz naklona linearnega dela krivulje $E/t^{0,5}$, še nižje vrednosti iz analitične rešitve za dolge čase, najnižje pa z uporabo analitične rešitve za kratke čase - iz časa, potrebnega za polovično spremembo E.

Primerjava izmerjenih mas preskušancev z vrednostmi, izračunanimi z modeli, nam je pokazala, da je napaka modela ($\epsilon_{maks.}$) najmanjša pri modelu enačbe prvega reda. Značilnost tega modela je, da so izračunane vrednosti v začetnem delu navlaževanja nižje od izmerjenih – v tem delu je napaka tudi največja. Razlike v lastnostih lesa na površini in lesa iz notranjosti preskušanca so na začetku navlaževanja največje, nato pa se postopno zmanjšujejo. Posledica teh razlik je tudi odmik meritev od vrednosti, dobljenih z uporabo modela prvega reda.

Z modelom, oblikovanim na podlagi analitičnih rešitev za kratke čase, lahko zelo dobro opišemo obnašanje sistema v začetnem delu navlaževanja, do približno 500 ur (do enakih zaključkov sta prišla tudi EL KOUALI / VERGNAUD (1991), pri dolgih časih pa napaka modela zelo hitro narašča. Napaka tega modela je manjša, če za dif. koeficient namesto D uporabimo D^a (le ta namreč vključuje tudi vpliv površinske upornosti, ta pa je pomembna zlasti v začetnem delu navlaževanja).

4 ZAKLJUČKI

CONCLUSIONS

Ugotovili smo da:

- tanki lepilni spoji, ki so izdelani z uporabo tekočih lepil, ne pomenijo bariere, ki bi preprečila prodiranje vodne pare in vezane vode, pač pa ustvarjajo dodaten upor, ki to gibanje upočasni;
- največji dodatni upor ustvarjajo spoji z lepilnim filmom FF, po velikosti upornosti nato sledijo spoji z epoksidnim lepilom in lepili MUF, FRF, UF in PVAc;
- povečana upornost zlepljenih preskušancev je posledica lepilnih spojev pa tudi sprememb v lastnostih lesa, do katerih pride zaradi izpostavitve lesa pogojem lepljenja;
- med difuzijskimi koeficienti, izračunanimi z uporabo različnih analitičnih rešitev in rešitve enačbe prvega reda, obstajajo statistično značilne razlike;
- napaka modela ($\epsilon_{\text{maks.}}$) je najmanjša pri modelu, ki temelji na rešitvi enačbe prvega reda.

5 SUMMARY

In the wood-glue-wood system, the glue-bond presents an additional resistance, hindering the water vapour transition. According to their chemical and physical characteristics, the adhesives to glue wood are diverse. Therefore, during the gluing process, they produce glue bonds having very dissimilar properties. We anticipated that the resistance of the glue bond depends on the kind of adhesive used.

The influence of glue bonds on the diffusivity cannot be researched on the glue film. Morphologically and chemically the structure of cured glue bonds is different from the structure of glue films formed on »non-wooden« surfaces. Porosity, unevenness and roughness of the surface, its chemical and physical properties, gluing pressure, and other factors caused by the adhesive application, rheological properties of the adhesive and wood exert their influence upon the glue bond structure. The impact of all the mentioned factors on the diffusion of water and water vapour through a bond can be researched only by making a real glue bond.

The main scope of the study was to form a suitable model to ascertain the transmissibility of glue bonds, to measure and elucidate the barrier effect caused by them.

Morphologically, the glue bond occurring among two bound pieces of wood is constructed from two outer non-compact layers, presenting the adhesive which penetrated into the wood pores, and hardened there; and the middle, more homogeneous layer, having its certain average thickness and/or volume. Whilst the outer layers do not have a vital influence on the diffusion of bound water going through the cell walls, a compact, uninterrupted middle layer could represent a considerable resistance. Diffusion coefficients of cured adhesives are, namely, up to 1,000 times smaller than diffusion coefficients of wood (BREWIS / COMYN / PHANOPOULOS 1987). When glue bonds are thin (0.05 – 0.15mm), the formation of uninterrupted compact layer of glue is less probable. Glue bonds include air bubbles, cracks, wood fibres, and the like. Additional »openings« in wood structure are caused by stresses emerging in the bond, influenced by wood shrinking and swelling, so as by other surrounding impacts. Because of a high moisture and temperature, the adhesive can swell, become soft or even decompose. To find out the impact of glue bonds and gluing conditions on transverse diffusion of water vapour, an experiment was made. Beech

lamellas, cut from strictly oriented boards with a maximally similar structure, were bound together first. PVAc, UF, MUF, PRF and epoxy adhesives, so as PF gluing films were used. Gluing was performed in compliance with producer's directions for use. Test pieces containing glue bonds were cut from the glued part, while parallel test pieces from the non-glued part of bound lamellas, exposed to the same gluing conditions but with no glue bonds. The same boards were used to prepare the massive beech test pieces. All the test pieces were equilibrated in the climate 1 (temperature: 35° C; relative air humidity: 28%) first. After that five of their surfaces were »closed« with epoxy top coat; the test pieces were placed into a more humid climate 2 (temperature: 20° C, relative air humidity: 85%). During the process of water absorption the changing of masses was followed. On the basis of measurements gained by a sorption experiment, the curves of absorption kinetics were drawn. Using analytical solutions (SIAU 1995, CRANK 1975, cit. according to EL KOUALI / VERGNAUD 1991, WADSÖ 1994) and solutions of an equation of the first order model (BUČAR 2001), D , D^a , D_d and D_l diffusion coefficients were calculated. Suitability of the coefficients was checked by comparing the measured values of the mass to the values calculated by using the models. The impacts of the bonds and gluing conditions on absorption speed were evaluated by comparing the curves of absorption kinetics of massive test pieces, so as those containing glue bonds and their parallel test pieces without bonds, respectively.

Because of the pressing during the gluing procedure, thickness of the test pieces joined together with the PF gluing film and MUF adhesive diminished for 4.2%. The thickness loss of other glued test pieces ranged from 0.1 to 0.8%.

After acclimatisation in the climate 1, the test pieces joined together with a MUF adhesive or PF glue film had statistically lower equilibrium moisture content than the massive test pieces. The above also holds for all the test pieces acclimatised in the climate 2; the only exception being those glued with a PRF adhesive.

The PVAc joined glue bonds present the smallest additional resistance towards bound water and water vapour diffusion. After 300 hours of moisturising, the mass increase of test pieces glued with PVAc, UF, PRF, MUF, epoxy adhesive and PF glue-film was 0.97, 0.94, 0.92, 0.89, 0.85 and 0.66, respectively, of mass increase of the massive beech test pieces.

Because of wood property changes caused by the gluing procedure, the test pieces from LP, LU, LM, LR, LF and LE groups absorbed for about 0%, 2%, 5%, 3%, 9% and 8% less water, respectively, than the massive beech test pieces, after 300 hour long absorption.

Diffusion coefficients of P, U, M, R, F and E groups were for about 5%, 14%, 31%, 18%, 68% and 37% lower than diffusion coefficients of massive test pieces.

Diffusion coefficients of LU, LM, LR, LF and LE groups were for about 1%, 17%, 6%, 29% and 18% lower than diffusion coefficients of massive test pieces; at the LP group it was for about 3% higher. The comparison of diffusion coefficients calculated by using different analytical solutions and a solution of the first order model proved the existence of statistically characteristic differences among them. The highest values were calculated by solving an equation of the first order model; the lower by an analytical solution for short periods – from inclination of the linear part of the curve $E/t^{0.5}$; the even lower values from an analytical solution for long periods; and the lowest by using analytical solution for short periods – from the time needed for the half the change of the dimensionless mass E . The comparison of the measured masses of the test pieces and the values gained by the models showed us that the error of the model ($\epsilon_{\text{maks.}}$) was the smallest at the first order model.

6 VIRI REFERENCES

- BOLTON A.J., IRLE M.A. 1987. Physical aspects of wood adhesive bond formation with formaldehyde based adhesives Part I. The effect of curing conditions on the physical properties of urea formaldehyde films. *Holzforschung*, 41, 3: 155-158
- BREWIS D.M., COMYN J., PHANOPOULOS C. 1987. Effect of water on some wood adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 7, 1: 43-48
- BUČAR B. 2001. "Difuzija vode v lesu – sistem prvega reda." Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo (osebni vir, junij 2001)
- DINWOODIE J.M. 2000. *Timber: Its nature and behaviour*. 2nd edition. London, E & FN Spon: 257 str.
- DROIN A., TAVERDET J.L., VERGNAUD J.M. 1988. Modelling the kinetics of moisture adsorption by wood. *Wood Science and Technology*, 22: 11-20
- EL KOUALI M., VERGNAUD J.M. 1991. Modelling the process of absorption and desorption of water above and below the fiber saturation point. *Wood Science and Technology*, 25: 327-339
- IRLE M.A., BOLTON A.J. 1988. Physical aspects of wood adhesive bond formation with formaldehyde based adhesives Part II. Binder physical properties and particleboard durability. *Holzforschung*, 42, 1: 53-58
- IRLE M.A., BOLTON A.J. 1991. Physical aspects of wood adhesive bond formation with formaldehyde based adhesives Part III. The creep behavior of formaldehyde based resins at different relative humidities. *Holzforschung*, 45, 1: 69-73
- LEFEBVRE D.R., DILLARD D.A., WARD T.C. 1989. A Model for the Diffusion of Moisture in Adhesive Joints. Part I: Equations Governing Diffusion. *Journal of Adhesion*, 27: 1-18
- LU X., PIZZI A. 1998. Curing conditions effects on the characteristics of thermosetting adhesives-bonded wood joints - Part 1: Substrate influence on TTT and CHT curing diagrams of wood adhesives. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56: 339-346
- NA J.S., RONZE R., ZOULALIAN A. 1996. Characterization of hydrolytic degradation of u-f joints through apparent diffusivity. *Wood and Fiber Science*, 28, 4: 410-421
- SCHULTZ P., KELLY M.W. 1980. Steady-state diffusion of moisture through plywood. *Wood Science*, 13, 1: 14-17

- SIAU J.F. 1995. Wood: influence of moisture on physical properties. Department of Wood Science and Forest Products Virginia Polytechnic Institute and State University: 227 str.
- SIST EN 204: 1996. Classification of non-structural adhesives for joining wood and wood-based panel products. 3 str.
- ŠEGA B. 2002 Vpliv lepilnega spoja na prečno difuzijo vodne pare : magistrsko delo = Influence of glue-bond on transverse diffusion of water vapour : master of science thesis, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Ljubljana, 104 str.
- WADSÖ L. 1994. An Error Analysis of the sorption Method for Wood. Part 1. Theory. *Holzforschung*, 48, 1: 75-81
- WANG X. M., RIEDL B., CHRISTIANSEN A. W., GEIMER R. L. 1995. The effect of temperature and humidity on phenol-formaldehyde resin bonding. *Wood Science and Technology*, 29: 253-266

UDK 630 * 1/9 + 674 (06) (497.12) = 863
GDK 1/9 (06) (497.12) = 863

ISSN = 0351-3114

Slovenian Forestry Institute
University of Ljubljana, Biotechnical faculty:
Dep. of Forestry and Renewable Forest Resources & Dep. of Wood Science and Technology

RESEARCH REPORTS
Forestry and Wood Science and Technology
76

ZbGL

no. 76

p. 1- 206

Ljubljana

2005