



Latvijas Lauksaimniecības universitāte

Latvia University of Agriculture

Meža fakultāte
Forest faculty



Mg. sc. ing. Laura Laiveniece

**PAAUGSTINĀTA MITRUMA KOKSNES SAISTĪŠANĀS
SPĒJAS AR VIENKOMPONENTA POLIURETĀNA
LĪMĒM PROGNOZĒŠANA**

***PREDICTION OF BONDING OF WOOD WITH ELEVATED
MOISTURE CONTENT USING ONE COMPONENT
POLYURETHANE GLUES***

Promocijas darba KOPSAVILKUMS

Dr. sc. ing. zinātniskā grāda iegūšanai

SUMMARY

of the Doctoral thesis for the scientific degree of *Dr. sc. ing.*

Jelgava

2017

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Darba zinātniskais vadītājs / Academic supervisors:

prof., Dr.chem. **Andris Morozovs** LLU/LUA

Darbs izstrādāts Latvijas Lauksaimniecības universitātes (LLU) Meža fakultātes Kokapstrādes katedrā, eksperimentālos darbus veicot Pārtikas tehnoloģijas fakultātes Ķīmijas katedras un Pārtikas tehnoloģijas katedras, kā arī Rīgas Tehniskās universitātes Mašīnzinību, transporta un aeronautikas fakultātes Biomedicīnas inženierzinātņu un nanotehnoloģiju institūta, Gentes universitātes Rentgenstaru tomogrāfijas centra laboratorijās. Pētījumi veikti laika posmā no 2012. līdz 2016.gadam / *The study was performed at the Latvia University of Agriculture “Department of Wood Processing” of the Forest faculty, at the laboratories of the “Department of Chemistry and Food Technology” at Latvia University of Agriculture, “Institute of Biomedical Engineering and Nanotechnologies” of Faculty of Mechanical Engineering, Transport and Aeronautics at Riga Technical University, “Centre for X-ray Tomography” at Ghent University. The studies are carried out in the period from 2012 to 2016.*

Oficiālie recenzenti / Official reviewers:

- prof., Dr.chem. **Laimonis Mālers**, Rīgas Tehniskā universitāte Materiālzinātnes un Lietišķas Ķīmijas faktultātes Polimēru materiālu tehnoloģijas katedra / *Riga Technical university, Faculty of Materials Science and Applied Chemistry, Department of Polymer Materials Technology*;
- Dr.chem. **Bruno Andersons**, Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts / *Latvian State Institute of Wood Chemistry*;
- prof. **Jaan Kers**, Tallinn University of Technology, Faculty of Chemical and Materials Technology, Department of Polymer Materials.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks LLU Mežzinātņu un Materiālzinātņu nozares promocijas padomes atklātā sēdē **2017.gada 25.augustā plkst. 13:00** Jelgavā, Dobeles ielā 41, sēžu zālē / *The thesis will be presented for public criticism in an open session of the Promotion Council of Forest Sciences and Material Sciences of Latvia University of Agriculture, held on 25th August, 2017, at 13:00, in Jelgava, Dobeles street 41.*

Ar promocijas darbu un kopsavilkumu var iepazīties LLU Fundamentālajā bibliotēkā / *The thesis is available at the Fundamental Library of LUA: Lielā iela 2, Jelgava vai / or: http://llufb.llu.lv/promoc_darbi.html.*

Atsauksmes sūtīt promocijas padomes sekretārei Mg.silv. S.Berņikovai - Bondarei / *References are welcome to be sent to Mg.silv. S.Berņikova - Bondare, the Secretary of the promotion Council: Dobeles iela 41, Jelgava, LV-3001, Latvia vai / or: koka@llu.lv.*

SATURS

IEVADS	5
Tēmas aktualitāte	5
Darba hipotēze	5
Darba mērķis	5
Darba uzvedumi	5
Zinātniskā nozīmība	6
Praktiskā nozīmība	6
Promocijas darba struktūra un apjoms	6
Zinātniskā darba aprobācija / Approbation of the scientific work	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	8
2. MATERIĀLI UN METODIKA	8
2.1. Materiāli	9
2.2. Metodika	9
3. PĒTĪJUMA REZULTĀTI UN TO ANALĪZE	13
3.1. Virsmas raupjums	13
3.2. Līmju reoloģiskās īpašības	16
3.3. Līmes iespiešanās dziļums	20
3.4. Kontaktleņķis un virsmas enerģija	24
3.5. Termodynamiskais adhēzijas darbs	30
3.6. Līmētu nesošo koka konstrukciju pārbaužu metožu rezultāti	37
3.7. Ilgizturība	40
SECINĀJUMI	45
REKOMENDĀCIJAS	46
Autores pateicības	49

CONTENT

INTRODUCTION	50
Topicality of the research	50
Hypothesis of the research	50
The objective of the research	50
The tasks of the research	50
The scientific novelty	51
The practical importance	51
Thesis structure	51
1. LITERATURE REVIEW	51
2. MATERIALS AND METHODOLOGY	52
2.1. Materials	52
2.2. Methodology	53
3. RESEARCH RESULTS AND ANALYSIS	56
3.1. Surface roughness	56
3.2. Rheological properties of glues	58
3.3. Penetration depth of glue	59
3.4. Contact angle and surface energy	62
3.5. Thermodynamic work of adhesion	65
3.6. Results of the testing methods of the glued load-bearing timber structures	69
3.7. Durability	69
CONCLUSIONS	73
RECOMMENDATIONS	74
The author's acknowledgments	75

IEVADS

Tēmas aktualitāte

Latvijā koksne ir plaši pielietots izejmateriāls būvniecībā, mēbeļu un dažādu konstrukciju ražošanā. Līmēti kokmateriālu lamināti ir no koksnes inženierijas produktiem lielākais segments Eiropā un uzrāda pārsteidzošu pieprasījuma pieaugumu kopš 2000.gada. Šī produkta patēriņš Eiropā 2012. gadā bija gandrīz trīs miljoni m^3 un globāli apmēram 5 miljoni m^3 (Āzijā un Austrālijā – 1.6 miljoni m^3 , Ziemeļamerikā – 0.4 miljoni m^3) (Pahkasalo et al., 2013). Tradicionāli līmēšanai izmanto koksni, kuras mitrums ir ne vairāk kā 12 %. Līmēšanai izmanto līmes koksnei, kuras paredzētas koksnei ar mitrumu līdz 18 %. Šajā darbā par koksni ar paaugstinātu mitrumu tiek pieņemta koksne ar mitrumu virs 12 %. Paaugstinātā mitrumā pielietotu koksnes konstrukciju un produktu, piemēram, terases dēļi, dārza mēbeles, paletes transportēšanai, skaņas aizsargbarjeras pie autoceļiem u.c., līmēšanā no ekoloģiskā un ekonomiskā viedokļa vēlama līmēto savienojumu izveidošana bez koksnes iepriekšējas žāvēšanas.

Līmēšanas tehnoloģijā izmantojot nežāvētu koksni, samazinās iespējamie savienojuma defekti, kas rodas koksnei briestot, ietaupās energēja, žāvējot koksni tikai līdz ekspluatācijas mitrumam, samazinās izmaksas koksnes uzsildīšanai līmēšanas un presēšanas procesiem, izmantojot konstrukciju veidošanai istabas temperatūrā cietējošas līmes (Sterley, 2012).

Lai gan ir izveidota koksnes līmējumu savienojuma kvalitātes kontroles sistēma (LVS EN 14080 un citi līmētas koksnes un izmantoto līmju standarti), ir nepietiekami pētījumi par koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmsavienojumu izmantošanu. Vēl joprojām ir daudz nezināmā par adhēzijas saišu veidošanos koksnes ar paaugstinātu mitrumu un līmju gadījumā. Veicot literatūras izpēti noskaidrots, ka ir nepietiekami pētījumi koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmējuma savienojuma ķīmisko un fizikāli mehānisko īpašību novērtēšanā.

Darba hipotēze

Koksnei ar mitrumu virs 18 % ir iespējams prognozēt noturīgu līmējuma savienojumu, pamatojoties uz nedestruktīvu kontaktleņķu mērijumu metodi un termodynamiskā adhēzijas darba aprēķiniem.

Darba mērķis

Veikt koksnes mitruma ietekmes uz koksnes termodinamisko adhēzijas darbu un līmējuma savienojuma izturību novērtējumu.

Darba uzdevumi

Mērķa sasniegšanai izvirzīti sekojoši pētnieciski uzdevumi:

1. analizēt literatūras datus par koksnes, līmes un ūdens robežfāzes savstarpējo mijiedarbību uz līmējuma savienojuma kvalitāti;

2. analizēt faktoru (koksnes un tās mitruma un līmju īpašību) ietekmi uz termodynamisko adhēzijas darbu;
3. analizēt iegūto korelāciju starp aprēķināto termodynamikos adhēzijas darba stiprību un ar fizikāli-mehāniskajām testēšanas metodēm iegūto līmsavienojuma stiprību;
4. izstrādāt ieteikumus ražotājiem.

Zinātniskā nozīmība

Pētījumā iegūtie rezultāti sniedz ieskatu un skaidrojumu, kā ar nedestruktīvu testēšanas metodi var prognozēt līmsavienojuma stiprību koksnei ar mitrumu virs 18 %. Pētījums sniedz zināšanas par kontaktlenķa noteikšanas un termodynamiskā darba aprēķina metodiku neideālai, heterogēnai koksnes virsmai ar atvērtām traheīdām. Pirmo reizi pētīta termodynamiskā adhēzijas darba koksnes līmsavienojumiem korelācija ar praktisko adhēzijas darbu. Pētītās līmsavienojuma fizikāli mehāniskās īpašības, ja par izejmateriālu izmantota koksne ar paaugstinātu mitrumu.

Praktiskā nozīmība

Izmantojot izejmateriāliem (koksnes substrātiem un līmēm) nedestruktīvās testēšanas metodes, var prognozēt līmsavienojuma īpašību izmaiņas, palielinoties koksnes mitrumam. Līmju reoloģisko īpašību izmaiņas ūdens ietekmē ļauj kontrolēt līmsavienojuma veidošanas tehnoloģiskos procesus, piemēram, atvērto un slēgto montāžas laiku un līmes piemērotību. Koksnes ar mitrumu virs 14 % līmsavienojumu veidošana dod ekonomisku ieguvumu laika un naudas līdzekļu ziņā.

Promocijas darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs strukturēts trīs nodaļās:

1. nodaļa. Mitras koksnes adhēzijas izzinātības analīze;
2. nodaļa. Materiāli un metodika;
3. nodaļa. Pētījuma rezultāti un to analīze.

Kopumā darbs noformēts uz 143 lpp., tas satur 48 attēlus un 25 tabulas. Darbā izmantoti 166 literatūras avoti.

Zinātniskā darba aprobācija / Approbation of the scientific work Publikācijas par darba tēmu / Publications on the topic

1. Laiveniece L., Morozovs A. (2016) Impact of water on rheological behavior of polyurethane glues. *Rural Sustainability Research*, Vol. 35, Issue 330, p. 7- 18. ISSN 2256-0939 (AGRIS, CABI, EBSCO).
2. Laiveniece L., Morozovs A. (2015) Adhesion work of polyurethane glues and norway spruce, scots pine joints. *Episteme*, No. 26/2015, Part 1, p. 95-102. ISSN 1895-4421.

3. Laiveniece L., Morozovs A. (2014) Penetration depth of adhesive depending on applied pressure during gluing process. Materials, Methods & Technologies, Vol. 8, p. 84-89. ISSN 1314-7269 (Russian Science Citation Index, China National Knowledge Infrastructure (CNKI) Scholar, Google Scholar, Polish Scholarly Bibliography).
4. Laiveniece L., Morozovs A. (2014) Penetration depth of polyurethane glues into Norway spruce (*Picea abies* L. Karst.) and Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). **No:** Zinātniski praktiskā konference "Zinātne un prakse nozares attīstībai", veltīta augstākās mežizglītības 95.un Meža fakultātes 75.gadskārtai. Jelgava: Latvijas Lauksaimniecības universitāte, 80-84. lpp.
5. Laiveniece L., Morozovs A. (2014) Penetration depth of adhesive depending on wood anatomical structure. In: Proceedings of 13th International scientific conference "Engineering for rural development", May 29-30, 2014, Jelgava, Latvia, Vol. 13, p. 204-209. ISSN 1691-5976 (Elsevier SCOPUS, Thomson Reuters Web of Science, AGRIS, CAB ABSTRACTS, CABI full text, EBSCO Academic Search Complete).
6. Laiveniece L., Morozovs A. (2013) Determination of the surface energy components of wood using the contact angle method. Research for Rural Development 2013, Vol. 2, p. 95-100. ISSN 2255-923X (online) (Thomson Reuters Web of Science, Elsevier SCOPUS).

Dalība zinātniskajās konferencēs / Participation in the scientific conferences

1. Laiveniece L. (2015) Adhesion work of polyurethane glues and norway spruce, scots pine joints. Fourth International Conference for PhD Students Multidirectional Research in Agriculture and Forestry, March 21-22, Krakow, Poland.
2. Laiveniece L. (2015) Adhēzijas darba noteikšana egles (*Picea abies* L.Karst) un priedes (*Pinus sylvestris* L.) mitras koksnes līmsavienojumiem. Zinātniski praktiskā konference Zinātne un prakse nozares attīstībai, 16.-19.marts, Jelgava, Latvija.
3. Laiveniece L. (2014) Penetration depth of adhesive depending on applied pressure during gluing process. International Conference Materials, Methods and Technologies, June 11-15, Elenite Holiday Village, Bulgaria.
4. Laiveniece L. (2014) Penetration depth of adhesive depending on wood anatomical structure. 13th International Scientific Conference Engineering for Rural Development, May 29-30, Jelgava, Latvia.
5. Laiveniece L. (2014) Penetration depth of Polyurethane glues depending on wood species. 20th International scientific conference „Research for Rural Development 2014”, May 21-23, Jelgava, Latvia.
6. Laiveniece L. (2014) Poliuretāna līmju iespiešanās dzīluma pētījumi egles (*Picea abies*) un priedes (*Pinus sylvestris*) koksnes līmsavienojumos. Zinātniski praktiskā konference Zinātne un prakse nozares attīstībai. Veltīta augstākās mežizglītības 95. un Meža fakultātes 75. gadskārtai, 24.-27.marts, Jelgava, Latvija.

7. Laiveniece L. (2013) Interactions of adhesives with wood. Wood science and engineering in the third millennium (ICWSE 2013), November 7-9, Brasov, Romania.
8. Laiveniece L. (2013) Penetration of polyurethane glues into scots pine wood. Riga Technical University 54th International Scientific Conference, October 8-11, Riga, Latvia.
9. Laiveniece L. (2013) Surface roughness and wettability of wood samples depending of the coating. Baltic Polymer Symposium 2013, September 18- 21, Trakai, Lithuania.
10. Laiveniece L. (2013) Determination of the surface energy components of wood using the contact angle method. 19th International scientific conference „Research for Rural Development 2013”, May 15-17, Jelgava, Latvia.

Dalība projektos, kas saistīti ar promocijas darba tēmu / Participation in projects related to the thesis

1. Valsts pētījumu programmas apakšprojekts „Meža un zemes dzīļu resursu izpēte, ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas” Nr. 2014.10- 4/VPP-6/6 / National Research Programme project “Forest and earth entrails resources: research and sustainable utilization – new products and technologies (ResProd)” No. 2014.10- 4/VPP-6/6.

1. LITERATŪRAS APSKATS

Pirmajā nodaļā veikts literatūras apskats un analīze. Nodaļa iedalīta desmit apakšnodaļās. Galvenās tēmas, kas analizētas literatūras apskatā ir:

- koksnes struktūra un īpašības;
- koksnes līmju veidi;
- kontaktlenķis un tā veidošanās;
- metodes virsmas enerģijas aprēķināšanai;
- slapejamība, tās noteikšana un ietekmējošās īpašības;
- adhēzijas veidošanās mehānismi;
- adhēzijas kvalitātes novērtējums un tās noteikšanas metodes;
- līmsavienojuma veidošanas ietekmējošie faktori (virsmas raupjums, līmes iespiešanās dzīlums, koksnes virsmas izmaiņu ietekme, ūdens ietekme uz līmsavienojumu, temperatūra, spriegumu veidošanās);
- mitras koksnes līmēšanas tehnoloģijas;
- koksnes ar paaugstinātu mitrumu adhēzijas izzinātības analīzes secinājumi.

2. MATERIĀLI UN METODIKA

Nodaļā apkopota informācija par darbā izmantotajiem materiāliem. Aprakstītas līmsavienojumu iegūšanas metodes un izejmateriālu un līmsavienojumu īpašību pētīšanas metodes.

2.1. Materiāli

Pētījumiem izmantoja parastās egles (*Picea abies* L.Karst.) un parastās priedes (*Pinus sylvestris* L.) koksnes paraugus. No nežāvētas egles un priedes zāgmateriāla izzāgēja paraugus ar aptuveniem izmēriem $50 \times 50 \times 30$ mm tā, lai koksnes traheīdas ir atvērtas un šķiedru virziens attiecībā pret virsmu būtu 45° leņķī. Šāds zāgējums izvēlēts, lai izvairītos no izteiktas koksnes tangenciālā vai radiālā virziena anizotropijas ietekmes. Metodēs atbilstoši standarta EN 302 prasībām izmantoja standartā noteiktās koka sugas materiālus un paraugu izmērus.

Eksperimentiem izmantotas 6 dažadas koksnes materiālu salīmēšanai paredzētās līmes: četras vienkomponenta poliuretāna (LīmeI ir Bostik 800 PU, LīmeII – Cascol, LīmeIII – Purbond® HB S049, LīmeV – PU Timber Max), viena divkomponentu poliuretāna (LīmeIV – Vilats) un viena polivinilacetāta (LīmeVI – Silva Aqua). Pēc ražotāju sniegtās informācijas vienīgā līme nesošo konstrukciju izgatavošanai ir LīmeIII. Zināms, ka LīmeIII izmanto līmēto koka konstrukciju ražotāji Latvijā. LīmeIV izvēlēta kā Latvijā ražota līme, kuras īpašības (pēc ražotāja vēlmes) nepieciešams salīdzināt ar LīmesIII sniegumu atbilstoši līmēto nesošo koka konstrukciju pārbaudes prasībām. LīmeVI ir PVA bāzes līme un tā izvēlēta, kā salīdzinājums sniegumam ar poliuretāna līmēm. LīmeI, LīmeII un LīmeV ir vadošo līmu ražotāju līmes koksnes-koksnes līmsavienojumiem, kuras deklarētas kā ūdens izturīgas līmes atbilstoši D4 klasei (EN 204).

Kontaktlenķa noteikšanai un virsmas brīvās enerģijas aprēķināšanai izmantoti trīs testa šķidrumus: dijodometānu kā nepolāru šķidrumu (99 +%, tīrs, ražotājs ACROS Organics), un divus polārus: attīriitu ūdeni (filtrēts ar apgrieztu osmozi, demineralizēts attīrišanas sistēmā TKA, $0.2 \mu\text{S}$) un etilēnglikolu (99 +%, īpaši tīrs, ražotājs ACROS Organics) ar zināmām virsmas spraiguma komponentu vērtībām.

Dažādu koksnes paraugu kondicionēšanai līdz noteiktam līdzsvara mitrumam izmantoja 5 piesātinātu sāļu šķidumus (NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 , K_2SO_4 , H_2O).

2.2. Metodika

Koksnes anatomiskās struktūras noteikšana. No nežāvētas egles un priedes zāgmateriāla izzāgēja 10 paraugus ar aptuveniem izmēriem $50 \times 50 \times 30$ mm attiecīgi šķiedru, tangenciālā un radiālā virzienā. Pēc tam paraugus sazāgēja vēl mazākos (apmēram $40 \times 20 \times 20$ mm) tā, lai tos varētu ievietot mikrotomā HM 315 (Microm International GmbH) un plastificēja vismaz divas dienas etilēnglikola šķidumā. No plastificētās koksnes ar mikrotomu nogrieza paraugu 10 līdz 20 μm biezumā. Koksnes anatomisko struktūru noteica ar epifluorescences mikroskopu Axioskop 40 (Carl Zeiss Jena GmbH) (80 kārtīgā ar 16x + 5x palielinājumā).

Koksnes mitruma noteikšana. Koksnes mitrumu noteica ar žāvēšanas metodi (103 ± 1) °C līdz konstantas parauga masas iegūšanai. Pārbaudi veica saskaņā ar standartu LVS EN 13183-1:2003.

Virsmas raupjuma noteikšanas metodika. Koksnes un sacietējušas līmes (uzklāta uz polietilēna sloksnes) virsmas raupjumu noteica ar atomspēka mikroskopu AFM Solver P47-PRO (NT-MDT Co.) un divu veidu profilometriem Mahr Perthometer M2 un Marsurf PS1 (Mahr GmbH). Koksnes paraugu sagatavošana. No nežāvētas egles un priedes zāgmateriāla izzāgēja paraugus ar aptuveniem izmēriem $70 \times 50 \times 50$ mm ar garāko izmēru šķiedru virzienā tā, lai koksnes traheīdas ir atvērtas un koksnes šūnu virziens attiecībā pret virsmu būtu 45° leņķi. Izzāgētie paraugi tika pārklāti ar līmi vienā kārtā. Līmes cietēšanas apstākļi – istabas temperatūra (20 °C) līdz pilnīgai līmju sacietēšanai vismaz 24 stundas. Virsmas raupjuma noteikšana ar atomspēka mikroskopu. Pēc līmes pilnīgas sacietēšanas ar ripzāgi pārklāto koksnes virsmu nozāgēja 1 līdz 2 mm biezumā. Virsmas raupjumu noteica ar atomspēka mikroskopu no $10 \times 20 \mu\text{m}$ līdz $20 \times 20 \mu\text{m}$ lielai virsmai, izmantojot daļējo kontakta režīmu un taustu NSG10 ar platīna pārklājumu. No iegūtajiem datiem noteica R_a (vidējais aritmētiskais raupjums absolūtajām vērtībām), R_{max} (maksimālais virsotnes augstums) un R_z (maksimālais attālums starp dziļāko un augstāko vietu desmit punktu augstuma mērījumiem) vērtības.

Virsmas raupjuma noteikšana ar profilometru. Sacietējušas līmes, koksnes un ar līmi pārklātas koksnes virsmas raupjumu testēja ar profilometriem Mahr Perthometer M2 un Marsurf PS1 ar tausta gājienu 5.6 mm garumā. Vienam paraugam veica vismaz 10 paralēlos mērījumus. Ar Marsurf PS1 noteica tikai R_a vērtību, ar Mahr Perthometer M2 noteica R_a , R_{max} un R_z .

Līmju reologisko īpašību noteikšana. Līmju reologiskās īpašības noteica, izmantojot konstantas frekvences un mainīgas deformācijas oscilācijas testēšanas režīmu viskoelastīgiem šķidumiem. Elastīgās un viskozās komponentes moduļus noteica ar reometru Modular Compact Rheometer MCR 302 (Anton Paar GmbH), izmantojot paralēlās plātnes ģeometriju ar diametru 25 mm. Testēšanas temperatūru (23 ± 0.2) °C nodrošināja ar Peltjē termostatiskās plates palīdzību. Katram paraugam noteica dinamisko viskozitāti (η), fāžu leņķi (δ), viskozās (G') un elastīgās (G'') komponentes moduļus pie konstantas frekvences 1 Hz un deformācijas 5 % (oscilācijas režīmā).

Ūdens piedevas ietekmes noteikšanai katrai līmei un katram ūdens daudzumam līmē sagatavoja piecus paralēlos paraugus. Līmēm pievienotā destilētā ūdens (A/S Spodrība) masas daļa 0.9; 2.6; 5.6; 6.1 un 10.0 %. Vienreizlietojamās polistirola 40 ml glāzēs iepildīja uz analitiskajiem svariem nosvērtu apmēram 2 līdz 3 g līmes paraugu, kuram pievienoja atbilstošu ūdens daudzumu. Maisījumu homogenizēja, maisot 10 līdz 20 sekundes tieši pirms līmes uzlikšanas uz Peltjē plates.

Līmes iespiešanās dzīluma noteikšana. Paraugu sagatavošana. Paraugus ievietoja eksikatoros virs piesātināta sāls šķiduma līdz konstanta koksnes

mitruma (koksnē parauga masas) iegūšanai. Koksnes mitrums virs 20 % iegūts ar vakuma sūķu ILMVAC PGFV 56/4C-11R/0105 (Ilmvac GmbH) un reaktora palīdzību, pēc tam izturot virs K_2SO_4 piesātināta sāls šķiduma. Koksnes mitrumu zem 20 % ieguva, paraugus izturot virs piesātinātu sālu šķidumiem. Līmes iespiešanās dzīluma noteikšana ar epifluorescences mikroskopu. Pēc līmes sacietēšanas paraugus sazāgēja mazākos (apmēram $40 \times 20 \times 20$ mm) paraugos, lai varētu ievietot mikrotomā. Paraugus plastificēja etilēnglikola un galda biešu sulas (komponentu attiecība 5:1) šķidumā, turot tos vismaz divas dienas. Biešu sula izmantota kā koksnes iekrāsošanas reaģents. No plastificētās koksnes ar mikrotomu tika nogriezti paraugi 10 līdz 20 μm biezumā. Līmes slāņa biezumu un līmes iespiešanās dzīlumu koksne noteica ar epifluorescences mikroskopu Axioskop 40 (80-kārtīgā ar 16x + 5x palielinājumu), izmantojot UV zilo filtru. Līmes iespiešanās dzīluma noteikšana ar rentgenstaru tomogrāfu. Pēc līmes sacietēšanas paraugus sazāgēja mazākos (apmēram $5 \times 5 \times 20$ mm). Paraugus skenēja ar Gentes universitātē (Ghent University, Belģija) konstruētu rentgenstaru tomogrāfu. Izzāgēto paraugu nostiprina uz grafita stieņa platformas, kas pārbaudes laikā griežas ap savu asi (rotācijas solis 0.18°). Ar datorprogrammas filtru palīdzību tiek noņemti fona trokšņi, lai uzlabotu attēlu. No iegūtajiem attēliem noteica līmes iespiešanās dzīlumu, lielāko gaisa ieslēgumu lielumu līmes šuvē, agrīnās un vēlīnās koksnes platumu, kā arī lielāko sveku kanālu lielumu. Kopējais parauga noskenētais attēls sastāv no apmēram 1000 slāniem. Mērījumu biezums: iespiešanās dzīlums ik pēc 10 slāniem 5 vietās; gaisa ieslēgumu lielums, agrīnās un vēlīnās koksnes platumis, sveku kanālu lielums ik pēc 20 slāniem 2 vietās.

Kontaktleņķa noteikšanas metode. Katrai koka sugai un mitrumam izmantoja vismaz divas paralēlos paraugu kopas. Katram testa šķidrumam un paraugam reģistrēja kontaktleņķus vismaz 10 pilieniem. Testa šķidruma piliena tilpums 3 μl . Testa šķidruma pilienu uz parauga virsmas uzlika, izmantojot elektroniskās dozēšanas iekārtas šķirces. Testa šķidruma pilienu izveidošanos un tā formas maiņu uz koksnes virsmas ierakstīja video režīmā ar ātrumu 25 kadri/sekundē. Pēc tam analizēja katru uzņemto video kadru, izmantojot dinamisko izsekošanas režīmu un kontaktleņķi noteica ar Laplasa piliena kontūras nogludināšanas un optimizācijas metodi, kas iekļauta DataPhysics OCA20 programmatūrā.

Brīvās energijas aprēķināšanas metode. Cietu vielu (koksnē un līmes) virsmas brīvo energiju, tās Lifšīca van der Valsa, skābes un bāzes komponentes aprēķināja pēc Skābes-Bāzes metodes (Gingl u.c., 2002). Virsmas brīvo energiju aprēķināja pēc nomērītajām vidējām kontaktleņķa vērtībām katram testa šķidrumam. Virsmas brīvo energiju aprēķināja pēc 2.1. vienādojuma, izmantojot dotās testa šķidrumu virsmas spraigumu vērtības (Gindl et al., 2002):

$$(1 + \cos \theta)\gamma_{lv} = 2 \left(\sqrt{\gamma_{sv}^{LW} \gamma_{lv}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+} \right) \quad (2.1.)$$

- kur γ - virsmas brīvā enerģija / *surface free energy*, N m⁻¹;
 γ^{LW} - virsmas brīvās energijas Lifšica van der Valsa komponente / *Lifshitz-van der Waals component of surface free energy*, N m⁻¹;
 γ^+ - virsmas brīvās energijas eletronu-akceptora komponente / *electron-acceptor component of surface free energy*, N m⁻¹;
 γ^- - virsmas brīvās energijas elektronu-donora komponente / *electron-donor component of surface free energy*, N m⁻¹.
Simboli s , l un v pie γ atbilst attiecīgi cetas vielas, šķidruma vai gāzveida fāzei / *Symbols s, l and v at γ correspond to a solid, liquid or gaseous phase.*

Termodinamiskā adhēzijas darba aprēķināšana. Termodinamisko adhēzijas darbu (W_A) aprēķināja no iegūtajām virsmas energijas vērtībām. Virsmas energijas polārās un dispersās komponentes vērtības aprēķināja, izmantojot Owens-Wendt-Rabel-Kälbe pieeju, kā arī nemot vērā ūdens klātbūtni koksnes-līmes sistēmā (Balda, 2012; Clint, Wicks, 2001). Termodinamisko adhēzijas darbu (W_A) līmes mijiedarbībai ar koksni, kurā iesaistītas 3 robežvirsmas un ūdens, var izteikt ar 2.2. vienādojumu:

$$W_A = 2 \left(\gamma_w^d + \gamma_w^p + \sqrt{\gamma_s^d \gamma_g^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_g^p} - \sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_s^p \gamma_w^p} - \sqrt{\gamma_g^d \gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_g^p \gamma_w^p} \right) \quad (2.2.)$$

- kur γ - cetas vielas vai šķidruma brīvā virsmas enerģija / *solid or liquid surface free energy*, N m⁻¹.
Pakāpes rādītāji pie γ apzīmē virsmas energijas disperso (d) vai polāro (p) komponenti; apakšējie rādītāji – ūdenim (w), koksnei (s) vai līmei (g) / *exponents at γ denote the surface energy dispersive (d) or polar (p) components; bottom indicators – for water (w), wood (s) or glue (g).*

Līmsavienojuma izturības pret atslānošanos noteikšana. Izturību pret atslānošanos noteica saskaņā ar standartu EN 302-2:2013.

Līmsavienojuma adhezīvā stiprība stiepē-bīdē. Adhezīvo stiprību stiepē-bīdē noteica saskaņā ar standartu EN 302-1:2013, pieliekot spēku paraugiem līmes kārtīnas plaknes virzienā, nosakot bīdes stiprību.

Līmsavienojuma stiprība stiepē perpendikulāri līmsavienojuma plaknei. Stiprību stiepē perpendikulāri līmsavienojuma plaknei noteica saskaņā ar standartu EN 302-3:2013. Līmsavienojumu, kas bija novēcināts cikliskā temperatūras un mitruma iedarbībā, sloganā stiepē, perpendikulāri līmsavienojuma plaknei.

Līmsavienojuma adhezīvā stiprība stiepē-bīdē pēc koksnes rukuma.
Koksnes rukuma ietekmi uz adhezīvo stiprību stiepē-bīdē noteica saskaņā ar standartu EN 302-4:2013 3 paralēlajiem paraugiem.

Līmsavienojuma ilgizturība. Par līmsavienojuma ilgizturības parametru izvēlēta bīdes stiprība līmsavienojumiem saskaņā ar standarta LVS EN 14080:2013 D pielikumu. Katram mitrumam un koksnes sugai izgatavoti 3 paralēlie paraugi, no kuriem viens ir references paraugs (uzglabāts istabas temperatūrā), bet pārējie divi paraugi pakļauti atšķirīgiem ilgizturības cikliem.

Ilgizturības cikli izvēlēti saskaņā ar standartu LVS EN ISO 9142:2003. Izmantoti divu veidu cikli: pirmā veida ilgizturības cikls (paraugi izturēti 2 ciklus) ietver izturēšanu $(+23 \pm 2)$ °C temperatūrā pie relatīvā mitruma $\geq 90\%$ un izturēšanu $(+70 \pm 2)$ °C temperatūrā pie relatīvā mitruma $\leq 30\%$; otrā veida ilgizturības cikls (paraugi izturēti 4 ciklus) ietver izturēšanu (-25 ± 2) °C temperatūrā un izturēšanu $(+23 \pm 2)$ °C pie relatīvā mitruma $\geq 90\%$. Paraugi pirms pārbaudes bīdē izturēti 2 nedēļas istabas temperatūrā pie relatīvā gaisa mitruma $(50 \pm 5)\%$ R.H.. Bīdes stiprību noteica, izmantojot Zwick Roell Z100 (Zwick GmbH & Co. KG) ar slogošanas ātrumu 2 mm min⁻¹.

Datu statistiskā apstrāde. Pētījumā iegūto skaitlisko rezultātu vidējos lielumus un standartnovirzes, determinācijas un korelācijas koeficientus, datu būtiskumu pie p vērtības 0.05 aprēķināja, izmantojot Excel 2016 (Microsoft Office). Tā kā mērījumu skaits katrā noteiktajā metodē ir zem 30, tad standartnoviržu aprēķinos nemts vērā Stjūdenta kritērijs pie 95 % ticamības (Arhipova, Bāliņa, 2003).

3. PĒTĪJUMA REZULTĀTI UN TO ANALĪZE

Nodaļā aprakstīti koksnes līmsavienojuma termodinamiskā adhēzijas darba ietekmējošie faktori (izejvielu raksturojošās īpašības), kontaktlenķu noteikšanas metodika, virsmas enerģijas un termodinamiskā adhēzijas darba aprēķins, kā arī to saistība ar mehāniski noteikto adhēzijas stiprību un koksnes mitrumu.

3.1. Virsmas raupjums

Koksnes virsmas raupjums ir atkarīgs no dažādiem ārējiem (virsmas apstrādes veida, ātruma un ilguma) un materiāla faktoriem (koksnes sugars, blīvuma, ķīmiskā sastāva, gadskārtu gredzenu platuma un daudzuma, agrīnās un vēlinās koksnes). Virsmas raupjuma palielināšana ne vienmēr rada augstāku stiprību, tāpēc, ka līme nespēj iespiesties virsmas dzīļajās ieļejās, atstāj tukšumus līmes-koksnes robežvirsmā un rada spriegumu koncentrācijas līmsavienojumā (Moghadamzadeh et al., 2011). Palielinoties kontaktlenķim un virsmas raupjumam, samazinās līmes adhēzija, radot vājākas līmsavienojuma fizikālās un mehāniskās īpašības (Baharoğlu et al., 2012). Samazinot virsmas raupjumu,

samazinās kontaktlenķa vērtības. Zemāka kontaktlenķa vērtība liecina par labāku virsmas slapējamību, kas nodrošina augstu līmsavienojuma stiprību. No otras puses līmes ieķilēšanai substrātā ir nepieciešama virsma ar noteiktu raupjumu.

Virsmas raupjumu sacietējušām līmēm (uz polietilēna (PE) vai stikla virsmas), egles un priedes koksnes virsmai un ar līmēm pārklātai koksnes virsmai noteica, izmantojot AFM un profilometrus. Izmantotā AFM mēriņumu diapazons ir līdz $2 \mu\text{m}$, tādējādi daudzi mēriņumi veikti ar profilometriem. Paraugiem noteica tādus virsmas raupjuma raksturošos parametrus kā R_a , R_z un R_{max} .

Virsmas raupjuma vērtības nepārklātai egles un priedes koksnei apkopotas 3.1. tabulā. Koksnes paraugi izgatavoti ar atvērtām traheīdām un šķiedru virzieni attiecībā pret virsmu ir 45° leņķi. Paraugu virsmas tieši pirms pārbaudes apstrādātas, izmantojot saspiestu gaisu, lai noņemtu putekļus, bet nav speciāli apstrādātas ar smilšpapīru vai frēzi.

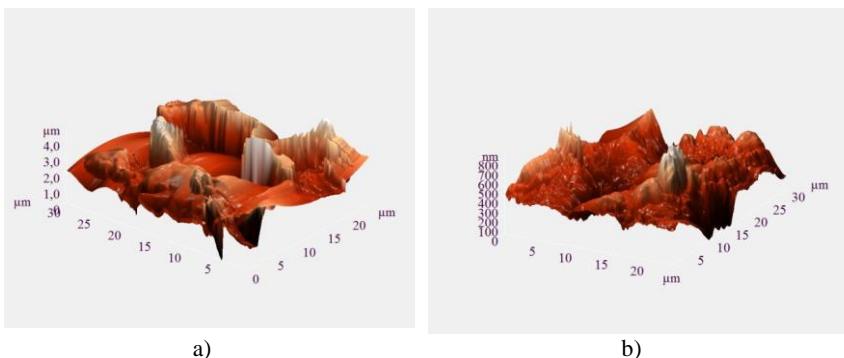
3.1. tabula / *Table 3.1.*
Nepārklātas koksnes virsmas raupjums
Surface roughness of uncoated wood

Koksne / Wood	Izmantotā iekārta / Used device	$R_a, \mu\text{m}$	$R_z, \mu\text{m}$	$R_{max}, \mu\text{m}$
Priede (agrīnā koksnē) / Pine (early wood)	AFM	0.792 ± 0.271	0.904 ± 0.361	1.338 ± 0.590
Priede (vēlinā koksnē) / Pine (late wood)	AFM	0.426 ± 0.165	0.643 ± 0.277	0.793 ± 0.311
Egle (agrīnā koksnē) / Spruce (early wood)	profilometrs PS1	13.005 ± 4.648	-	-
Egle (vēlinā koksnē) / Spruce (late wood)	AFM	1.218 ± 1.371	1.172 ± 1.343	2.699 ± 2.674
	profilometrs PS1	13.348 ± 15.471	-	-
	profilometrs M2	2.461 ± 1.006	13.600 ± 4.642	18.967 ± 8.565

Priedes agrīnās un vēlinās koksnes virsmas raupjums ir būtiski ($p < 0.05$) mazāks salīdzinājumā ar egles koksni, kā arī mēriņumu izkliede ir daudz mazāka. Agrīnās un vēlinās priedes koksnes AFM virsmas attēli redzami 3.1. attēlā. Priedes koksnes vidējā raupjuma vērtības ir mazākas, salīdzinot ar citu autoru iegūtajiem rezultātiem, jo atšķiras gan šķiedru virzieni, gan izmantotās mēriņierīces. Ozcan et al. (2012) savos mēriņumos ieguva priedes koksnei R_a vērtības $4.32\text{-}4.90 \mu\text{m}$ radiālā un $3.60\text{-}4.88 \mu\text{m}$ tangenciālā virzienā, attiecīgi R_{max} vērtības $25.0\text{-}38.8 \mu\text{m}$ un $29.8\text{-}42.3 \mu\text{m}$. Savukārt Hiziroglu et al. (2014)

iegūtie priedes virsmas raupjuma rezultāti: R_a 7.41 μm , R_z 35.43 μm , R_{\max} 50.93 μm .

Egles agrīnās koksnes virsmas raupjums AFM un profilometra M2 mērījumu diapazonā neiekļaujas, tāpēc mērīts tikai ar profilometru PS1. Egles vēlīnās koksnes mērījumi ar trīs dažādām iekārtām parāda mērījumu rezultātu atšķirības pat vienas sugas ietvaros.

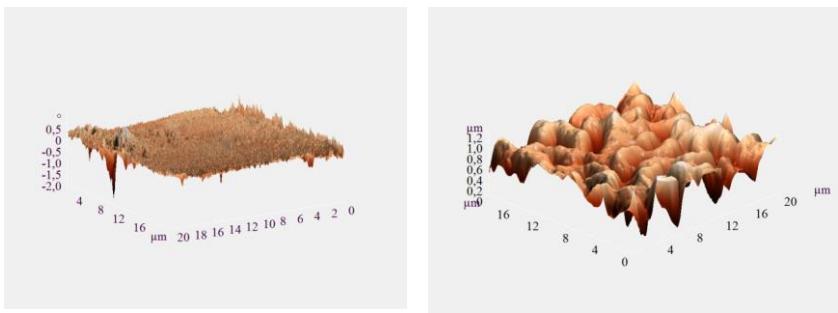


3.1. att. Ar AFM noteiktais priedes agrīnās (a) un vēlīnās (b) koksnes virsmas raupjums

Fig. 3.1. Surface roughness of pine early (a) and late (b) wood usinf AFM

Ar LīmiIII pārklātas priedes un egles koksnes virsmas raupjumu nevarēja noteikt, jo virsmas raupjuma vērtības pārsniedza izmantoto iekārtu mērījumu intervālus. To var izskaidrot ar gāzes izdalīšanos, veidojot gāzes ieslēgumus un raupjāku virsmu. Līmel un LīmeII ieplūst priedes koksnes porās, tādējādi nogludinot virsmu, kas samazina R_a vērtības. Savukārt LīmeIV, LīmeV, LīmeVI uz priedes koksnes palielina R_a vērtības pat 10 reizes. Egles koksnes gadījumā visi līmju pārklājumi būtiski ($p < 0.05$) samazina koksnes virsmas raupjumu, vislielāko samazinājumu R_a vērtībā sniedz LīmeIV, samazinot vērtību par 73 %. Iegūtās R_a vērtības priedes koksnei ir robežās no 0.009 μm ar LīmiI pārklātai virsmai līdz 7.440 μm ar LīmeVI pārklātai virsmai. R_a vērtības egles koksnei ir robežās no 1.418 μm ar LīmeII pārklātai vēlīnās koksnes virsmai līdz 10.092 μm ar LīmeII pārklātai virsmai, nosakot ar PS1 profilometru.

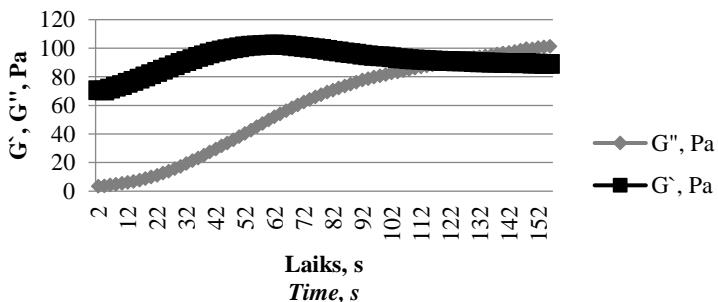
LīmesI pārklājuma uz priedes koksnes un LīmesII pārklājuma uz priedes agrīnās koksnes raupjums, kas noteikts ar AFM, redzams 3.2. attēlā.



3.2. att. Ar AFM noteiktais LīmesI (a) pārklājuma uz priedes koksnes un LīmesII (b) pārklājuma uz priedes agrīnās koksnes raupjums
Fig. 3.2. Surface roughness of pine wood covered with GlueI (a) and pine early wood covered with GlueII (b) using AFM

3.2. Līmju reoloģiskās īpašības

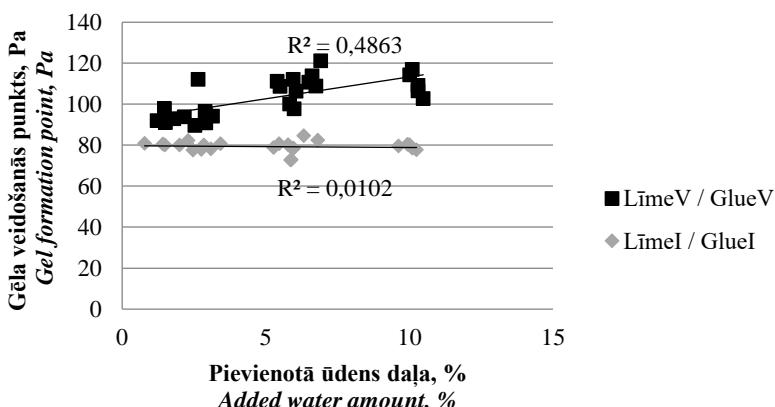
Ar mērķi noteikt ūdens ietekmi uz līmes cietēšanas procesu, pievienoja līmei ūdens masas daļu no 0.9 līdz 10.0 %. Pievienotais ūdens daudzums modelē plāsu koksnes mitrumu: no žāvētas līdz mitrumam virs šķiedru piesātinājuma punkta. Šādu diapazonu savos pētījumos izmantojusi arī Sterley et al. (2012). Ar oscilējošu iedarbību noteica tādas līmju viskoelastīgās īpašības kā komplekso dinamisko viskozitāti ($\dot{\eta}$), fāžu leņķi (δ), elastīgās komponentes moduli (G'), viskozās komponentes moduli (G'') atkarībā no reakcijas laika pie nemainīgas frekvences 1 Hz un 5 % deformācijas (oscilācijas režīmā) katram paraugam. Gēla veidošanās punkts ir elastīgās un viskozās komponentes moduļu krustpunkts (skatīt 3.3. attēlu).



3.3. att. Viskoziās un elastīgās komponentes moduļu vērtības LīmeiV (ar 0.9 % ūdens daļu) laikā

Fig. 3.3. Viscous and elastic component modules in time for GlueV (with 0.9 % added water)

Lai arī pētījumā izmantotās līmes (LīmeI un LīmeV) ir vienkomponenta PU līmes, to cietēšanas process ir atšķirīgs. Ķīmiskais sastāvs līmēm zināms tikai to ražotājiem. Gēla veidošanās punkts atkarībā no pievienotās ūdens masas daļas katrai līmei ir atšķirīgs (skatīt 3.4. attēlu). LīmeiV iegūta vidēji cieša sakarība ($R^2 = 0.486$) starp gēla veidošanās punktu un pievienoto ūdens masas daļu, savukārt LīmeiI nav iegūta sakarība ($R^2 = 0.010$) starp šiem diviem rādītājiem. Tas norāda, ka pievienotā ūdens masas daļa neietekmē LīmesI cietēšanas ķīmiju, tāpēc šī līme ir piemērota koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmēšanai. Kopumā gēla veidošanās punkts LīmeiV ir būtiski ($p < 0.05$) lielāks (apmēram par 10-40 Pa) salīdzinājumā ar LīmiI.

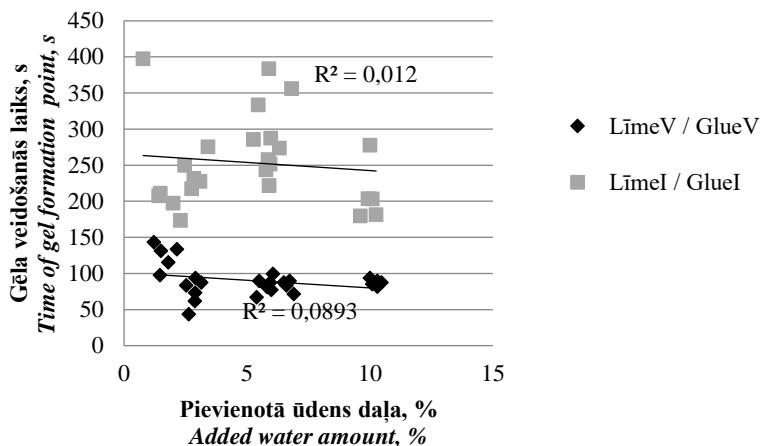


3.4. att. Gēla veidošanās punkts atkarībā no pievienotās ūdens masas daļas

Fig. 3.4. *Gel formation point depending on the added water amount*

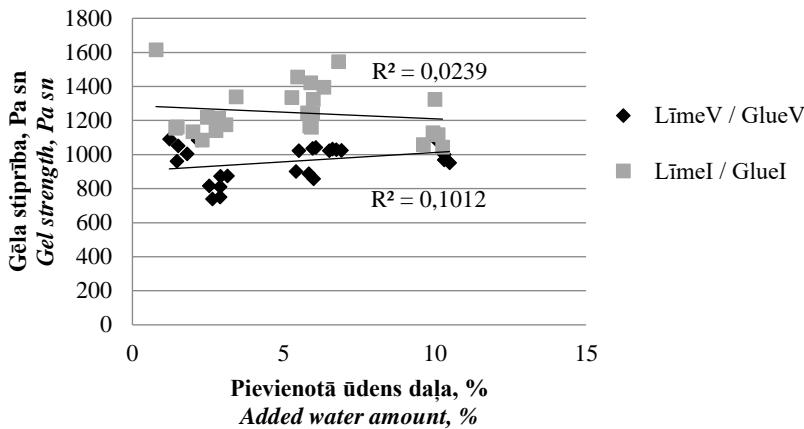
Vidējais gēla veidošanās punkta laiks LīmeiI un LīmeiV praktiski nav atkarīgs no pievienotās ūdens masas daļas (skatīt 3.5. attēlu). Gēla veidošanās laiks būtiski ($p < 0.05$) ātrāks bija LīmeiI (apmēram 3 reizes), kas nosaka līmsavienojuma īšāku atvērto montāžas laiku, ja izmanto LīmiI. Tomēr saglabājās gēla punkta samazināšanās tendence, palielinoties pievienotā ūdens masas daļai, kas gan rezultātu lielās izkliedes dēļ nav statistiski ticama. Tas sakrīt ar citu autoru pētījumos (Sterley et al., 2012) iegūtajiem rezultātiem – palielinoties pievienotajam ūdens daudzumam, palielinās cietēšanas ātrums. Sterley et al. pētījumā elastīgās komponentes modulis būtiski pieauga īšā laika periodā ar 2.6 un 5.6 % ūdens piedevu. Tomēr virs un zem šīm ūdens saturā vērtībām reaģētspēja bija zemāka. Secināts, ka ūdens piedeva virs 5.6 % plastificē polimēru, kas rada zemāku stingumu. Savukārt ūdens piedeva zem 2.6 % ir tik maza, ka elastīgās komponentes modulis pieaug ļoti lēnām. Neskatoties uz to gēla veidošanās punktu sasniedza visos gadījumos (Sterley et al., 2012).

Diemžēl LīmesIII cietēšanas laiks bija ļoti īss, tādējādi nebija iespējams veikt mērījumus ar izvēlēto metodi. Līdz ar to pētījumam izmantoja tikai 2 līmes.



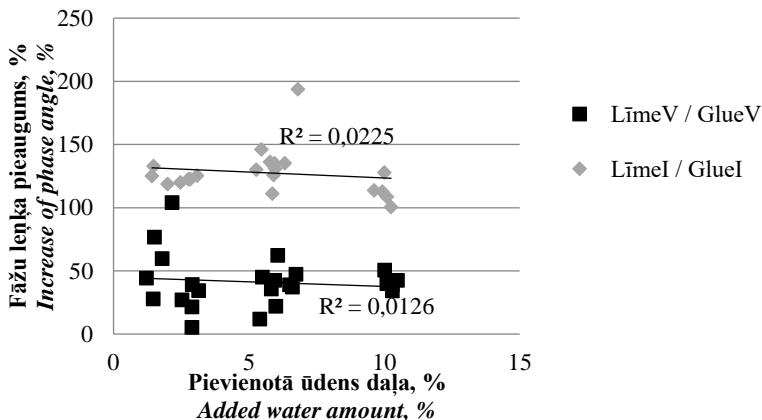
3.5. att. Gēla veidošanās laiks atkarībā no pievienotās ūdens masas daļas
Fig. 3.5. Time of gel formation point depending on the added water amount

Gēla stiprība atkarībā no pievienotās ūdens masas daļas uzrāda ļoti zemu sakarību. LīmesI gēla stiprības vērtības ir būtiski ($p < 0.05$) augstākas salīdzinājumā ar LīmiV (skatīt 3.6. attēlu). Pievienotā ūdens masas daļa būtiski nozīmīgi neietekmē gēla stiprību, kas liecina par līmes īpašību mazo atkarību no koksnes lielā ūdens saturā. Ātrāk veidojošais LīmesI gēls uzrāda augstāku gēla stiprību salīdzinājumā ar lēnāk cietējošo LīmiV. LīmesV gēla stiprībai ir tieksme palielināties, palielinot pievienotā ūdens masas daļu, kamēr LīmeI tā ir ar pretēju tendenci.



3.6. att. Gēla stiprība atkarībā no pievienotās ūdens masas daļas
Fig. 3.6. Gel strength depending on the added water amount

Poluiretāna līmju salīdzinoši lielo poluiretāna līmju fāžu leņķi cietēšanas laikā parasti izskaidro ar CO_2 gāzes ieslēgumu veidošanos līmē (Stapf et al., 2013). Ūdens klātbūtne līmes šuvē nodrošina mitrumā cietējošu līmju cietēšanu, bet tas izraisa arī CO_2 rašanos. Fāžu leņķa pieaugums cietēšanas laikā dots 3.7. attēlā. Fāžu leņķa pieaugums mērījuma laikā norāda, ka notiek CO_2 rašanās mērījuma laikā un sinusoidālā nobīde starp maksimālo bīdes sprieguma un bīdes deformācijas vērtībām palielinās. LīmeI uzrāda būtiski ($p < 0.05$) augstākas vērtības salīdzinājumā ar LīmeV. Abām līmēm fāžu leņķa pieauguma, palielinotās pievienotās ūdens masas daļai ir ar tendenci samazināties, bet tā neapstiprinās statistiski iepriekš norādīto iemeslu dēļ un varam secināt, ka fāžu leņķa pieaugums nav atkarīgs no pievienotās ūdens masas daļas. Tas norāda uz LīmesI un LīmesV piemērotību koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmēšanai.



3.7. att. Fāžu leņķa pieaugums cietēšanas procesa laikā atkarībā no pievienotās ūdens masas daļas

Fig. 3.7. Increase of phase angle increase during curing process depending on the added water amount

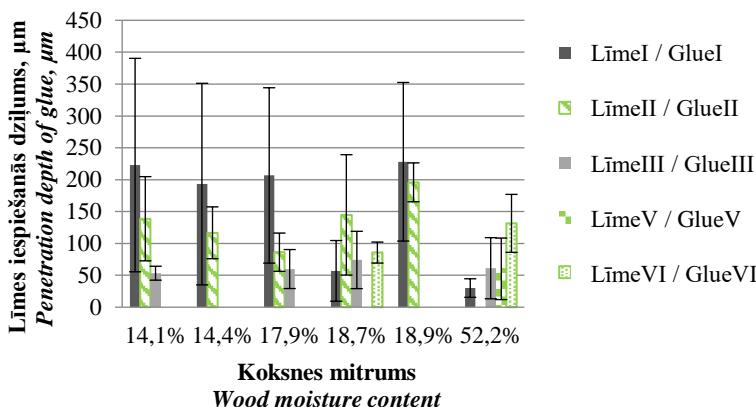
Iegūtie līmju reoloģisko īpašību rezultāti (laiks līdz gēla veidošanās punkta sasniegšanai, gēla stiprība, līmes plastificēšana ar ūdeni) liecina par līmju izmantošanu koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmēšanas procesos. Izmantotajām līmēm nav būtisku īpašību izmaiņu atkarībā no pievienotās ūdens masas daļas. Ja gēla veidošanās punktā līmes viskozitāte ir par augstu un laiks līdz gēla veidošanās punktam par ūsu, līme nespēs pietiekami iespiesties koksnei un var veidoties vājš līmsavienojums. Pat ja līmes šķērssaitīšanās notiek un izveidojas saites ar koksni, koksne esošais ūdens var darboties kā līmes plastifikators, padarot to mīkstāku. Līmēšanas procesa laikā ir svarīgi izvairīties no gariem atvērtās montāžas laikiem, kas var radīt līmes sacietēšanu pirms līmsavienojuma izveidošanas.

3.3. Līmes iespiešanās dzīlums

Slapējamība ir virsmas nosacījums, kas nosaka cik ātri šķidrums mitrinās un izplatīsies pa virsmu vai to atgrūdīs, un tas neizplatīsies pa virsmu. Līmēm jāslapē, jāaplūst un jāiespiežas koksnes šūnu struktūrā, lai nodrošinātu ciešu kontaktu ar molekulām koksnes virsmā (Rehn et al., 2003). Virsmas slapējamība un kapilaritāte ietekmē līmes ieplūšanu substrātā (Ozdemir, Hiziroglu, 2007). Līmes mazāka molekulmasa nodrošina labāku virsmas slapējamību, taču pārāk liela daļa mazas molārās masas molekulas var izraisīt pārmērīgu iespiešanos substrātā un tādējādi veidot „sausu” (nepietiekamu) līmsavienojumu. Pieaugot līmes molekulmasai, pieaug tās kontaktleņķis un tādējādi samazinās virsmas slapējamība (Gavrilović-Grmuša et al., 2013; Gindl et al., 2003).

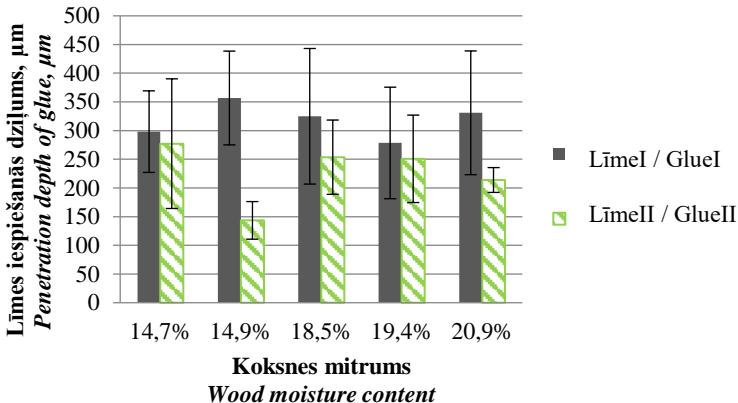
Līmju iespiešanās dzīlums atkarīgs no izmantotās līmes īpašībām, koka sugas un tās anatomiskās uzbūves, un tas var pat atšķirties vienas sugas ietvaros. Paaugstinātā spiedienā skujkokus var piesūcināt pilnībā. Mazāk caurlaidīgos skujkokos ieplūšana notiek grūtāk – dažus centimetrus traheīdu virzienā un tikai 1-2 mm šķērsvirzienā. Savukārt lapkokiem iespiešanās dzīlums ir vēl mazāks. Atšķirīgs iespiešanās dzīlums vērojams kodolkoksnē un aplievas koksnei dēļ strukturālās un kīmiskās atšķirības (Rowell, Banks, 1985). Iespiešanās tilpumā palielina virsmas laukumu, kurā starpmolekulārie spēki un kīmiskās saites nodrošina adhēziju, sacietējušā līme nodrošina mehānisko ieķilešanos un notur substrātus kopā. Kopumā zemas viskozitātes līmes iespiežas dzīlāk kā augstas viskozitātes līmes. Tomēr vairāku iemeslu dēļ starp tiem nepastāv tieša korelācija - plūsmas izmaiņa cietēšanas laikā ir nevienmērīga un dinamiska, notiek mijiedarbība starp līmi un koksni (piemēram, mitruma un līmes komponentu apmaiņa ar koksnes šūnu sienām), neviensmērīgs temperatūras sadalijums (karstās preses līmēšanas procesā), neprognozējams līmju bides ātrums līmēšanas laikā (ko ietekmē mainīgā viskozitāte) (Gindl et al., 2003).

Līmju iespiešanās priedes koksnei dzīluma (līmes šuve kopā ar līmi, kas iespiedusies koksnes substrātos uz abām pusēm no līmes šuves) rezultāti atkarībā no līmes un mitruma koksnei parādīti 3.8. attēlā.



3.8. att. Līmes iespiešanās dzīlums priedes koksnei
Fig. 3.8. Penetration depth of glue into pine wood

Līmes iespiešanās dzīlums egles koksnes līmsavienojumos atkarībā no koksnes mitruma un līmes veida parādīta 3.9. attēlā.



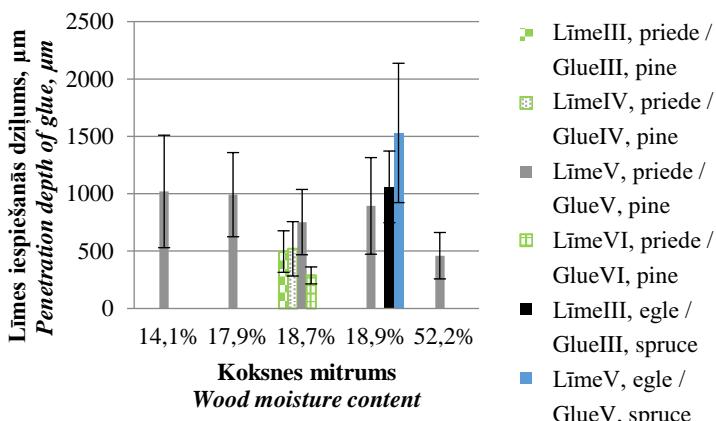
3.9. att. Līmes iespiešanās dziļums egles koksne
Fig. 3.9. Penetration depth of glue into spruce wood

Lai gan egles un priedes koksni uzglabāja vienādos apstāklos (eksikatoros virs piesātinātiem sāls šķidumiem), iegūtais gala mitrums bija atšķirīgs. Tas skaidrojams ar atšķirīgo anatomisko un ķīmisko uzbūvi, absorbcijas spēju pēc izzūšanas, agrinās un vēlīnās koksnes sadalījumu, kā arī ar absorbcijas izotermu histerēzes cilpas platumu. Līmes iespiešanās dziļums egles koksne bija dziļaks salīdzinājumā ar priedes koksni, ko nevar izskaidrot ar koksnes anatomisko struktūru – traheīdu izmēri lielāki bija priedes koksnei. Tas skaidrojams ar egles koksnes augstāku virsmas enerģiju pie attiecīgā mitruma salīdzinājumā ar priedes koksni. Augstākas energijas virsmas ir vieglāk slapēt kā zemākas energijas, līdz ar to vieglāk iespiesties koksnei. Priedes koksnes gadījumā līmes iespiešanās dziļums nav atkarīgs no koksnes mitruma, iegūta vāja korelācija (R diapazonā no 0.240 līdz 0.370, $p > 0.05$). LīmesI gadījumā līmes iespiešanās dziļums variē no 30 μm (pie MS = 52.2 %) līdz 228 μm (pie MS = 18.9 %), kas ir arī maksimālā un minimālā vērtība no visiem iegūtajiem rezultātiem. Arī egles koksnes gadījumā līmes iespiešanās dziļums nav atkarīgs no koksnes mitruma – iegūta ļoti vāja korelācija ($R = 0.003$ un 0.004 , $p > 0.05$). Līmes iespiešanās dziļums ir pretējs līmu viskozitātei - pie zemākas viskozitātes iegūts mazāks iespiešanās dziļums. Līmes iespiešanās dziļums ir robežās no 144 μm (LīmeII, $\eta = 2.4 \text{ Pa s}$, koksnes mitrums 14.9 %) līdz 356 μm (LīmeI, $\eta = 6.5\text{--}9.5 \text{ Pa s}$, koksnes mitrums 14.9 %). Līmes iespiešanās dziļums ir atkarīgs ne tikai no līmes viskozitātes, bet arī kapilāru ģeometrijas, kapilāra (koksnes) un līmes virsmas enerģijas un līmes plūsmas ātruma, kas var ietekmēt gan līmes viskozitāti, gan virsmas enerģiju.

Tomēr pētījumos ar krāsām un pārkļājumiem (alkīda sveķi, alkīda emulsija, akrila dispersija) de Meijer et al. (2001) pierādījis, ka palielinoties priedes un egles koksnes mitrumam (no 2 līdz 28 %), iespiešanās dziļums koksnei palielinās. Palielinoties mitrumam, koksnes šūnu sienas ir mazāk spējīgas

absorbēt ūdeni vai organiskos šķīdinātājus (de Meijer et al., 2001). Paris, Kamke (2015) pētījumā izmantoja duglāziju, terpentīna priedi, PVA, MDI saturošas līmes un aprēķina metodi. Rezultātā ieguva būtisku ietekmi sugai un izmantotajai līmei - PVA līmes iespiešanās dzīlums duglāzījā bija 15.8 μm , MDI līmes – 154 μm ; PVA līmes iespiešanās dzīlums terpentīna priedē bija 18.4 μm , MDI līmes – 229 μm (Paris, Kamke, 2015). Arī Hass et al. (2012) pētījumos noskaidroja, ka PU prepolimēru iespiešanās dižskābarža koksne ir daudz dzīlāka salīdzinājumā ar PVA un UF līmēm. Tas saistīts ar to, ka izmantotais tīrais prepolimērs bija bez pildvielām un piedevām. Viskozitātes izmaiņas notiek tikai polimerizācijas dēļ, un prepolimēra polimerizācija notiek ilgi pēc iespiešanās koksnē. Savukārt, PVA līme uzrāda līdzīgu iespiešanās mehānismu kā UF līme – noteikta biezuma līmes šuve un tikai niecīga līmes iespiešanās koksnes struktūrā, aizpildot apstrādes procesā nogrieztos un atvērtos traukos (Hass et al., 2012).

Līmes iespiešanās dzīlums atkarībā no koksnes sugars, līmes veida un mitruma no rentgenstaru tomogrāfijas mēriņumiem apkopoti 3.10. attēlā.



3.10. att. Līmes iespiešanās dzīlums rentgenstaru tomogrāfijas pārbaudēs

Fig. 3.10. Penetration depth of glue using X-ray tomography

Ar rentgenstaru tomogrāfiju noteiktajais līmes iespiešanās koksnē dzīlums ir daudzreiz lielāks (70-85 %) salīdzinājumā ar mikroskopijas pētījumiem. Rentgenstaru tomogrāfijas mēriņumiem nav izmantoti tieši tie paši paraugi, kas fluorescences mikroskopijas mēriņumiem. Sugas neviendabīgums ietekmē iegūtos rezultātus. Iegūta vidēji cieša korelācija ($R = 0.710$) starp priedes koksnes mitrumu un LīmesV iespiešanās dzīlumu. Pieaugot mitrumam, samazinās līmes iespiešanās dzīlums. Egles koksnē līmes iespiešanās dzīlums ir lielāks salīdzinājumā ar priedes koksni par 16-42 %. Mazākais iespiešanās dzīlums iegūts priedes koksnei ar mitrumu 18.7 % un LīmiVI (288 μm), lielākais egles koksnēi ar mitrumu 20.9 % un LīmiV (1530 μm). Tomēr viens paraugs no

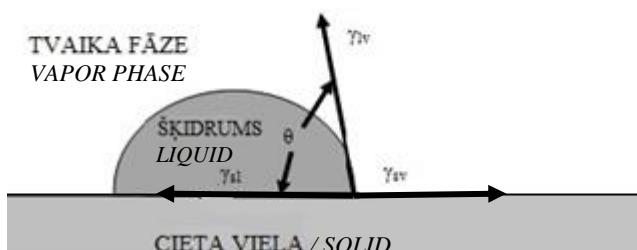
līmsavienojuma nedod informāciju par visu līmes šuvi kopumā. Tajā pašā laikā metode ir nedestruktīva un no iegūtajiem attēliem var iegūt vairāk informāciju par izplatību šuves dziļumā, kā arī vieglāk noteikt līmes iespiešanās dziļumu, jo līme un koksne atšķiras konstrastaināk salīdzinājumā ar mikroskopijā iegūtajiem attēliem.

Koksnes virsmas slapējamību un līdz ar to līmes iepļūšanu/iespiešanos koxsnē var paredzēt ar dažādām metodēm. Viena no tām ir kontaktlenķa noteikšana un virsmas enerģijas aprēķināšana, pēc kuras vērtībām vieglāk izprast adhēzijas mehānisma veidošanos.

3.4. Kontaktlenķis un virsmas enerģija

Kontaktlenķis jeb trīs fāžu kontaktlenķis ir lenķis starp cietas vielas virsmu un pieskari, kas novilkta triju fāžu (šķidruma, tvaika un cietas vielas) robežvirsmā. Lenķi Θ 3.11. attēlā, kas veidojas starp cietas vielas virsmu un šķidruma piliena kontūras tangenti sauc par kontaktlenķi jeb slapināšanas lenķi. Trīs starpfāžu enerģijas nosaka šķidruma piliena formu uz cietas virsmas:

- šķidruma virsmas enerģija $\gamma_v = \sigma$;
- šķidruma un cietas vielas robežvirsmas enerģija γ_{sl} ;
- cietas vielas virsmas enerģija γ_{sv} .



3.11. att. Šķidruma piliena uz cietas virsmas kontaktlenķa jeb slapināšanas lenķa veidošanās triju veida virsmas enerģiju līdzsvara ietekmē (Gindl et al., 2001, Baldan, 2012)

Fig. 3.11. Contact angle or wetting angle formation of liquid drop on solid surface with influence of three types of surface energy (Gindl et al., 2001, Baldan, 2012)

Līdzsvara gadījumā (nemainīga šķidruma piliena forma) šī lenķa lielumu nosaka triju mijiedarbojošos virsmas enerģiju: šķidrums/tvaiks un cieta viela/tvaiks līdzsvars saskares vietā. Tā vērtība ir fizikāli-kīmiska vairākfāžu sistēmas īpašība un ir atkarīga no cietas vielas/šķidruma, šķidruma/tvaika un cietas vielas/šķidruma robežfāžu enerģijām (Nowak et al., 2013; Baldan, 2012; Koopal, 2012; Unsal et al., 2011). Pie konstanta spiediena un temperatūras līdzsvara kontaktlenķis ir saistīts ar starpfāžu enerģijām un aprēķināms,

izmantojot Junga vienādojumu (3.18. vienādojums) (Weber, Stanjek, 2014; Nowak et al., 2013; Baldan, 2012; Koopal, 2012):

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} - \gamma_{lv} \cos \theta \quad (3.1.)$$

- kur θ - līdzsvara kontaktlenķis / *equilibrium contact angle*, °;
 γ_{lv} - šķidruma/tvaika robežfāzes virsmas brīvā enerģija / *surface free energy of liquid/vapor interfacial phase*, N m⁻¹;
 γ_{sv} - cetas vielas/tvaika robežfāzes virsmas brīvā enerģija / *surface free energy of solid/vapor interfacial phase*, N m⁻¹;
 γ_{sl} - cetas vielas/šķidruma robežfāzes energija / *surface free energy of solid/liquid interfacial phase*, N m⁻¹.

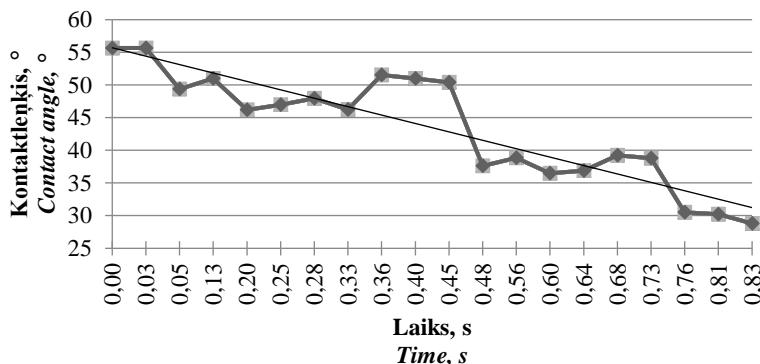
Koksne ir sarežģīts materiāls, un tās slapējamība ir atkarīga no daudziem faktoriem, piemēram, sugars, koksnes veida (vēlinā, agrinā koksne, skujkoku, lapkoku un kīmiskā sastāva), iepriekšējās vēstures jeb augšanas apstākļiem – ūdens, gaismas, laikapstākļiem, bioloģiskās iedarbības un žāvēšanas metodes, šķiedru orientācijas, virsmas vecuma. Koksne kā sarežģīts kompozītmateriāls ir ar heterogēnu, raupju un porainu virsmu. Tādējādi sagaidāma tās un šķidruma kontaktlenķu histerēze (Nowak et al., 2013; Gindl et al., 2001). Kontaktlenķa vērtība ir stipri atkarīga no mērīšanas apstākļiem: tehnikas, cetas vielas virsmas kvalitātes, šķidrumu tūrības, izmēra un šķidras vielas-tvaika robežvirsmas veidošanās. Lai nodrošinātu salīdzināmus rezultātus, jākontrolē substrāta virsmas kvalitāte, testēšanas šķidruma kvalitāte un piliena tilpums. Piliena iztvaikošana ir atkarīga no šķidruma virsmas lieluma. Jāpievērš uzmanība piliena uzlikšanai un piliena izmēram (Moraila-Martínez et al., 2012).

Kontaktlenķi sacietējušām līmēm un koksnei noteica, izmantojot sēdošā piliena metodi un 3 testēšanas šķidrumus (ūdeni, etilēnglikolu un dijodometānu). Dijodomētānu izvēlējās kā nepolāru testēšanas šķidrumu, lai izvairītos no problēmas, ko rada koksnes polaritāte un salīdzinoši lielā virsmas enerģija, kuras dēļ citi nepolāri šķidrumi ar mazu virsmas energiju pilnībā izplūst pa virsmu.

Vislielākās kontaktlenķa vērtības sacietējušām līmes kārtīgām iegūtas ar ūdeni, bet mazākās ar dijodomētānu, kas raksturo līmju polaritāti. Kopumā lielākās kontaktlenķa vērtības iegūtas LīmeiV, bet mazākās LīmeiVI, kas izskaidrojams ar līmju saturošo polimēru atšķirību. LīmiVI veido PVA polimērs, kuras virsmas enerģijas polārā komponente ir lielāka nekā PU polimēram. Lai gan piecas no līmēm ir poliuretāna saturošas līmes, tām nomērītās kontaktlenķa vērtības ir atšķirīgas tāpat kā ražotāju dotie līmju raksturielumi. Divkomponenta poliuretāna līmes (LīmeIV) kontaktlenķa vērtības ir salīdzināmas ar vienkomponenta poliuretāna līmēm, piemēram, LīmiI.

Ja līmju testēšanas gadījumā testēšanas šķidrumi savu formu laika gaitā nemainīja, tad koksnes kontaktlenķu noteikšanas gadījumā testēšanas šķidrumi koksnei iesūcās/iespiedās tik strauji, ka bija nepieciešams izmantot video funkciju. Video ātrums 25 kadri sekundē atsevišķos gadījumos, piemēram, ar

dijodometānu, bija par mazu, kas apgrūtināja veikt mērījumus. Piliena iesūkšanās ātrums, un tāpēc piliena tilpuma izmaiņa, ir tuva lineārai, tādējādi kontaktlenķa samazināšanās dinamika arī ir lineāra (3.12. attēls). Konkrēto dinamisko kontaktlenķa vērtību nosaka virsmas enerģijas konstantā komponente, kas raksturo virsmu, un šķidruma piliena iesūkšanās ātruma mainīgā komponente, kas samazina kontaktlenķi (Rubina et al., 2009).



3.12. att. Ūdens piliena kontaktlenķa dinamika laikā uz egles koksnes substrāta un tā lineārā ekstrapolešana

Fig. 3.12. *Contact angle dynamics of water droplet in time on spruce wood substrate and the linear extrapolation*

Mērījumos pieņēma, ka sākotnējā jeb šķietamā testa šķidruma kontaktlenķa vērtība atrodas kvazi līdzsvara stāvoklī, kas atbilst līdzsvara stāvoklim. To var iegūt, ekstrapolējot mainīgo kontaktlenķa vērtību uz 0 sekundes laika momentu jeb sākuma stāvokli, kad piliens pieskaras koksnes virsmai (Rubina et al., 2009). Arī Dang-Vu ierosināja kontaktlenķa vērtību noteikt nulles laika punktā tikko kā šķidrums sasniedz substrāta virsmu (Nowak et al., 2013).

Iegūto kontaktlenķu vērtības priedes un koksnes virsmām atkarībā no mitruma un šķiedru virziena apkopotas 3.9. tabulā.

Priedes un egles kontaktlenķu vērtības
Contact angle values of pine and spruce wood

Virsma / Surface	Mitrums / Moisture content, %	Kontaktlenķis / Contact angle, °		
		Ūdens / Water	Dijodometāns / Ditiodomethane	Etilēnglikols / Ethylene glycol
Tangenciāls virzieni / Tangential direction				
Priede / Pine	14.1	56.3 ± 13.8	29.8 ± 16.4	30.4 ± 3.8
	14.4	65.4 ± 17.1	42.7 ± 12.8	36.0 ± 12.0
	17.9	58.3 ± 1.9	46.2 ± 33.9	34.6 ± 4.5
	18.7	57.3 ± 6.6	38.6 ± 22.2	36.5 ± 6.1
	18.9	52.4 ± 11.6	45.0 ± 6.2	43.8 ± 18.7
	52.2	31.0 ± 17.4	91.3 ± 26.2	60.0 ± 38.6
Egle / Spruce	14.7	73.5 ± 7.1	62.7 ± 15.9	49.9 ± 2.8
	14.9	73.4 ± 24.3	32.1 ± 10.8	33.3 ± 7.1
	18.5	83.3 ± 8.1	38.1 ± 8.7	34.2 ± 6.8
	19.4	88.0 ± 12.2	35.0 ± 16.3	39.2 ± 3.9
	20.9	47.7 ± 11.1	27.3 ± 8.4	33.6 ± 8.1
	58.8	29.6 ± 11.6	107.0 ± 27.6	29.2 ± 14.2
45° virzieni / 45° direction				
Priede / Pine	14.1	40.9 ± 12.9	27.4 ± 6.4	33.8 ± 2.8
	15.3	58.0 ± 2.4	29.1 ± 2.0	43.6 ± 7.7
	17.9	44.5 ± 2.6	23.4 ± 0.1	31.9 ± 2.5
	18.7	66.8 ± 34.0	32.5 ± 8.1	36.6 ± 11.8
	18.9	38.5 ± 9.4	29.0 ± 7.1	32.9 ± 8.7
	21.2	70.7 ± 4.3	32.7 ± 7.3	43.2 ± 6.3
	52.2	21.9 ± 19.5	18.9 ± 13.1	26.8 ± 13.0
Egle / Spruce	9.9	70.1 ± 4.4	22.2 ± 2.3	58.9 ± 3.3
	14.7	43.4 ± 4.5	26.5 ± 21.0	34.6 ± 12.1
	19.4	74.6 ± 67.6	34.0 ± 10.9	58.6 ± 25.9
	20.9	105.1 ± 58.8	37.2 ± 1.71	83.8 ± 10.5
	58.8	27.1 ± 25.5	53.6 ± 14.3	19.7 ± 8.1

Mērot kontaktlenķi paraugiem ar tangenciālu šķiedru virzienu, novērots testēšanas šķidrumu lēnāks iesūkšanās ātrums salīdzinājumā ar 45° pret šķiedru virzienu, jo nav kapilārās iesūkšanās dominance kontaktlenķa samazinājumam dēļ atvērto traheīdu nelielā skaita. Piliena kontūra bija perpendikulāri šķiedru virzienam paraugiem ar tangenciālu virsmu, bet paraugiem ar 45° šķiedru virzienu nebija noteikts specifisks piliena novērošanas virziens. Iegūtās kontaktlenķa vērtības ir atkarīgas no koksnes sugaras, šķiedru virziena un koksnes mitruma. Arī Winfield et al. (2009) savos pētījumos secināja, ka virsma tekstūra un absorbēcijas īpašības porainām virsmām ietekmē kontaktlenķa mērījumus. Koksnes virsmas īpašības var atšķirties atkarībā no sugaras, agrīnās vai vēlīnās koksnes, apstrādes metodes un virziena kādā tā sagriezta, jo atvērumu forma un virzieni mainās atkarībā no griezuma plaknes (Winfield et al., 2001).

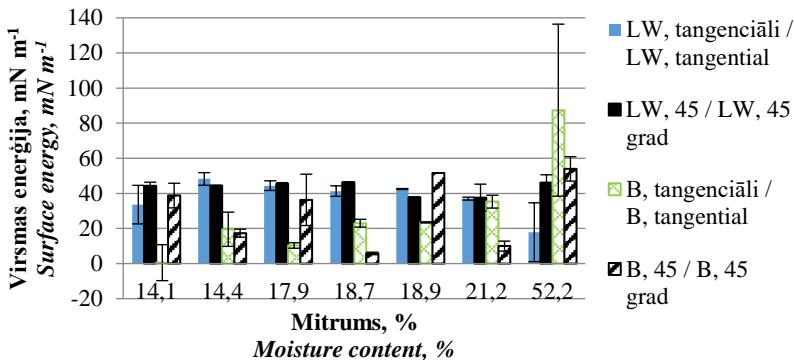
Kopumā tangenciālā virzienā kontaktlenķa vērtības ir nebūtiski ($p > 0.05$) lielākas salīdzinājumā ar 45° šķiedru virzienu par 24-29 % priedei ar ūdeni, par 8-49 % ar dijodometānu, par 8-55 % ar etilēnglikolu. Savukārt egles koksnes tangenciālās virsmas kontaktlenķu vērtības ir lielākas par 8-41 % ar ūdeni, par 3-58 % ar dijodometānu, par 31-33 % ar etilēnglikolu. Priedes koksnes virsma ir hidrofilāka ($p > 0.05$) jeb nomērītie kontaktlenķi ir mazāki salīdzinājumā ar egli par 11-35 % tangenciālā virzienā un par 11-25 % 45° šķiedru virzienā. Iegūta mērena līdz cieša korelācija ($p > 0.05$) starp kontaktlenķa vērtībām un pieaugošo koksnes mitrumu.

Skābes-bāzes metode ir vispiemērotākā, lai noteiktu koksnes virsmas enerģiju. Skābes-bāzes/Lifšīca van der Valsa metode uzrāda vislielāko ticamību, lai aprēķinātu koksnes virsmas energijas komponentus salīdzinājumā ar vidējo harmonisko vienādojumu, jo tiek izmantoti vairāki testēšanas šķidumi. Tomēr ir svarīgi kādus testēšanas šķidrumus izmanto. Zismana metode ir laba metode, lai noteiktu kopējo virsmas enerģiju, bet tā nedod detalizētu informāciju par komponentiem, kas labāk palīdzētu saprast adhēzijas mehānismu ar koksni (Gardner, 1996). Skābes-bāzes metodē virsmas enerģija γ_s ir sadalīta divos komponentos: Lifšītca van der Valsa komponente (γ^{LW}) un skābes-bāzes komponente (γ^{AB}) (Ženkiewicz, 2007; Clint, Wicks, 2001). Skābes-bāzes komponentu savukārt sadala γ_i^+ skābes-bāzes virsmas energijas eletronu-akceptorā (Levisa skābes) komponentā un γ_i^- skābes-bāzes virsmas energijas elektronu-donorā (Levisa bāzes) komponentā (Weber, Stanjek, 2014; Abed et al., 2012; Awaja et al., 2009; Gérardin et al., 2007; Ženkiewicz, 2007; Clint, Wicks, 2001; Gindl et al., 2001; Gardner, 1996). Robežvirsmas cieta viela/šķidrums enerģiju aprēķina pēc 3.2. vienādojuma:

$$(1 + \cos \theta)\gamma_{lv} = 2 \left(\sqrt{\gamma_{sv}^{LW}\gamma_{lv}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{sv}^+\gamma_{lv}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^-\gamma_{lv}^+} \right) \quad (3.2.)$$

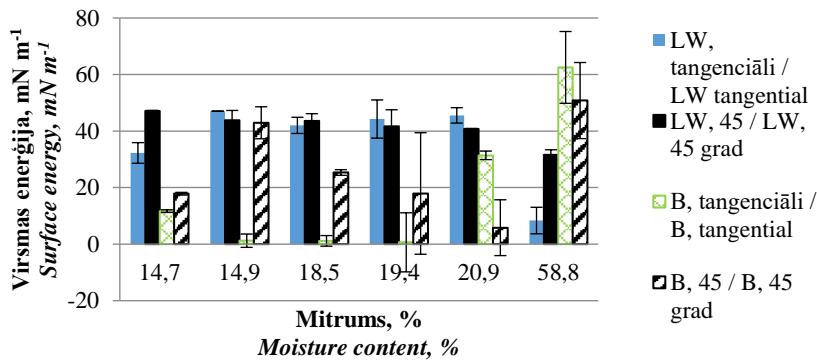
Nosakot virsmas brīvās energijas komponentus pēc šīs metodes, jāizmanto vismaz trīs testēšanas šķidrumi korektu kontaktlenķu noteikšanai, no kuriem divi ir polāri un viens nepolārs.

Aprēķinātās virsmas energijas vērtības tangenciālā un 45° virzienā priedes un egles koksnes paraugiem dotas 3.13. un 3.14. attēlos.



3.13. att. Priedes koksnes virsmas enerģijas komponenti (Lifšitca van der Valsa komponents (*LW*) un bāzes komponenti (*B*)) atkarībā no mitruma un šķiedru virziena

*Fig. 3.13. Surface energy components (Lifšitca van der Waals component (*LW*) and the base component (*B*)) of pine wood depending on the moisture content and fibre direction*



3.14. att. Egles koksnes virsmas enerģijas komponenti (Lifšitca van der Valsa komponents (*LW*) un bāzes komponenti (*B*)) atkarībā no mitruma un šķiedru virziena

*Fig. 3.14. Surface energy components (Lifšitca van der Waals component (*LW*) and the base component (*B*)) of spruce wood depending on the moisture content and fibre direction*

Virsmas enerģijas vērtības ar skābes-bāzes metodi aprēķinātas, izmantojot DataPhysics OCA20 programmatūru. Kontaktlenķu nomēritās vērtības virsmām bija ar lielāku izkliedi koksnes gadījumā salīdzinājumā ar līmi, jo koksnes

heterogenākās virsmas kontaktlenķu vērtības ietekmē vairāk faktoru. Tas ietekmēja arī aprēķinātās virsmas energijas vērtības - korelācijas koeficients starp nomērītajām kontaktlenķa vērtībām, aprēķinot virsmas energijas vērtības, augstāks bija līmu virsmas energiju gadījumā saīdzinājumā ar koksnes virsmas energiju (no 0.378 egles koksnei ar 19.4 % mitrumu 45° šķiedru virzienā līdz 0.998 egles koksnei ar 20.9 % mitrumu tangenciālā virzienā).

Koksnes virsmas novecošanās noved pie hidrofobisko īpašību palielināšanās. Sablīvēšanas process ievērojami samazina kopējo virsmas energiju un koksnes virsmas polaritāti (Kutnar et al., 2008). Pētījumā iegūtās kontaktlenķa vērtības nav iegūtas uz svaigas virsmas, koksnes virsmas vecums > 24 stundām, tādējādi iegūtās vērtības ataino reālo situāciju ražošanā. Priedes koksnei virsmas energijas Lifšitca van der Valsa komponente bija lielāka 45° šķiedru virzienā nekā tangenciālajā par 1-61 %. Bāzes komponente lielāka bija tangenciālajā virzienā par 11-75 % atkarībā no koksnes mitruma. Egles koksnes gadījumā Lifšitca van der Valsa komponente nebija izteikti lielāka kādā no virzieniem kopumā, bet bāzes komponente lielāka bija 45° šķiedru virzienā par 35-97 %. Virsmas energija un tās komponenti ir lielāka priedei Lifšitca van der Valsa komponente par 2-53 % tangenciālā virzienā un par 1-31 % 45° šķiedru virzienā, bāzes komponente par 11-97 % tangenciālā virzienā un par 6-65 % 45° šķiedru virzienā atkarībā no koksnes mitruma. Mērena vai vidēji ciešā korelācija starp virsmas energijas komponentes vērtību un koksnes mitrumu iegūta tikai atsevišķos gadījumos, piemēram, bāzes komponente priedes koksnei tangenciālā virzienā ($R = 0.698$), Lifšitca van der Valsa komponente egles koksnei tangenciālā virzienā ($R = 0.801$), bāzes komponente egles koksnei tangenciālā virzienā ($R = 0.552$). Pārējos gadījumos korelācijas koeficients diapazonā no 0.021 līdz 0.303. Pieaugot Lifšitca van der Valsa komponentam, pieaug virsmas hidrofobitāte, kas rezultējas ar sliktāku virsmas slapināšanu ar polāriem šķidrumiem. Savukārt liela skābes-bāzes komponenta vērtība nozīmē stiprāku un ciešāku ūdens absorbciiju uz virsmas un palielinātu hidrofilitāti. Iegūtās koksnes virsmas energijas sakrīt ar citu autoru rezultātiem, piemēram, Källbom et al. (2015) žāvētām egles koksnes šķiedrām virsmas energija ir $38\text{-}42 \text{ mN m}^{-1}$.

Zinot koksnes un līmu virsmas energijas un to komponentu vērtības, var aprēķināt sistēmas termodinamisko adhēzijas darbu jeb termodinamisko adhēzijas stiprību, kas nepieciešama jaunas virsmas veidošanai. Šo stiprību var attiecināt uz adhezīvo līmsavienojuma stiprību, kas noteikta ar fizikāli-mehāniskajām īpašību pārbaudēm, piemēram, bīdes stiprību.

3.5. Termodinamiskais adhēzijas darbs

Sākotnējais līmes adhēzijas ar koksni veidošanās posms ir kritiskākais līmsavienojuma kvalitātei. Šo posmu nosaka van der Valsa, elektrostatiskās un skābes-bāzes mijiedarbības. Šīs mijiedarbības atkarīgas no substrātu fizikāli-kīmiskām īpašībām, hidrofobiskuma, virsmas lādiņa un elektrona-donorām, elektrona-akceptorām īpašībām (Soumya et al., 2013). Energiju, kas

nepieciešama, lai sagrautu saiti starp substrātu un līmi, raksturo ar termodinamisko adhēzijas darbu (Williamson et al., 2014; Renner et al., 2010). Adhēzijas stiprības mērījumu ar adhēzijas darbu konceptu pirmais ieviesa Harkins (1928). Virsmas enerģijas palielinājums ir rādītājs adhēzijas darba pieaugumam (Balda, 2012).

Termodinamisko adhēzijas darbu līmei mijiedarbībā ar koksni, kurā iesaistītas 3 robežvirsmas un ūdens, var izteikt ar 3.3. vienādojumu (Clint, Wicks, 2001):

$$W_A = 2 \left(\gamma_w^d + \gamma_w^p + \sqrt{\gamma_s^d \gamma_g^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_g^p} - \sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_s^p \gamma_w^p} - \sqrt{\gamma_g^d \gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_g^p \gamma_w^p} \right) \quad (3.3.)$$

kur γ - virsmas brīvā enerģija / surface free energy, N m⁻¹.

Ar indeksiem apzīmēti d - dispersā komponente; g - gāze/tvaika fāze; p - polārā komponente; s - cietas vielas fāze; w - ūdens fāze / with the indexes indicate d - dispersive component; g - gas/vapor phase; p - polar component; s - solid phase; w - water phase.

Ūdens ķīmiskais potenciāls (μ_w) raksturo tā spēju mijiedarboties vai difundēt (3.4. vienādojums) (Clint, Wicks, 2001):

$$\mu_w = \mu_w^0 nRT \ln(\alpha_w) \quad (3.4.)$$

Ūdens aktivitāte α_w ir ūdens tvaika spiediena virs porainām un cietām virsmām (koksnē) un šķīdumiem (p) un ūdens tvaika spiediena virs tīra ūdens (p_0) attiecība, ko izsaka 3.5. vienādojums (Clint, Wicks, 2001):

$$\alpha_w = \frac{P}{P_0} = \phi \quad (3.5.)$$

Līdzsvara gadījumā mitram gaisam α_w skaitliski ir vienāds ar relatīvo mitrumu, kas izteikts decimāldaļā (ϕ). Relatīvais mitrums virs piesātinātā sāls šķīduma eksikatoros istabas temperatūrā ir vienāds ar ūdens mola daļu šķīdumā (ūdens aktivitāti), kas reizināta ar 100. Sāls pārākums šķīdumā vienmēr nodrošina piesātinājumu, šķīdumam absorbējot ūdeni no slapjas koksnēs vai vides un pretēji. Koksnēs paraugus klāj adsorbētas ūdens molekulas un gaiss. Tādējādi 3.3. vienādojumu var pārrakstīt, nemot vērā absorbētā ūdens ietekmi uz adhēzijas darbu (3.6. vienādojums):

$$W_A = 2 \left(\phi \gamma_w^d + \phi \gamma_w^p + \sqrt{\gamma_s^d \gamma_g^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_g^p} - \sqrt{\gamma_s^d \phi \gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_s^p \phi \gamma_w^p} - \sqrt{\gamma_g^d \phi \gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_g^p \phi \gamma_w^p} \right) \quad (3.6.)$$

Ūdens molekulu monoslānis uz koksnes substrātu virsmas ir sastopams vienmēr, tādējādi ir būtiski aprēķinu metodikā ņemt vērā ūdens klātbūtni ūdens tvaika veidā. 3.3. tabulā apkopoti iegūtie termodinamiskā adhēzijas darba rezultāti tangenciālā virzienā atkarībā no koksnes, mitruma un līmes veida, izmantojot 3.6. vienādojumu.

3.3. tabula / Table 3.3.

Termodinamiskā adhēzijas darba vērtības priedes un egles koksnes līmsavienojumiem

Values of thermodynamic work of adhesion for pine and spruce wood glue joints

Mitrums / Moisture content, %	Termodinamiskais adhēzijas darbs / Thermodynamic work of adhesion, mN m ⁻¹ (tangenciālā virzienā) / (in tangential direction)					
	Līmel / GlueI	LīmeII / GlueII	LīmeIII / GlueIII	LīmeIV / GlueIV	LīmeV / GlueV	LīmeVI / GlueVI
	Priedes koksne / Pine wood					
14.1	17.6 ± 14.8	16.5 ± 10.5	27.5 ± 6.4	20.0 ± 11.2	21.9 ± 11.2	14.3 ± 11.8
17.9	17.3 ± 4.5	16.9 ± 3.7	18.0 ± 6.7	20.1 ± 5.1	23.1 ± 6.2	12.7 ± 6.8
18.7	22.8 ± 13.2	22.3 ± 2.1	23.6 ± 1.3	26.3 ± 1.7	30.0 ± 0.9	17.1 ± 13.8
18.9	13.2 ± 3.2	13.2 ± 2.2	14.0 ± 3.6	15.5 ± 2.6	18.2 ± 3.6	10.1 ± 4.8
52.2	-9.4 ± 6.6	-8.0 ± 6.5	-8.4 ± 6.1	-9.5 ± 6.5	-9.3 ± 8.3	-5.8 ± 4.0
Egles koksne / Spruce wood						
14.7	18.1 ± 7.0	17.6 ± 4.0	18.8 ± 0.5	21.4 ± 4.0	24.9 ± 2.8	22.9 ± 4.4
19.4	46.1 ± 16.7	44.4 ± 8.1	47.0 ± 0.5	52.6 ± 7.4	59.1 ± 4.5	33.6 ± 11.9
20.4	18.3 ± 6.6	17.8 ± 8.5	18.9 ± 6.1	21.0 ± 9.6	23.9 ± 9.4	13.7 ± 7.6
58.8	-4.4 ± 2.5	-3.5 ± 3.4	-3.7 ± 3.6	-4.4 ± 3.2	-3.7 ± 3.5	-2.5 ± 1.0

3.4. tabulā apkopoti iegūtie termodinamiskā adhēzijas darba rezultāti 45° šķiedru virzienā atkarībā no koksnes, mitruma un līmes veida, izmantojot 3.6. vienādojumu.

3.4. tabula / Table 3.4.

Termodinamiskā adhēzijas darba vērtības priedes un egles koksnes līmsavienojumiem

Values of thermodynamic work of adhesion for pine and spruce wood glue joints

Mitrums / Moisture content, %	Termodinamiskais adhēzijas darbs / Thermodynamic work of adhesion, mN m ⁻¹ (45° šķiedru virzienā) / (in 45° fibre direction)					
	Līmel / GlueI	LīmeII / GlueII	LīmeIII / GlueIII	LīmeIV / GlueIV	LīmeV / GlueV	LīmeVI / GlueVI
	Priedes koksne / Pine wood					
14.1	5.2 ± 3.4	4.6 ± 2.3	4.8 ± 0.5	5.5 ± 2.0	5.6 ± 2.3	3.4 ± 2.4
17.9	7.8 ± 4.1	7.7 ± 0.2	8.2 ± 1.0	9.1 ± 0.1	10.6 ± 0.5	5.8 ± 4.4
18.7	24.1 ± 9.1	23.9 ± 10.9	25.3 ± 10.0	28.0 ± 7.6	32.5 ± 9.7	18.4 ± 7.9
18.9	9.6 ± 5.3	9.3 ± 5.3	9.8 ± 4.2	11.0 ± 3.7	12.5 ± 3.8	7.1 ± 5.8
52.2	23.1 ± 9.0	22.3 ± 2.7	23.6 ± 7.1	26.4 ± 4.4	29.7 ± 5.7	16.9 ± 8.0
Egles koksne / Spruce wood						
14.7	0.8 ± 3.0	0.6 ± 2.1	0.6 ± 1.8	0.7 ± 2.4	0.5 ± 2.8	0.5 ± 2.2
19.4	0.5 ± 2.8	0.5 ± 0.1	0.6 ± 2.9	0.3 ± 1.9	2.1 ± 0.6	0.6 ± 2.9
20.4	44.7 ± 8.9	42.5 ± 3.2	45.0 ± 6.7	50.4 ± 0.6	55.6 ± 2.2	32.2 ± 11.3
58.8	1.2 ± 1.5	1.6 ± 1.9	1.7 ± 1.8	1.7 ± 3.6	2.7 ± 1.3	1.3 ± 3.5

Nav būtisku ($p > 0.05$) atšķirību starp termodinamisko adhēzijas darbu tangenciālā un 45° šķiedru virzienā. Priedes koksnes gadījumā tangenciālā virzienā termodinamiskais adhēzijas darbs pieaug no 14.1 % līdz 18.7 % un sasniedzot maksimālo vērtību pēc tam samazinās, pieaugot vēl vairāk mitrumam. Pie 52.2 % vērtības iegūst jau negatīvas termodinamiskā adhēzijas darba vērtības. Ja termodinamiskā adhēzijas darba vērtības klūst negatīvas, tas norāda uz komponentu atgrūšanos un līmei nevajadzētu uzrādīt nekādu adhēziju. 45° šķiedru virzienā termodinamiskā adhēzijas darba vērtības arī pieaug no 14.1 % līdz 18.7 %, pie 18.9 % samazinās, bet pie 52.2 % koksnes mitruma atkal palielinās. Šāda tendence iegūta arī aprēķinātajām virsmas enerģijas vērtībām, ko ietekmē virsmas enerģijas polārās komponentes vērtības. Šādus rezultātus ieguva arī Clint, Wicks (2001) savos pētījumos par adhēziju gaisā un ūdenī. Adhēzijas darbs ir gandrīz neatkarīgs no cietas vielas dispersās komponentes enerģijas. Adhēzija ir ļoti jūtīga polārās virsmas enerģijas vērtībai. Pieaugot virsmas polārajai komponentei, adhēzijas darbs samazinās. Ja adhēzijas darbs klūst negatīvs, tad līmei nevajadzētu uzrādīt nekādu adhēziju. Nemot vērā virsmas enerģijas komponentu ietekmi uz adhēzijas stipribu, skaidrs, ka virsmas kīmiskā modifikācija var laut kontrolēt adhēziju. Dispersijas spēki un īpaši polārie spēki darbojas īsā attālumā un vairums gadījumos tas ir monomolekulārs slānis, kas uzlikts cietai virsmai ir pietiekams, lai pilnībā modificētu adhezīvās īpašības (Clint, Wicks, 2001).

Egles koksnes gadījumā tangenciālā virzienā termodinamiskā adhēzijas darba vērtības pieaug līdz 19.4 % mitruma sasniedzot maksimālo vērtību, bet tālāk pieaugot mitrumam, adhēzijas darba vērtības samazinās. Pie 58.8 % mitruma termodinamiskā adhēzijas darba vērtības sasniedz negatīvas vērtības. 45° šķiedru virzienā maksimālā vērtība ir pie 20.4 % koksnes mitruma, pie pārējiem koksnes mitrumiem iegūtie rezultāti ir zemi.

Priedes koksnes paraugiem tangenciālā virzienā, pieaugot koksnes mitrumam, korelācija ir cieša (R robežās no 0.944 līdz 0.950 pie $p < 0.05$), 45° šķiedru virzienā vidēji cieša (robežās no 0.597 līdz 0.630 pie $p > 0.05$). Egles koksnes gadījumā tangenciālā virzienā korelācija ir vidēji cieša (R robežās no 0.736 līdz 0.848 pie $p > 0.05$), 45° šķiedru virzienā - zema (robežās no 0.232 līdz 0.238 pie $p > 0.05$).

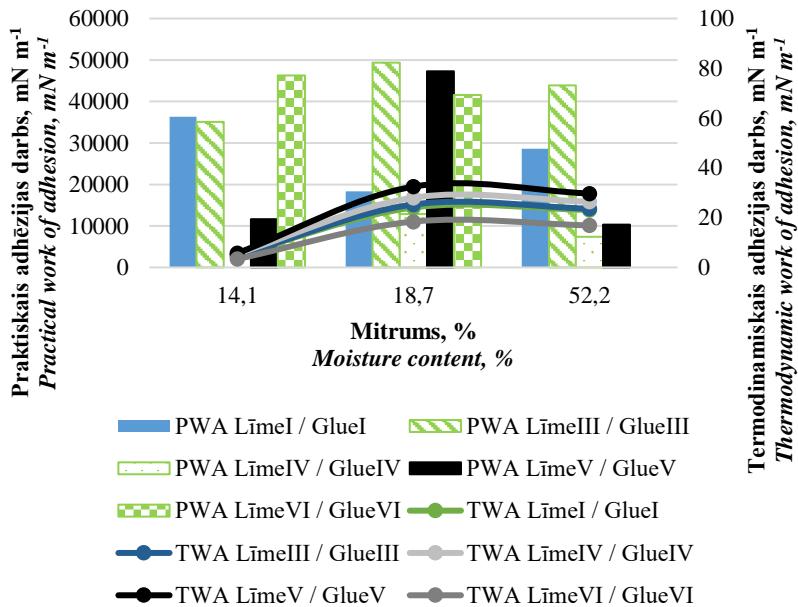
Mehāniskos testos ir grūti novērtēt koksnes un līmes robežvirsmas sagrūšanas sākšanos un tās tiešo raksturu. Atslāpošanas laikā notiek līmes un substrāta plastiskā deformācija, tādēļ ir grūti izdalīt patieso adhēzijas energiju no izmērītās kopējās energijas. Izmērītais ir praktiskais adhēzijas darbs W_{ap} jeb starpfāžu stingums (3.7. vienādojums):

$$W_{ap} = W_a + U_f + U_s + U_{fric} \quad (3.7.)$$

kur U_f un U_s - plastiskajā deformācijā patērieta energija līmei un substrātam / consumed energy in plastic deformations for glue and substrate;
 U_{fric} - energijas zudums berzes rezultātā / loss of energy in result of friction

U_f , U_s , U_{fric} ir funkcijas no patiesā adhēzijas darba. Kā norāda Kinloch (1996) termodinamisko adhēzijas darbu bieži lieto, lai attiecinātu uz tiešajiem molekulārajiem spēkiem jeb pievilkšanās spēkiem starp līmi un substrātiem, un lai atšķirtu šo fenomenu no praktiskā adhēzijas darba jeb no izmērītās līmsavienojuma stiprības. Pat ja notiek līmsavienojuma starpfāžu plīsums, līmes plāisas energijas G_c vērtība nav vienāda ar energiju, kas attiecināta uz iekšējo līmes sagrāušanas stiprību. G_c vērtība ietver arī viskoelastīgo un plastisko deformāciju, kas notiek plāisas tuvumā. Tādējādi G_c vērtība parasti ir vairākas kārtas lielāka par iekšējo adhēzijas spēku energiju. Vērtību ietekmē arī atslāpošanas ātrums, laiks un temperatūra. Kad atslāpošanas ātrums samazinās un sasniedz nulli, ko praktiski nevar realizēt, viskoelastīgā deformācija ir niecīgu un tādā gadījumā pirmajā tuvinājumā izmērīto lūzuma energiju G (G_0) var uzskatīt par teorētiski vienādu ar adhēzijas energiju W . Praktiski adhēzijas testu pie ļoti zemiem ātrumiem ir grūti nodrošināt. Tādēļ praktiskā plīsuma energija līmsavienojumiem ir vienmēr vairākas kārtas lielāka kā adhēzijas darbs (Baldan, 2012).

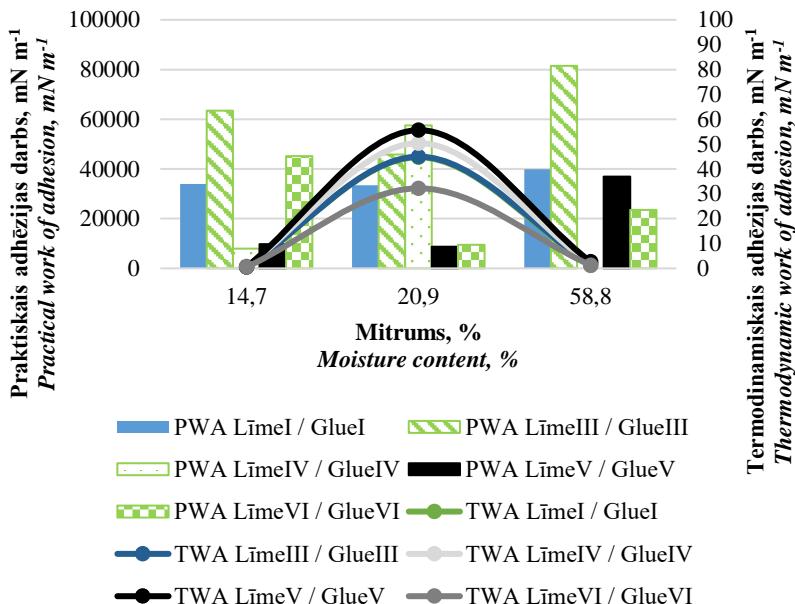
Termodinamiskā adhēzijas darba un praktiskā adhēzijas darba salīdzinājums priedes koksnes līmsavienojumiem, kas iegūts no bīdes stiprības testēšanas rezultātiem parādīts 3.15. attēlā.



3.15. att. Priedes koksnes līmsavienojumu termodynamiskā (TWA) un praktiskā (PWA) adhēzijas darba salīdzinājums

Fig. 3.15. Comparison of thermodynamic (TWA) and practical (PWA) work of adhesion of pine wood glue joints

Egles koksnes līmsavienojumu termodynamiskā adhēzijas darba un praktiskā adhēzijas darba salīdzinājums parādīts 3.16. attēlā.



3.16. att. Egles koksnes līmsavienojumu termodinamiskā (TWA) un praktiskā (PWA) adhēzijas darba salīdzinājums

Fig. 3.16. Comparison of thermodynamic (TWA) and practical (PWA) work of adhesion of pine wood glue joints

Termodinamiskā adhēzijas darba vērtības ir būtiski zemākas ($p < 0.05$) salīdzinājumā ar praktiskā adhēzijas darba vērtībām par 99 %. Nav būtisku atšķirību ($p > 0.05$) starp koksnes sugu līmsavienojumiem. Termodinamiskais adhēzijas darbs priedes koksnes gadījumā maksimālo vērtību sasniedz pie 18.7 % mitruma, bet egles koksnes gadījumā pie 20.9 % mitruma visu līmju gadījumā. Praktiskā adhēzijas darba vērtības ar šādu tendenci iegūtas priedes koksnes un LīmesIII, LīmesIV un LīmesV līmsavienojumiem, kā arī egles un LīmesIV līmsavienojumiem. Korelācija starp adhēzijas darbu un koksnes mitrumu ($p > 0.05$) iegūta augstāka egles koksnes gadījumā salīdzinājumā ar priedes koksnes līmsavienojumiem, variē no vājas līdz ciešai atkarībā no līmes veida. Korelācija praktiskā adhēzijas darba gadījumā priedes koksnei bija robežas no 0.041 (LīmeI) līdz 0.420 (LīmeV), egles koksnei robežas no 0.232 (LīmeVI) līdz 0.990 (LīmeV). Korelācija termodinamiskā adhēzijas darba gadījumā priedes koksnei robežas no 0.524 (LīmeV) līdz 0.566 (LīmeII), egles koksnei robežas no 0.367 (LīmeV) līdz 0.393 (LīmeII).

Arī Williamson et al. (2014, 2009) pētījumos norāda, ka termodinamiskais darbs ir daudz mazāks kā izmērītais adhēzijas darbs, kas ir nepieciešams jaunas virsmas radīšanai makroskopiskā eksperimentā, piemēram, atslāpošanas testā vai

stiepes testā. Atšķirības rada viskoelastīgie zudumi un plastiskā deformācija. Williamson et al. (2009) eksperimentos noteica termodinamisko un praktisko adhēzijas darbu starp polimērkompozīta komponentiem, izmantojot Wilhelmy metodi un stiepes stiprības mērījumus. Iegūtie praktiskā adhēzijas darba rezultāti ir ar lielu izkliedi un atkarīgi no deformācijas ātruma (deformācijas ātruma diapazons no 0.1 līdz 1.0 s^{-1}). Samazinoties deformācijas ātrumam, praktiskā adhēzijas darba vērtības kļūst salīdzināmas ar termodinamiskā adhēzijas darba vērtībām. Atsevišķos gadījumos pierādījumi norāda, ka atslānošanās "plaisa" ir ļoti ātra, un zināms, ka viskoelastīgie zudumi samazinās pie deformācijas ātruma virs stiklošanās stāvokļa pārejas (atkarīga no materiāla). Savukārt Williamson et al. (2014) pētījumos izmantoja stikla substrātu un polimēru, mērot kontaktlenķi ar Wilhelmy metodi, un praktisko adhēzijas darba rezultātus ieguva no AFM atraušanas testa. Abos mērījumos iegūtās vērtības ir salīdzināmas. Móczó et al. (2002) un Vörös et al. (1997) pētījumos parāda labu korelāciju kompozītmateriāliem ar daļu pildvielām starp robežfāzes adhēziju un stiepes robežstiprību.

Tomēr jāņem vērā, ka stikls un kompozītmateriāli nav salīdzināmi ar koksnes substrātu dēļ to atšķirīgās porainības, virsmas raupjuma un plastiskuma. Koksnes virsma ir daudz poraināka, raupjāka un vieglāk pakļaujas plastiskajai deformācijai salīdzinājumā ar stiklu. Nosakot praktiskā adhēzijas darba vērtības koksnes līmsavienojumiem, koksnes substrāta plastiskā deformācija dod lielāku ieguldījumu kopējā adhēzijas darba rezultātā.

Tā kā viena no izmantotajām līmēm ir paredzēta nesošajām koksnes konstrukcijām un šī līme uzrādīja visaugstāko praktisko adhēzijas darbu, izlemts veikt pārbaudes atbilstoši līmētu nesošo koka konstrukciju testēšanas metodēm.

3.6. Līmētu nesošo koka konstrukciju pārbaužu metožu rezultāti

Kā līmes nesošo koka konstrukcijām pārbaudīja LīmiIII un LīmiIV. LīmiIII pēc ražotāja informācijas pielieto inženiertehnisko koksnes produktu ražošanai, to arī izmanto Latvijas līmēto koka konstrukciju ražotāji. Pārbaudē izmantotā LīmeIV ir Latvijā ražota un to izvēlējās, lai pārbaudītu tās piemērotību analogi LīmeIII. Testēšanas metodes izvēlētas atbilstoši līmēto nesošo koka konstrukciju pārbaudes prasībām. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.5. tabulā.

3.5. tabula / Table 3.5.

Līmētu nesošo koka konstrukciju pārbaužu rezultāti*Test results of glued load-bearing timber structures*

Līme / Glue	Testēšanas metodes standarts / <i>Standard of test method</i>	Izturēšanas apstākli / <i>Aging conditions</i>	Iegūtais rezultāts / <i>Obtained result</i>	Atsauces vērtība saskaņā ar LVS EN 15425:2008 / <i>Reference value</i>	Sagrāve pa koksnī / <i>Wood failure, %</i>
LīmeIII	EN 302-1	Klimatiskā iedarbe A1 / <i>Climatic exposure A1</i>	12.06 ± 4.71	10 MPa	25
LīmeIV		Klimatiskā iedarbe A1 / <i>Climatic exposure A1</i>	7.44 ± 3.92		0
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A2 / <i>Climatic exposure A2</i>	4.79 ± 1.83	6 MPa	0
LīmeIV		Klimatiskā iedarbe A2 / <i>Climatic exposure A2</i>	2.74 ± 2.11		0
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A3 / <i>Climatic exposure A3</i>	7.96 ± 3.57	8 MPa	5
LīmeIV		Klimatiskā iedarbe A3 / <i>Climatic exposure A3</i>	4.53 ± 2.51		0
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A4 / <i>Climatic exposure A4</i>	3.30 ± 2.00	6 MPa	0
LīmeIV		Klimatiskā iedarbe A4 / <i>Climatic exposure A4</i>	1.70		0
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A5 / <i>Climatic exposure A5</i>	8.31 ± 6.73	8 MPa	30
LīmeIV		Klimatiskā iedarbe A5 / <i>Climatic exposure A5</i>	3.60 ± 1.85		0
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A6 / <i>Climatic exposure A6</i>	14.55 ± 1.45	nav prasību / <i>no requirements</i>	35
LīmeIV		Klimatiskā iedarbe A6 / <i>Climatic exposure A6</i>	6.22 ± 3.28		0
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A7 / <i>Climatic exposure A7</i>	14.40 ± 2.48	8 MPa	90
LīmeIV		Klimatiskā iedarbe A7 / <i>Climatic exposure A7</i>	8.21 ± 4.27		5
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A8 / <i>Climatic exposure A8</i>	12.34 ± 3.34	nav prasību / <i>no requirements</i>	40
LīmeIV		Klimatiskā iedarbe A8 / <i>Climatic exposure A8</i>	7.21 ± 4.22		0
LīmeIII	EN 302-2	Izgatavošana pēc 1. veida / <i>Type 1 manufacturing</i>	2.8	< 10 % no kopējās līmes šuvēs / <i>of the total glue joint</i>	-
LīmeIV		Izgatavošana pēc 1. veida / <i>Type 1 manufacturing</i>	89.0		-

3.5. tabulas nobeigums

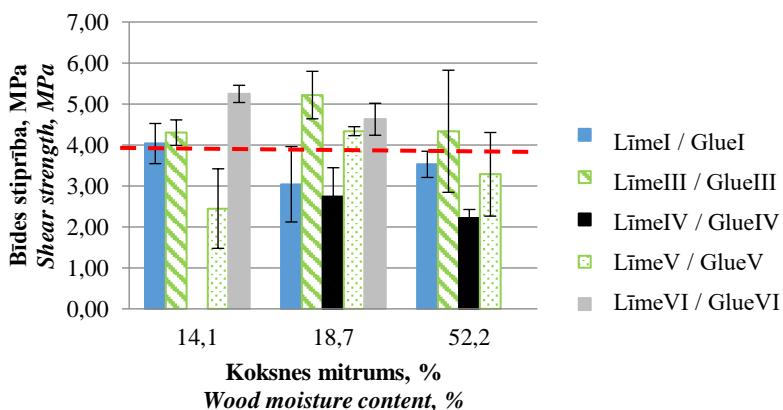
Līme / Glue	Testēšanas metodes standarts / Standard of test method	Izturēšanas apstākļi / Aging conditions	iegūtais rezultāts / Obtained result	Atsauges vērtība saskaņā ar LVS EN 15425:2008 / Reference value	Sagrāve pa koksni / Wood failure, %
LīmeIII		Izgatavošana pēc 2. veida (paaugstināts līmes patēriņš) / Type 2 manufacturing (increased glue consumption)	1.4		-
LīmeIV	EN 302-2		28.3	< 5 % no kopējās līmes šuvēs / of the total glue joint	-
LīmeIII		References paraugi / Reference samples	1.56 ± 0.59		10
LīmeIV			0.62 ± 0.78	≥ 2.0 MPa (EN 301)	10
LīmeIII	EN 302-3	Pēc cikliskās apstrādes / After cyclic treatment	1.52 ± 0.91	≥ 80 % no references vērtības / of the reference value	20
LīmeIV			0.93 ± 0.64		30
LīmeIII	EN 302-4	-	1.64 ± 1.44		45
LīmeIV		-	1.38 ± 1.08	≥ 1.50 MPa	5

Pēc iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka LīmeIII ir piemērota nesošu konstrukciju līmsavienojumiem, bet LīmeIV nav. LīmeIV apmierinošus rezultātus uzrāda tikai atbilstoši standarta EN 302-1 prasībām, ja paraugi testēti karstā stāvoklī. Tas varētu liecināt par LīmesIV nepieciešamību sacietēt paaugstinātā temperatūrā, veidojot papildus šķērssaites un saites arī ar koksni. Savukārt LīmesIII sniegumu vajadzētu uzlabot, ja līmsavienojumu testē mitrā stāvoklī. Tomēr, ja līmsavienojumam ļauj izķīt, stiprība tiek atjaunota. LīmeIV salīdzinājumā ar LīmiIII uzrāda būtiski ($p < 0.05$) sliktākus rezultātus visās testēšanas pārbaudēs: adhezīvā stiprība stiepē-bīdē vidēji par 50 %; adhezīvā stiprība pēc koksnes rukuma par 16 %; stiprība stiepē perpendikulāri līmsavienojumam vidēji par 50 % un atslānošanās izturība vidēji par 96 %. Lai tehnoloģiski LīmiIV tuvinātu LīmesIII fizikāli-ķīmiskajām un tehnoloģiskajām īpašībām nepieciešams: samazināt tās iestrādes jeb dzīvotspējas laiku, samazināt līmes patēriņu, palielināt viskozitāti, palielināt kohezīvo stiprību un uzlabot izturību paaugstināta mitruma apstākļos.

3.7. Ilgizturība

Līmsavienojumu stiprība un kalpošanas ilgums galvenokārt ir atkarīgs no līmes un substrāta starpmolekulāro spēku dinamikas. Substrāta slapčejamība ar līmi ir izšķirošs process labam rezultātam, kas var nodrošināt augstu stiprību starpmolekulu spēkiem pāri visai robežvirsmai (Silva et al., 2010). Ilgizturības pārbaudes metodes iedala paātrinātā un dabiskā novēcīšanā, tādējādi prognozējot līmsavienojuma uzvedību dažādu apstākļu ietekmē īsākā vai garākā laika posmā.

Līmsavienojuma bīdes stiprības noteikšanai izmantotas divas atšķirīgas ilgizturības ciklu kopas ar radikāli atšķirīgiem temperatūras diapazoniem. Cikli pēc iespējas vairāk imitē krasus āra apstākļus (paaugstināts mitrums, sals, paaugstināta temperatūra). Stiprības vērtības salīdzinātās ar references paraugu (uzglabāti istabas temperatūrā) bīdes stiprības rezultātiem. Bīdes stiprība noteikta egles un priedes koksnes paraugiem, kuru mitrums priedei līmsavienojuma veidošanas brīdī ir 14.1; 18.7; 52.2 % un eglei 14.7; 20.9; 58.8 %. Lai paraugos ar paaugstinātu mitrumu neveidotos spriegumu koncentrācijas, līmēm būtu pietiekami daudz laika sacietēt, paraugi pēc salīmēšanas ietīti polietilēna plēvē, samazinot to ūšanas ātrumu. Pētījumā nav izmantota LīmeII. Bīdes stiprības rezultāti atkarībā no koksnes mitruma references priedes koksnes paraugiem attēloti 3.17. attēlā.

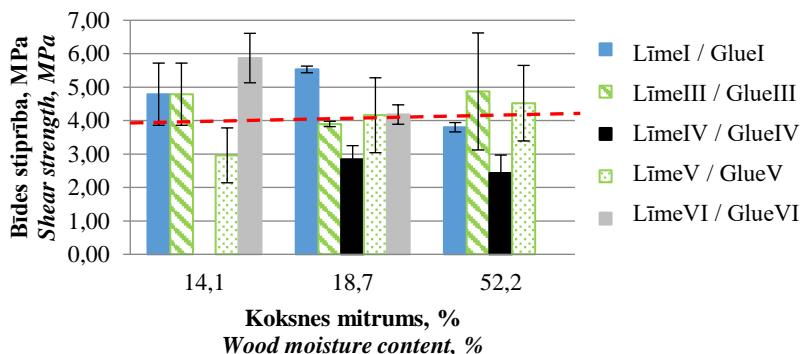


3.17. att. Priedes koksnes bīdes stiprības rezultāti references paraugiem
Fig. 3.17. Shear strength results of pine wood reference samples

No rezultātiem nav iegūta statistiski ticama sakarība (R^2 diapazonā no 0.001 līdz 0.260, $p > 0.05$) starp bīdes stiprību un koksnes mitrumu. Pieaugot koksnes mitrumam, bīdes stiprība samazinās paraugiem ar LīmeI, LīmeIV un LīmeVI. LīmesI reologiskie mērījumi uzrādīja, ka tās gēla veidošanās laiku un gēla stiprību neietekmē pievienotais ūdens saturs, bet gēls vēl nav sacietējusi līme un

nenosaka gala līmsavienojuma stiprību. Tādējādi šis samazinājums attiecināms uz koksni vai procesu ietekmējošajiem faktoriem. Mitrumam pieaugot, bīdes stiprība palielinās paraugiem ar LīmiIII un LīmiV. LīmesV gēla stiprība un gēla veidošanās punkts no reologiskajiem mēriņumiem palielinās, pieaugot pievienotajam ūdens daudzumam. Ar to var izskaidrot arī līmsavienojuma bīdes stiprības pieaugumu. Divkomponentu poliuretāna līmes bīdes stiprība salīdzinājumā ar vienkomponenta līmēm ir mazāka. Savukārt PVA līme uzrāda augstas vērtības pie 14.1 un 18.7 % mitruma, pie 52.2 % mitruma līmsavienojums neveidojās, šī tendence nesakrīt ar aprēķināto termodinamisko adhēzijas darbu. Ja kā atsauces vērtību izvēlamies LVS EN 14080 noteikto bīdes stiprības vērtību jeb ≥ 4 MPa (skatīt 3.17. attēlu), to pilnībā izpilda tikai LīmeIII, kas pēc ražotāju sniegtais informācijas ir vienīgā līme nesošām konstrukcijām.

Bīdes stiprības rezultāti atkarībā no koksnes mitruma priedes koksnes paraugiem pēc 1.veida ilgizturības cikliem attēloti 3.18. attēlā.

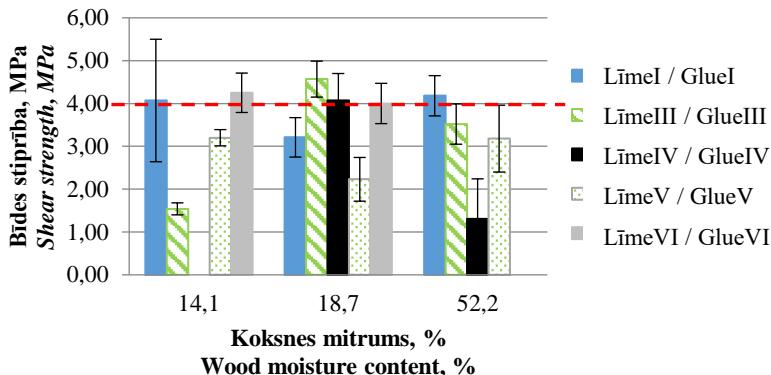


3.18. att. Priedes koksnes bīdes stiprības rezultāti 1.cikla paraugiem

Fig. 3.18. Shear strength results of pine wood samples after 1.cycle

No 1. cikla rezultātiem iegūta cieša sakarība LīmesV paraugiem pieaugot mitrumam, pieaug bīdes stiprība ($R^2 = 0.912$, $p > 0.05$), pārējām līmēm vidēja vai cieša sakarība nav iegūta (R^2 diapazonā no 0.006 līdz 0.325, $p > 0.05$). Atsevišķos gadījumos novērojams stiprības pieaugums pēc 1. ilgizturības cikla pie visiem pārbaudītajiem koksnes mitrumiem, piemēram, LīmeI (par 9-45 %) un LīmeIV (4-9 %). To varētu izskaidrot ar līmes tālāku cietēšanu vai šķērssaišu veidošanos testa apstākļos paaugstinātā temperatūrā. Ja kā atsauces vērtību izvēlamies LVS EN 14080 noteikto bīdes stiprības vērtību jeb ≥ 4 MPa (skatīt attēlu), to pilnībā nesasniedz ne viena no līmēm pēc ilgizturības ciklu izturēšanas. Tuvu robežvērtībai pie priedes koksnes mitrumiem ir LīmeI un LīmeIII.

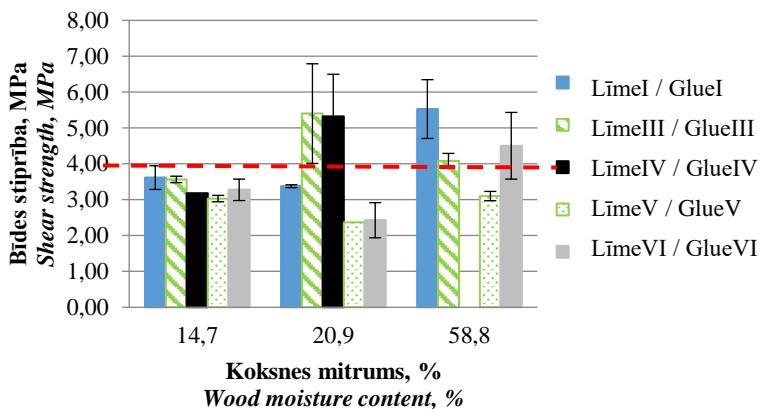
Bīdes stiprības rezultāti atkarībā no koksnes mitruma priedes koksnes paraugiem pēc 2.veida ilgizturības cikliem attēloti 3.19. attēlā.



3.19. att. Priedes koksnes bīdes stiprības rezultāti 2.cikla paraugiem
Fig. 3.19. Shear strength results of pine wood samples after 2.cycle

No rezultātiem nav iegūta statistiski droša sakarība (R^2 diapazonā no 0,003 līdz 0,414, $p > 0,05$) starp bīdes stiprību un koksnes mitrumu. Pēc 2. ilgizturības cikla bīdes stiprības samazinājums novērojams LīmeIII (par 13-64 %) un LīmeVI (14-19 %). Ja par atsauces vērtību izvēlamies LVS EN 14080 noteikto bīdes stiprības vērtību ≥ 4 MPa (skatīt attēlu), to pilnībā nesasniedz neviens no līmēm. Pazemināta temperatūra negatīvi ietekmē bīdes stiprību līmsavienojumiem.

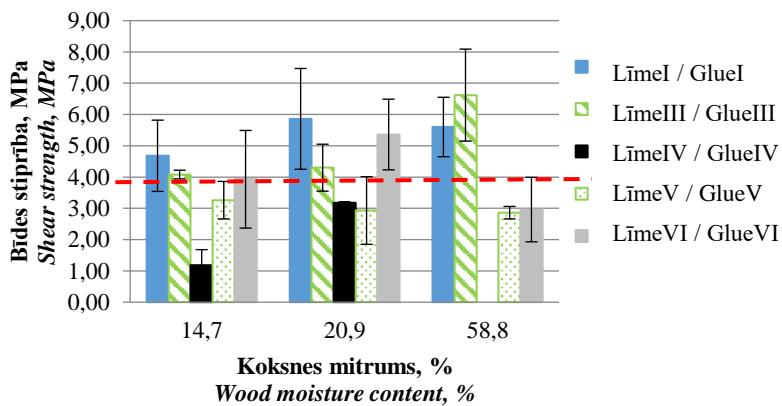
Bīdes stiprības rezultāti atkarībā no koksnes mitruma references egles koksnes paraugiem attēloti 3.20. attēlā.



3.20. att. Egles koksnes bīdes stiprības rezultāti references paraugiem
Fig. 3.20. Shear strength results of spruce wood reference samples

No rezultātiem nav iegūta cieša sakarība (R^2 diapazonā no 0.008 līdz 0.657, $p > 0.05$) starp bīdes stiprību un koksnes mitrumu. Bīdes stiprības rezultāti kopumā egles koksnes paraugiem ir mazāki salīdzinājumā ar priedes koksnes paraugiem, piemēram, references paraugu bīdes stiprība priedes koksnei ir par 6-48 % lielāka atkarībā no līmes nekā egles koksnei. LīmeV ar egles koksni uzrāda atšķirīgu uzvedību salīdzinājumā ar priedes koksni, jo bīdes stiprība samazinās, palielinoties koksnes mitrumam. Arī pēc LVS EN 14080 standarta prasībām ir mazāk paraugu, kas sasniedz robežvērtību. Vienīgā līme, kuras bīdes stiprība līmsavienojumiem ir tuvu standartā noteiktajai robežvērtībai pie visiem izmantotajiem koksnes mitrumiem, ir LīmeIII jeb līme nesošām konstrukcijām. Ja salīdzina bīdes stiprības rezultātus divkomponentu poliuretāna līmes līmsavienojumiem ar vienkomponenta poliuretāna līmju savienojumiem, tie egles koksnei ir vienādi vai augstāki, arī salīdzinājumā ar līmsavienojumiem ar priedes koksni. Tāpat kā priedes koksnes paraugiem arī egles koksnes paraugiem nav vienota stiprības izmaiņas tendence visām līmēm, palielinoties koksnes mitrumam.

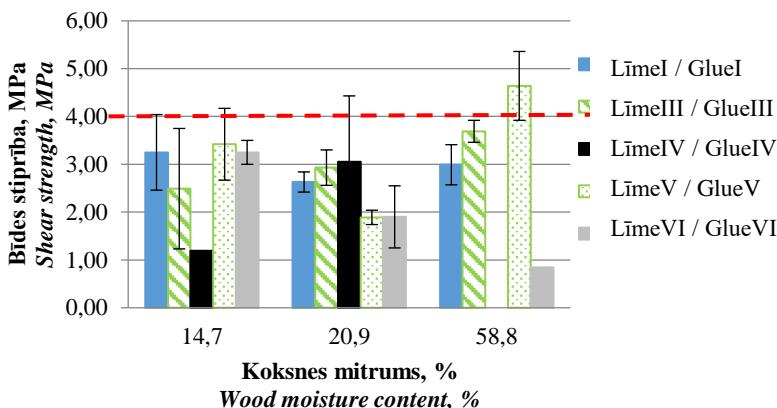
Bīdes stiprības rezultāti atkarībā no koksnes mitruma egles koksnes paraugiem pēc 1.veida ilgizturības cikliem attēloti 3.21. attēlā.



3.21. att. Egles koksnes bīdes stiprības rezultāti 1.cikla paraugiem
Fig. 3.21. Shear strength results of spruce wood samples after 1.cycle

No rezultātiem iegūta vāja līdz cieša sakarība (R^2 diapazonā no 0.161 līdz 0.877, $p > 0.05$) starp bīdes stiprību un koksnes mitrumu. Pieaugot koksnes mitruma saturam, palielinās bīdes stiprība LīmeI (R² = 0.814), un samazinās bīdes stiprība LīmeIV (R² = 0.877). Tāpat kā priedes koksnes gadījumā LīmeI bīdes stiprība pieaug par 1-42 % pēc 1.ilgizturības testa. Bīdes stiprība pēc 1. cikla samazinās LīmeIV par 40-63 %.

Bīdes stiprības rezultāti atkarībā no koksnes mitruma egles koksnes paraugiem pēc 2.veida ilgizturības cikliem attēloti 3.22. attēlā.



3.22. att. Egles koksnes bīdes stiprības rezultāti 2.cikla paraugiem
Fig. 3.22. *Shear strength results of spruce wood samples after 2.cycle*

Rezultātiem iegūta vāja līdz cieša sakarība (R^2 diapazonā no 0.174 līdz 0.995, $p > 0.05$) starp bīdes stiprību un koksnes mitrumu. Pieaugot koksnes mitruma saturam, palielinās bīdes stiprība LīmeI^{III} ($R^2 = 0.977$), un samazinās bīdes stiprība LīmeI^{VI} ($R^2 = 0.995$). Pēc 2. ilgizturības cikla bīdes stiprība samazinās LīmeI^I un LīmeI^{III} par 10-46 %, LīmeI^{IV} par 43-63 % un LīmeI^{VI} par 1-81 %. Egles koksnes paraugiem izteikts bīdes stiprības samazinājums pēc 2.cikla izturēšanas jeb negatīvas (-20 °C) temperatūras ietekmes. Pizzo et al. (2003) savos pētījumos atrada, ka pēc paātrinātās novecināšanas iegūtie rezultāti bīdes stiprībā ir 2-3 reizes zemāki salīdzinājumā ar references paraugiem. Vienkomponentu PU līmju ķīmiskais sastāvs var ietekmēt to īpašības plašā diapazonā atkarībā no līmsavienojumu izturēšanas apstākļiem. To savos pētījumos parādīja arī George (2003), Radovic un Rothkopf (2003), Richter un Schirle (2002), Vick un Okkonen (1998) ar dažādām PU līmēm, iegūstot atšķirīgus rezultātus šķūdes izturībai pēc 10 gadu statiskās slodzes izturēšanas. Ir iespējams palielināt koksnes līmsavienojumu stiprību, izmantojot elastīgākas līmes, pat ja šim savienojumam ir (nedaudz) zemāka stiprība (M.Sterley, 2012).

SECINĀJUMI

Pamatojoties uz veiktajiem pētījumiem saskaņā ar darba mērķi un uzdevumiem, secināts:

1. pamatojoties uz literatūras datiem un iepriekšējiem pētījumiem atrasts, ka koksnes virsmas enerģijas noteikšanai piemērotākā ir skābes-bāzes metode, jo tā raksturo gan virsmas enerģijas disperso komponenti, gan polāro komponenti, kuru novērtē ar virsmas elektronu-donorām un elektronu-akceptorām komponentēm, un kuras izmantojamas koksnes slapējamības novērtēšanai;
2. atkarībā no koksnes sugas un šķiedru virziena pret virsmu termodinamiskais adhēzijas darbs sasniedz maksimālo vērtību priedes koksnes gadījumā tangenciālā virzienā pie 18.7 % koksnes mitruma; savukārt 45° šķiedru virzienā pie 18.9 % koksnes mitruma. Egles koksnes gadījumā tangenciālā virzienā termodinamiskā adhēzijas darba maksimālo vērtību sasniedz pie 19.4 % koksnes mitruma, savukārt 45° šķiedru virzienā pie 20.4 % koksnes mitruma;
3. iegūtas vidēji ciešas korelācijas starp 1) koksnes sugu un līmes iespiešanās dziļumu, 2) koksnes mitrumu un koksnes virsmas enerģiju, 3) koksnes mitrumu un līmes iespiešanās dziļumu, 4) līmes iespiešanās dziļumu un viskozitāti, 5) līmes iespiešanās dziļumu un traheīdu platumu vai traheīdu garumu, 6) līmes iespiešanās dziļumu un koksnes virsmas raupjumu, 7) līmes iespiešanās dziļumu un koksnes virsmas enerģiju, 8) koksnes virsmas enerģiju un termodinamisko adhēzijas darbu, 9) praktisko adhēzijas darbu un koksnes sugu, 10) praktisko adhēzijas darbu un koksnes mitrumu, 11) praktisko adhēzijas darbu un līmes iespiešanās dziļumu, 12) praktisko adhēzijas darbu un traheīdu izmēru. Cieša korelācija starp praktisko adhēzijas darbu un termodinamisko adhēzijas darbu nav iegūta izmantotajām vienkomponentu PU līmēm, bet tā iegūta tikai LīmeIV un LīmeVI;
4. koksnes ar paaugstinātu mitrumu un sacītējušas līmes kārtīnas kontaktleņķa mērījumi, un no tām aprēķinātās virsmas enerģijas vērtības izmantojamas koksnes slapējamības ar līmi un līmes iespiešanās dziļuma raksturošanai, kā arī termodinamiskā adhēzijas darba aprēķināšanai;
5. nav iegūta ticama korelācija starp aprēķināto termodinamisko adhēzijas darbu un fizikāli-mehāniskajā testēšanā iegūto bīdes stiprību līmsavienojumiem ar vienkomponenta PU līmēm koksnes heterogēnās struktūras un daudzo ietekmējošo faktoru dēļ. Tomēr atsevišķos gadījumos (LīmeIV un LīmeVI) pie lielākā koksnes mitruma ($> 50\%$) praktiski neveidojās līmsavienojums, ko apstiprināja aprēķinātās termodinamiskā adhēzijas darba negatīvās vērtības;
6. LīmeIII ir piemēota nesošu konstrukciju līmsavienojumiem, saskaņā ar EN 302 sērijas standartiem, bet salīdzināšanai izvēlētā divkomponentu PU līme LīmeIV tam nav izmantojama;

7. līmju reologiskie mērījumu parametri (gēla veidošanās punkts un laiks, gēla stiprība un fāžu leņķis) izmantojami to piemērotības koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmēšanas novērtēšanai pēc pievienotā ūdens ietekmes uz šiem rādītājiem. Pēc tiem secināts, ka LīmeI un LīmeV ir piemērotas koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmēšanai;
8. vienkomponentu PU līme LīmeIII uzrāda augstākus rezultātus ne tikai atbilstoši EN 302 sērijas standartu testēšanas rezultātiem, bet arī bides stiprības un ilgizturības pārbaudēs salīdzinājumā ar citām izmantotām līmēm. Virsmas enerģijas un termodinamiskā adhēzijas darba visaugstākās vērtības uzrāda LīmeV, viszemākos rezultātus – LīmeVI, savukārt divkomponentu PU līmes (LīmeIV) rezultāti ir salīdzināmi ar pārējām vienkomponenta līmēm.

Pamatojoties uz iegūtajiem rezultātiem un izdarītajiem secinājumiem, promocijas darba mērķis ir sasniegs, bet izvirzītā hipotēze - koksnei ar mitrumu virs 18 % ir iespējams prognozēt noturīgu līmējuma savienojumu, pamatojoties uz nedestruktīvu mērījumu metodi un termodinamiskā adhēzijas darba aprēķiniem – nav apstiprinājies vienkomponenta PU līmēm, bet gan tikai LīmesIV un LīmesVI gadījumā. Tas liecina par līmes sastāva ietekmi uz rezultātu. Pie liela koksnes mitruma iegūtās bides stiprības zemās vērtības LīmeiIV un LīmeiVI atbilst aprēķinātajām termodinamiskā darba negatīvajām vērtībām, un iegūta vidēji cieša korelācija starp termodinamisko un praktisko adhēzijas darbu ($R_{\text{LīmeiIV}} = 0.812$, $R_{\text{LīmeiVI}} = 0.641$).

REKOMENDĀCIJAS

1. Koksnei ar paaugstinātu mitrumu vienkomponentu poliuretāna līme uzklājama uz abiem savienojamajiem koksnes substrātiem, lai līme iespiestos vienmērīgi abos substrātos un līmes šuve izveidotos simetriska, ar pietiekamu līmes ieķīlēšanos abos substrātos.
2. Līmes iespiešanās dzīlumu nepieciešams kontrolēt ar pielikto spiedienu, nepieļaujot „sausas” šubes veidošanos atkarībā no līmes īpašībām, koksnes atvērto struktūrelementu daļas virsmā un mitruma.
3. Pirms konkrētās līmes izmantošanas koksnes ar paaugstinātu mitrumu izmantošanas līmsavienojumos, ieteicams noteikt līmes reologisko īpašību izmaiņas atkarībā no līmei pievienotā ūdens daudzuma – gēla veidošanās laiku un punktu, gēla stiprību, lai novērtētu atvērtā montāžas laika izmaiņas, un fāžu leņķa izmaiņas, lai novērtētu CO_2 pastiprinātu veidošanos izmantotajai līmes kārtīnā, kas ar gāzes ieslēgumiem samazina līmsavienojuma kvalitāti. Pētītās LīmeI un LīmeV ir piemērotas koksnes ar paaugstinātu mitruma saturu līmēšanai, jo līmēm nav konstatētas būtiskas īpašību (gēla veidošanās laiks un punkts, gēla stiprība) izmaiņas atkarībā no pievienotā ūdens daudzuma. Tomēr LīmeiV iegūta vidēji cieša sakarība starp kompleksu viskozitāti gēla veidošanās punktā un pievienoto ūdens daļu –

viskozitāte palielinās pieaugot pievienotā ūdens daļai, bet LīmeI šāda ietekme praktiski nav novērojama.

4. Pēc iegūtajiem bīdes stiprības un testiem saskaņā ar EN 302 sērijas standartiem rezultātiem no pētītajām līmēm rekomendējamā līme ir LīmeIII koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmsavienojumiem, ļaujot paplašināt ražotāja norādīto koksnes mitrumu virs 18 % (18-21 %). Tomēr jāņem vērā, ka LīmeIII ir piemērota ražotāju tehnoloģijām, kuru atvērtais montāžas laiks ir īss (zem 4 minūtēm). Papildus informāciju skatīt 3.6. tabulā

3.6. tabula / Table 3.6.

Darbā pētīto līmju rekomendējamās izvēles prioritātes¹
Selection priorities of the investigated glues¹

Līme / Glue	Līmes izvēles prioritāte ² / Selection priority of the glue ²						
	Pēc gēla punkta veidošanās laika ³ / After gel formation time ³	Pēc gēla stiprības / After gel strength	Pēc kompleksās viskozitātes izmaiņas / After changes of complex viscosity	Pēc fāžu leņķa izmaiņām / After changes of phase angle	Pēc termodinamiskā adhēzijas darba vērtības ⁴ / After values of thermodynamic work of adhesion ⁴	Pēc bīdes stiprības / After shear strength	Kopējais pēc piemērotības koksnei ar mitrumu 18-21 % / Total after the suitability for wood with moisture content 18-21%
LīmeI / GlueI	Vidējs / Moderate	A	A	B	C	B ⁵	B
LīmeIII / GlueIII	Īss / Short	Nevarēja noteikt / Unable to determine	Nevarēja noteikt / Unable to determine	Nevarēja noteikt / Unable to determine	B	A ⁵	A
LīmeV / GlueV	Lēns / Slow	B	B	A	A	C ⁶	C

¹rekomendācijas balstītas uz darbā pētīto īpašību rezultātiem un pirms līmju pielietošanas praksē, ieteicams izgatavot un pārbaudīt testa paraugu / recommendations based on the results in this work of the studied characteristics and before glue application in practice it is recommended to produce the test sample; ²A apzīmē primāro izvēli / A represents the primary selection; ³gēla punkta veidošanās tendence sakrīt ar ražotāja norādīto atvērto montāžas laiku / tendency of gel point formation corresponds with the manufacturer's stated open assembly time; ⁴termodinamiskā adhēzijas darba maksimālā vērtība iegūta pie 18.7 % mitruma priedei un 20.4 % eglei / maximum value of thermodynamic work of adhesion obtained at 18.7 % moisture content for pine and at 20.4 % for spruce; ⁵nav būtisks bīdes stiprības samazinājums pētītajā koksnes mitruma diapazonā / no significant reduction of shear strength in the investigated range of wood moisture content; ⁶bīdes stiprība samazinās priedes koksnei pie mitruma satura 52 %, eglei koksnei nav vērtību samazinājuma pētītajā diapazonā / for pine wood shear strength decreases at the moisture content of 52 %, for spruce wood decrease of the values in the studied range does not exist

Autores pateicības

Autore izsaka pateicību promocijas darba vadītājam Dr.chem Andrim Morozovam, kā arī LLU Meža fakultātes Kokapstrādes katedras un Meža un koksnes produktu pētniecības un attīstības institūta darbiniekiem, LLU Pārtikas tehnoloģijas katedrai un Dr.sc.ing Dacei Kļavai, Dr.sc.ing Rutai Galoburdai personīgi, Rīgas Tehniskās universitātes Mašīnzinību, transporta un aeronautikas fakultātes Biomedicīnas inženierzinātņu un nanotehnoloģiju institūtam un Mg.sc.ing. Lindai Lancerei personīgi, Gentes universitātes Rentgenstaru tomogrāfijas centra laboratorijai un Mg.sc.ing. Andrim Bērziņam personīgi.

INTRODUCTION

Topicality of the research

Wood is a widely used raw material in building, furniture and production of various constructions in Latvia. Glued laminated timber is the largest segment of engineered wood products in Europe and presents an amazing increase in demand since 2000. The consumption of these products in Europe in 2012 were nearly three million m³ and globally about 5 million m³ (in Asia and Australia – 1.6 million m³, in North America - 0.4 million m³) (Pahkasalo et al., 2013). Traditionally wood with moisture content of not more than 12 % and wood glues that are intended for wood with moisture content up to 18 % are used for gluing. In this thesis, it is assumed that wood with elevated moisture content is wood with moisture content above 12 %. From an ecological and economic point of view it is desirable to use non-dried wood for gluing wood structures and products that will be used at elevated moisture, for example, decking, garden furniture, transportation pallets, sound barriers along motorways, etc.

By using non-dried wood in bonding technology, the potential connection failure when wood swells will be reduced, energy is saved, by drying the wood only up to operational humidity, the costs of wood heating for gluing and pressing processes are reduced, by using glues that cure at room temperature (Sterley, 2012).

Although the quality control system for glued wood joints (LVS EN 14080 and other standards for glued wood and used glues) is established, the studies regarding use of the glue joints of wood with elevated moisture content are insufficient. There is still much unknown regarding the formation of adhesion bonds in the case of wood with elevated moisture content and glues. According to literature research made, there is a lack of studies regarding evaluation of chemical and physical-mechanical properties of bond joint of wood with elevated moisture content.

Hypothesis of the research

It is possible to predict stable wood joints with wood moisture content above 18 %, based on the non-destructive contact angle measurement method and calculations of the thermodynamic work of adhesion.

The objective of the research

To carry out evaluation of the impact of wood moisture content on the thermodynamic work of adhesion and bond strength.

The tasks of the research

The following tasks of the research are set in order to achieve the objective:

1. to analyze literature data of wood, glue and water boundary phase interaction and its influence on the bond quality;

2. to analyze influence of the factors (wood and its moisture content and glue properties) on the thermodynamic work of adhesion;
3. to analyze obtained correlation between the calculated thermodynamic work of adhesion and joint strength using physical-mechanical testing methods.
4. to develop recommendations for manufacturers.

The scientific novelty

The research results provide insight and explanation how to predict the strength of the glue joint with wood with moisture content over 18 % by using non-destructive testing method. The study provides knowledge regarding methodology of determination of contact angle and calculation of thermodynamic work of adhesion for an imperfect, heterogeneous wood surface with open tracheids. Correlation for wood glue joints between thermodynamic work of adhesion and practical work of adhesion was studied for the first time. The physical-mechanical properties of glue joint, when the wood with elevated moisture is used as raw material, were studied as well.

The practical importance

Using non-destructive testing methods for raw materials (wood substrates and glues), the changes of glue joint properties may be predicted upon increase of wood moisture content. Changes of rheological properties of glues affected by water allow to control the technological processes of the glue joint formation, for example, open and closed assembly time and suitability of the glue. Glue joint formation of the wood with moisture content above 14 % gives economic benefit in terms of time and money.

Thesis structure

Thesis consists of three Chapters:

Chapter 1: Adhesion analysis of wet wood joints;

Chapter 2: Materials and methods;

Chapter 3: Research results and analysis.

The thesis contains 143 pages, 48 figures and 25 tables. The bibliography consists of 166 sources.

1. LITERATURE REVIEW

In the first Chapter literature review and analysis are performed. The Chapter is divided into ten Sub-chapters. The main topics analyzed in the literature review are:

- wood structure and properties;
- types of wood glues;
- contact angle and its formation;

- methods for the surface energy calculation;
- wettability, its determination and affecting properties;
- mechanisms of adhesion formation;
- assessment of adhesion quality and its determination methods;
- factors influencing the glue joint formation (surface roughness, penetration depth of the glue, impact of wood surface change, water impact on the glue joint, temperature, formation of strain);
- wet wood gluing technologies;
- conclusions of adhesion analysis of the wood with elevated moisture content.

2. MATERIALS AND METHODOLOGY

The information regarding the materials used in the thesis is summarized. The methods for obtaining glue joints and methods for research of raw materials and properties of the glue joint are described.

2.1. Materials

Norway spruce (*Picea abies* L.Karst.) and Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood samples were used for the researches. Samples with approximate dimensions of $50 \times 50 \times 30$ mm were cut out of non-dried sawn timber so that the wood tracheids are open and the fibre direction to the surface is at the angle of 45° . This type of the angle was chosen to avoid the pronounced wood anisotropy effects of tangential or radial direction. In the methods according to the requirements of the standard EN 302 the wood species and sample sizes laid down in the standard were used.

6 different glues which are suitable for bonding wood products were used for experiments: four one-component polyurethane (GlueI is Bostik 800 PU, GlueII – Cascol, GlueIII – Purbond® HB S049, GlueV – PU Timber Max), one two-component polyurethane (GlueIV – Vilats) and one polyvinyl acetate (GlueVI – Silva Aqua). According to the manufacturers information only GlueIII is suitable for load bearing structures. It is known that GlueIII is used by manufacturers of the glued timber structures in Latvia. GlueIV was chosen as the glue made in Latvia, the properties of which (upon a request of the manufacturer) need to be compared with the performance of GlueIII in conformity with the requirements for inspection of glued load-bearing timber structures. GlueVI is a different polymer based glue and was selected with a view to compare performance with polyurethane glues. GlueI, Glue II and GlueV are glues of the leading glue manufacturers for wood-wood joints, which are declared as water-resistant glues according to the class D4 (EN 204).

Three test liquids were used for determination of contact angle values and calculation of surface free energy values: diiodomethane as non-polar one (99 +%, pure, produced by ACROS Organics), and two polar: purified water

(filtered by reverse osmosis and demineralized in the purifying system TKA, conductivity 0.2 μ S) and ethylene glycol (99 +%, extra pure, produced by ACROS Organics) with known values of surface tension components.

Saturated salt solutions were used to ensure required wood moisture. Wood moisture content was ensured by 5 salt solutions (NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 , K_2SO_4 , H_2O).

2.2. Methodology

Determination of wood anatomical structure. 10 samples with approximate dimensions of $50 \times 50 \times 30$ mm in fibre, radial and tangential directions were cut out of non-dried sawn timber. Afterwards samples were sawn in smaller ones (about $40 \times 20 \times 20$ mm) to fit in the microtome HM 315 (Microm International GmbH). Samples were plasticized into ethylene glycol at least for two days. Samples with thickness 10-20 μm were cut off from plasticized wood with microtome. Wood anatomical structure was examined with the microscope Axioskop 40 (Carl Zeiss Jena GmbH) (80-times with 16x + 5x objective magnification).

Determination of wood moisture content. Wood moisture content was determined by drying method at (103 ± 1) °C till constant weight of the sample was obtained. The test was carried out in accordance with the standard LVS EN 13183-1: 2003.

Methodology for determination of surface roughness. Surface roughness of wood and cured glue (applied onto the polyethylene strip) was determined using atomic force microscope AFM Solver P47-PRO (NT-MDT Co.) and profilometers of two types - Mahr Perthometer M2 and Marsurf PS1 (Mahr GmbH). Preparation of wood samples. Samples with approximate dimensions of $70 \times 50 \times 50$ mm were cut out of non-dried sawn timber so that the wood tracheids are open and the fibre direction to the surface is at the angle of 45°. Sawn samples were coated with glue in one layer. Curing conditions of glue - room temperature (20 °C) until glue was cured completely at least 24 hours. Determination of surface roughness using atomic force microscope. After complete curing of glue the coated wood surface was cut off to 1-2 mm thickness, by using a circular saw. Surface roughness was determined using atomic force microscope from $10 \times 20 \mu\text{m}$ to $20 \times 20 \mu\text{m}$ large surface, by using the mode of partial contact and probe NSG10 with platinum coating. R_a (arithmetic average of absolute values), R_{max} (maximum height of the peak) and R_z (average value of the absolute values of the heights of ten highest profile peaks and the depths of ten deepest valleys within the evaluation length) values were determined from the obtained data.

Determination of surface roughness using profilometer. Surface roughness of cured glues, wood and with glue coated wood surfaces was tested, by using profilometers Mahr Perthometer M2 and Marsurf PS1 with probe move in 5.6 mm length. At least 10 parallel measurements were carried out for one

sample. Only R_a value was determined with Marsurf PS1, R_a , R_{max} and R_z values – with Mahr Perthometer M2.

Rheological behavior of glues. The dynamic rheology measurements of glues were determined, by using a constant frequency and variable deformation oscillation testing regime for viscoelastic solutions. Rheological behavior was determined by rheometer Modular Compact Rheometer MCR 302 (Anton Paar GmbH), by using parallel plate geometry with a diameter of 25 mm. Test temperature was maintained at (23 ± 0.2) °C, by using Peltier thermostatic plate. The dynamic viscoelastic parameters, such as complex dynamic viscosity ($\dot{\eta}$), phase angle (δ), elastic storage modulus (G'), the viscous loss modulus (G'') at a constant frequency of 1 Hz and 5 % deformation (oscillation mode), were determined for each sample.

Five parallel samples were tested, in order to determine rheological behavior of glues depending on water content for each glue and moisture content. Distilled water (A/S Spodřiba) of quantity 0.9; 2.6; 5.6; 6.1 and 10.0 % was added to glues. Samples were prepared in disposable 40 ml polystyrene cups on the analytical balance. Quantity of glue was approximately 2-3 g with appropriate amount of water. The mixture was homogenized by stirring for 10-20 seconds immediately prior to testing (prior the putting on the Peltier plate). Afterwards testing was immediately started.

Penetration depth of glues. Sample preparation. Samples were placed in desiccators above saturated salt solutions till constant wood moisture content (wood mass) was obtained. Wood moisture content above 20 % was obtained, by using the vacuum pump ILMVAC PGFV 56 / 4C-11R / 0105 (Ilmvac GmbH) and reactor. Afterwards samples were placed in a desiccator above saturated K_2SO_4 salt solution till constant mass was reached. Wood moisture content below 20 % was obtained by conditioning the samples above saturated salt solutions.

Determination of penetration depth of glue, by using fluorescence microscope. After complete curing of glue the samples were sawn in smaller ones (about $40 \times 20 \times 20$ mm) to fit in the microtome. The samples were plasticized into ethylene glycol and red beet juice solution (ratio of components 5:1) at least for two days. Red beet juice was used to stain samples and separate glue from wood in fluorescence microscopy. The samples with thickness of 10-20 μm were cut off from the plasticized wood. Bond-line thickness and penetration depth of glues were examined with microscope Axioskop 40 (80-times with 16x + 5x objective magnification) using UV blue filter.

Determination of penetration depth of glue, by using x-ray tomograph. After complete curing of glue the samples were cut into smaller pieces (about $5 \times 5 \times 20$ mm). The samples were scanned by X-ray equipment built at the Centre for X-ray Tomography at the Ghent University (Belgium). The sawn samples were secured to the platform (at graphite rod), which during the test rotates around its axis (rotation step size 0.18 °). With the help of the computer software filter the background noise was reduced to improve the image. The penetration depth of glue, the largest air voids in the joint, early and late wood

width, as well as the largest resin channel size were determined from the obtained images. The total scanned image consists of about 1000 layers. Frequency of the measurements: penetration depth in every 10 layers at 5 places; air voids size, early and late wood width, resin canal size every in 20 layers at 2 places.

Method for determination of contact angle. At least two parallel sample sets were used for each wood species and moisture content. At least ten drops were recorded for each test liquid and sample. The size of droplet - 3 µl. Test liquid droplets were placed on the sample by using syringe of electronic dosing equipment. The formation of test liquid droplets and change of their shape on the wood surface were recorded with video mode at the maximal speed - 25 frames per second. Then the video was analyzed frame by frame in the dynamic tracking mode and the contact angle was determined with droplet shape smoothing optimization and fitting by Laplace-Young method that is included in the software DataPhysics OCA20.

Method for calculation of surface free energy. The surface free energy of solid (wood and glues), its Lifshitz-van der Waals component and the acid and base components were calculated using Acid-Base (AB) approach (Gindl et al., 2002). The surface free energy was calculated from the average measured values of contact angles for each test liquid. The surface free energy was calculated according to Equation 2.1., by using the known surface tension values of the test liquids (Gindl et al., 2002).

Calculation of thermodynamic work of adhesion. Thermodynamic work of adhesion (W_A) was calculated using the obtained values of surface free energy. Polar and dispersive components of surface free energy were calculated using Owens-Wendt-Rabel-Kälbe approach, as well as taking into account the presence of water in wood-glue system (Baldan, 2012; Clint, Wicks, 2001). Thermodynamic work of adhesion (W_A) of glue interaction with wood, which involves 3 boundary surfaces and water, can be expressed by Equation 2.2.

Determination of resistance to delamination of glue joint. Resistance to delamination was established in accordance with the standard EN 302-2:2013.

Determination of tensile shear strength of glue joint. Tensile shear strength was established in accordance with the standard EN 302-1:2013. Force was applied to samples in the plane direction of the glue layer, by determining shear strength.

Determination of tensile strength perpendicular to the plane of glue joint. Tensile strength perpendicular to the plane of glue joint was established in accordance with the standard EN 302-3:2013. The glue joint was aged under cyclic influence by temperature and humidity. Afterwards force was applied in the perpendicular direction to the plane of glue joint.

Determination of the effect of wood shrinkage on the shear strength of glue joint. The effect of wood shrinkage on the shear strength of glue joint was established in accordance with the standard EN 302-4:2013 for 3 parallel samples.

Durability of the glue joint. Shear strength of the glue joint was selected as the parameter of glue joint durability in accordance with the requirements of Annex D to the standard EN 14080:2013. Three parallel samples were made for each moisture content and timber species, one of which is the reference sample (stored at room temperature), the other two samples were exposed to different durability cycles.

Durability cycles were selected according to the requirements of the standard LVS EN ISO 9142:2003. Cycles of two types were used: a durability cycle of the first type (samples maintained for 2 cycles) includes conditioning at $+(23 \pm 2)$ °C, relative humidity $\geq 90\%$ and at $+(70 \pm 2)$ °C, relative humidity of $\leq 30\%$; a durability cycle of the second type (samples aged for 4 cycles) includes conditioning at $-(25 \pm 2)$ °C and at $+(23 \pm 2)$ °C, relative humidity $\geq 90\%$. Before shear test the samples were conditioned at room temperature at relative humidity of $(50 \pm 5)\%$ R.H. for two weeks. The shear strength was determined by using Zwick Roell Z100 (Zwick GmbH & Co. KG) with the loading speed 2 mm min^{-1} .

Statistical data analysis. The average values of numerical results obtained in the study and standard deviations, determination and correlation coefficients, the significance of the data at p level 0.05 were calculated using Excel 2016 (Microsoft Office). As the number of measurements in each set method was below 30, in the calculation of standard deviations the Student criterion at confidence of 95 % was taken into account.

3. RESEARCH RESULTS AND ANALYSIS

The factors influencing thermodynamic work of adhesion (characteristic properties of raw material), methodology for determination of contact angles, calculation of surface free energy and of thermodynamic work of adhesion, as well as their connection with mechanically tested adhesion strength and wood moisture content, are described in this Chapter.

3.1. Surface roughness

Roughness of wood surface depends on various external (type of surface treatment, speed and duration) and material factors (wood species, density, chemical composition, annual ring width and quantity, early and late wood). Increase of surface roughness does not always produce a higher strength of glue joint, because the glue is unable to penetrate into deep valleys of surface thus leaving voids in the glue-wood boundary and causes stress concentrations in glue joint (Moghadamzadeh et al., 2011). With increase of the contact angle and surface roughness, adhesion of glue reduces, causing weaker physical and mechanical properties of the glue joint (Baharoğlu et al., 2012). By reducing surface roughness, values of contact angle decrease. The lower value of contact angle indicates a better wettability of the surface, which ensures the high strength

of the glue joint. On the other hand, for adhesive interlocking into the substrate surface a certain roughness is required. Surface roughness of cured glues (on polyethylene (PE) or glass surface), wood surfaces of spruce and pine and with glue covered wood surface was measured using AFM and profilometers. The range of used AFM measurements was up to $2\text{ }\mu\text{m}$ thus many measurements were made with profilometers. Such surface roughness parameters as R_a , R_z and R_{max} were measured for samples.

Surface roughness values of uncoated spruce and pine wood are summarized in Table 3.1. Wood samples were made with open tracheids and fibre direction against to the surface was at the angle of 45° . Directly before the measurements surface of sample was cleaned using compressed air to remove dust, but not specially treated with sandpaper or cutter.

The surface roughness of early and late wood of pine is significantly ($p < 0.05$) less in comparison with spruce wood, as well as the scattering of measurements is much smaller. AFM surface images of early and late wood of pine are shown in the Figure 3.1. Average values of the surface roughness of pine are lower compared with the results obtained by other authors due to differences in fibre direction and measuring device used. Ozcan et al. (2012) obtained in their measurements R_a values of $4.32\text{-}4.90\text{ }\mu\text{m}$ in radial and $3.60\text{-}4.88\text{ }\mu\text{m}$ in tangential direction of pine wood, R_{max} values of $25.0\text{-}38.8\text{ }\mu\text{m}$ and $29.8\text{-}42.3\text{ }\mu\text{m}$ respectively. While the results of pine surface roughness obtained by Hiziroglu et al. (2014): R_a $7.41\text{ }\mu\text{m}$, R_z $35.43\text{ }\mu\text{m}$ and R_{max} $50.93\text{ }\mu\text{m}$.

Surface roughness of early spruce could not be measured using AFM and profilometer M2, so it was measured only with profilometer PS1. The measurements of late spruce wood with three different devices show the distribution of results even within the same species.

The surface roughness of the pine and spruce wood covered with GlueIII could not be determined because the surface roughness values exceed the measurement intervals of the equipment used. This can be explained by formation of CO_2 gas, forming inclusions of gas and rougher surface. GlueI and GlueII penetrated into pores of the pine wood, thereby smoothing the surface, which reduced the values of R_a . Meanwhile GlueIV, GlueV, GlueVI increased the R_a values on pine wood even by 10 times. In the case of spruce wood, all glue coatings significantly ($p < 0.05$) reduced the wood surface roughness, the greatest reduction of R_a value gives GlueIV, by reducing the value by 73 %. The obtained R_a values of the pine wood were in the range of $0.009\text{ }\mu\text{m}$ for surface covered with GlueI to $7.440\text{ }\mu\text{m}$ for surface covered with GlueVI. R_a values of the spruce wood were in the range of $1.418\text{ }\mu\text{m}$ for late wood surface covered with GlueII to $10.092\text{ }\mu\text{m}$ for surface covered with GlueII by using PS1 profilometer.

The surface roughness of coating of GlueI on the pine wood and coating of GlueII on early pine wood measured using AFM can be seen in Figure 3.2.

3.2. Rheological properties of glues

During measurements the amount of water from 0.9 to 10.0 % was added to the glue with a view determine the influence of moisture content to process of glue curing. This was intended to simulate the wide range of moisture levels: from dry to moisture contents above the wood fibre saturation point. Such range was also used by Sterley et al. (2012) in her researches. During the measurements changes in viscoelastic properties such as complex dynamic viscosity ($\dot{\eta}$), phase angle (δ), elastic storage modulus (G'), the viscous loss modulus (G'') depending on the response time at a constant frequency of 1 Hz and 5 % deformation (oscillation mode) were determined for each sample. Gel formation point is intersection of elastic storage modulus and viscous loss modulus (see Figure 3.3.).

Although both glues used (GlueI and GlueV) are one-component and based on polyurethane, their curing behavior is different. Only their producers know their actual chemical composition. As it arises from the obtained results regarding gel formation point depending on the amount of added water, the gel formation point depending on the amount of added water amount may vary (see Figure 3.4.). For GlueV moderate close correlation ($R^2 = 0.486$) between gel formation point and amount of added water was obtained; for GlueI there is no relevance ($R^2 = 0.010$) between these two parameters which indicates that the amount of added water does not affect the curing chemistry of GlueI, so that the glue is suitable for gluing of wood with elevated moisture content. In general, the gel formation point of GlueV is significantly ($p < 0.05$) higher (about 10-40 Pa) comparing to GlueI.

Average test time when glues reach the gel formation point in our case does not depend on the amount of added water (see Figure 3.5.). Gel formation time was significantly faster for GlueI (approximately 3 times), which indicates shorter open assembly time for joint when used GlueI. However, the downward trend of gel point remains by increase of the amount of added water which with high dissipation of results is not statistically significant. That matches with the results obtained in the studies of other authors (Sterley et al., 2012) - the greater amount of added water, the faster curing speed. According to the studies of Sterley's et al. the elastic storage modulus significantly increased in a short period of time with water additive of 2.6 and 5.6 %. However, above and below these moisture levels reactivity of elastic storage modulus was lower. It was concluded that water additive above 5.6 % plasticizes the polymer, resulting in a lower stiffness, but water additive below 2.6 % is too small and the elastic storage modulus increases very slowly. Nevertheless, in both cases gel formation point was reached (Sterley et al., 2012).

Unfortunately, the third tested polyurethane glue (GlueIII) was with so fast curing mechanism that it was impossible to test it with selected test method. Therefore, only two glues were used in this study.

Obtained results of gel strength depending on the amount of added water show very low correlation. GlueI shows significantly ($p < 0.05$) higher strength values than GlueV (see Figure 3.6.). The amount of added water does not significantly affect gel strength, which indicates a little dependence of glue properties on the high amount of water of wood. The faster formed gel of GlueI is with higher gel strength than that of longer formed gel of GlueV. The gel strength of GlueV has a tendency to increase by increase of the amount of added water, while GlueI has the opposite trend.

The comparatively large phase angle of the polyurethane glues during the curing process is most likely due to forming of the adhesive because of CO_2 production (Stapf et al., 2013). Presence of water in bond-line provides curing process of moisture-cure glues and meanwhile causes CO_2 production. The increase of phase angle during the cure process or phase angle at gel formation point compared to the phase angle at the beginning is shown in Figure 3.7. The increase of phase angle during measurement indicates that CO_2 production occurs during measurement and sinusoidal shift increases between the maximal values of shear stress and shear deformation. GlueI demonstrates significantly ($p < 0.05$) higher values than GlueV. The increase of phase angle has a downward trend for both glues upon increase of the amount of added water, but it does not confirm statistically due to the abovementioned reasons, and we can conclude that the increase of phase angle does not depend on the amount of added water. This indicates that GlueI and GlueV are suitable for gluing of wood with elevated moisture content.

Obtained results of rheological properties of glues (time up to achievement of the gel point, glue plasticizing with plenty of water, gel strength) can be used to develop and optimize the green wood gluing processes and better understand the mechanical properties of glue joints. In our case, there is no significant influence of the amount of added water to polyurethane glues. When the viscosity of glue is too high at the gel formation point and the time up to gel formation point is too short, formation of a weak glue joints can occur. Even if cross-linking starts to develop and cross-links are formed, the presence of water from wood acts as a plasticizer and makes glue softer during curing time. It is important to avoid long open assembly time, which may cause a risk of curing of the glue before application of pressing pressure to joints.

3.3. Penetration depth of glue

Wettability is a surface condition that determines how fast the liquid will wet and spread over the surface or reject it, and it will not spread over the surface. Glue should to wet, spread and penetrate into the structure of wood cells to ensure close contact with the molecules of wood surface (Rehn et al., 2003). Surface wettability and capillarity affect the inflow of the glue into substrate (Ozdemir, Hiziroglu, 2007). Lower molecular weight of glue provides better surface wettability, but too large proportion of low molar mass molecules can cause

excessive penetration into substrate and thus form a "dry" (insufficient) glue joint. With increase of molecular weight of glue, its contact angle increases and thereby the surface wettability reduces (Gavrilovic-Grmuša et al., 2013; Gindl et al., 2003).

Penetration depth of glue depends on the properties of used glue, wood species and its anatomical structure, and it can vary even within the same species. Softwoods can impregnate fully if high pressure is used. In the case of less permeable softwoods inflow occurs harder – few centimetres in the tracheids direction and only 1-2 mm in the transverse direction. While penetration depth into hardwoods is even lower. Different penetration depth is observed in heartwood and sapwood due to the structural and chemical differences (Rowell, Banks, 1985). Penetration into volume increases the surface area in which the intermolecular forces and chemical bonds ensure adhesion, the cured glue provides mechanical interlocking and holds substrates together. In general, the glues with low viscosity penetrate deeper than the glues with high-viscosity. However, due to several reasons there is not direct correlation – during curing change of flow is uneven and dynamic, there is interaction between glue and wood (for example, exchange of humidity and glue components with wood cell walls), uneven distribution of temperature (in hot press gluing process), unpredictable shear rate of glue during the gluing (affected by variable viscosity) (Gindl et al., 2003).

Penetration depth of glues into pine (bond-line is assumed as the whole region, where the glue can be found: bulk glue between the wood surfaces and the area, where the glue has penetrated into wood structure) depending on glue type and wood moisture content is shown in Figure 3.8. Penetration depth of glue into spruce depending on glue type and wood moisture content is shown in Figure 3.9.

Although spruce and pine wood were stored under the same conditions (in desiccators above saturated salt solutions), the resulting final moisture was different. It could be explained by the different anatomical and chemical structure, the capacity of absorption after drying, early and late wood distribution, as well as by loop width of the absorption isotherm hysteresis. Penetration depth of glue into the spruce wood was deeper compared to the pine wood, which cannot be explained by the anatomical structure of wood – sizes of tracheids were larger in the case of the pine wood. It could be explained by higher surface energy of the spruce wood at the respective moisture level in comparison with the pine wood. Surfaces with higher energy are easier to wet compared to surfaces with lower energy and therefore it is easier to penetrate into the wood. In the case of the pine wood the penetration depth of glue does not depend on the wood moisture content. There exists poor correlation (R in the range of 0.240 to 0.370, $p > 0.05$). In the case of GlueI the penetration depth of glue varies between 30 μm (at MS = 52.2 %) to 228 μm (at MS = 18.9 %), which are also the maximum and minimum values of all obtained results. Also in the case of the spruce wood, the penetration depth of glue does not depend on the wood moisture content – very

weak correlation was obtained ($R = 0.003$ and 0.004 , $p > 0.05$). Penetration depth of glue is opposite to the glue viscosity - lower penetration depth was obtained at lower viscosity. Penetration depth of glue is within the range of $144 \mu\text{m}$ (GlueII, $\eta = 2.4 \text{ Pa s}$, at MS = 14.9 %) to $356 \mu\text{m}$ (GlueI, $\eta = 6.5\text{-}9.5 \text{ Pa s}$, at MS = 14.9 %). Penetration depth of the glue depends not only on the viscosity of the glue, but also on geometry of the capillary, surface energy of the capillary (wood) and glue and flow rate of the glue, which can affect both the glue viscosity and surface energy.

However, in the studies of paints and coatings (alkyd resins, alkyd emulsion, acrylic dispersion) de Meijer et al. (2001) demonstrated that an increase of pine and spruce wood moisture content (from 2 to 28 %) increases the penetration depth into the wood. With increase of wood moisture content wood cell walls are less able to absorb water or organic solvents (de Meijer et al., 2001). Paris, Kamke (2015) used Douglas fir, loblolly pine, PVA, MDI containing glues and the calculation method in their study. In the result they obtained significant effect of species and used glue - penetration depth of PVA glue into Douglas fir was $15.8 \mu\text{m}$, of MDI glue - $154 \mu\text{m}$; penetration depth of PVA glue into loblolly pine was $18.4 \mu\text{m}$, of MDI glue - $229 \mu\text{m}$ (Paris, Kamke, 2015). Also, Hass et al. (2012) found out in their studies that the penetration of PU prepolymers into the beech wood was much deeper compared to PVA and UF glues. It is related to the fact that the used pure prepolymer was without fillers and additives. Changes of viscosity occur only due to polymerization, and polymerization of prepolymer occurs long time after penetration into the wood. While PVA glue demonstrates similar penetration mechanism as the UF glue - a certain thickness of the bond-line and only negligible penetration of glue into the wood structure, by filling the open vessels which occur during treatment processes (Hass et al., 2012).

Penetration depth of glue depending on the wood species, glue type and moisture content using X-ray tomography is compiled in Figure 3.10.

The results of penetration depth of glue determined by X-ray tomography are many times higher (70-85 %) compared to the results of fluorescence microscopy. The samples used for X-ray tomography measurements are not exactly the same as those used for fluorescence microscopy measurements. Thereby heterogeneity of species, resolution of used methodology and contrast of images affect the obtained results. Moderate correlation ($R = 0.710$) obtained between the moisture content of pine and penetration depth of GlueV – by increase in the moisture content, the penetration depth of glue decreases. The penetration depth of glue was greater in the case of the spruce wood compared to the pine (16-42 %). The smallest penetration depth was for the pine wood with moisture content of 18.7 % and GlueVI ($288 \mu\text{m}$), the largest - was for the spruce wood with moisture content of 20.9 % and GlueV ($1530 \mu\text{m}$). However, one sample of the glue joint does not give information about complete glue joint. At the same time the method is non-destructive and more information can be obtained from the obtained images about the glue spread into joint depth, as well as it is easier to determine the penetration depth of the glue.

Wettability of wood surface and thus the inflow/penetration of the glue into wood may predict by various methods. One of them is determination of the contact angle and calculation of surface free energy the values of which could help to easier understand the formation of adhesion mechanism.

3.4. Contact angle and surface energy

A contact angle or three phase contact angle is the angle between the solid surface and the tangent drawn in three phases (liquid, vapor and solid) boundary. Angle \varTheta in Figure 3.11. that forms between the solid surface and tangent of the liquid droplet contour known as the contact angle or wetting angle. Three interfacial energies determine the form of liquid droplet on a solid surface:

- surface energy of liquid $\gamma_v = \sigma_l$;
- liquid and solid interfacial energy γ_{sl} ;
- surface energy of solid γ_{sv} .

In the equilibrium case (the constant form of a liquid droplet), this angle shall be determined in three interacting surface energies: liquid/vapor and solid/vapor equilibrium contact area. Its value is the physical-chemical property of multiphase system and depends on the solid/ liquid, liquid/vapor and solid/liquid interfacial energies (Nowak et al., 2013; Baldan, 2012; Koopal, 2012; Unsal et al., 2011). At constant pressure and temperature equilibrium contact angle is related to the interfacial energies and calculated using Young's equation (Equation 3.18.) (Weber, Stanjek, 2014; Nowak et al., 2013; Baldan, 2012; Koopal, 2012).

Wood is a complex material and its wettability depends on many factors, for example, species, type of wood (late, early wood, softwood, hardwood and chemical composition), previous history or growing conditions - water, light, weather, biological effects and drying methods, fibre orientation, surface age. Wood as a complex composite material has heterogeneous, rough and porous surface. Thus, contact angle hysteresis of it and liquid can be expected (Nowak et al., 2013; Gindl et al., 2001). The value of contact angle strongly depends on the measurement conditions: technology, surface quality of solid, liquid purity, size and formation of liquid-vapor boundary. To ensure comparable results the surface quality of substrate, quality of testing liquid and droplet volume must be monitored. Droplet evaporation is dependent on the liquid surface area. Attention should be paid to the application of the drop and droplet size (Moraila-Martínez et al., 2012).

The contact angle of cured glues and wood was determined using the sessile drop method and 3 test liquids (water, ethylene glycol and diiodomethane). Diiodomethane was chosen as non-polar test liquid in order to avoid the problems caused by wood polarity and relatively high surface energy, which led to other non-polar liquids with low surface energy which completely flow over the surface.

The greatest contact angle values of cured glue films were obtained with water, but the smallest - with diiodomethane that characterize polarity of glues. In general, the largest contact angle values were obtained for GlueV but the smallest for GlueVI that can be explained with difference of glue containing polymer. GlueVI is formed by PVA polymer whose polar component of the surface energy is greater than that of the PU polymer. Although five of the glues are polyurethane-containing glues, their measured values of the contact angle are different as well as the characteristics of glues given by the manufacturers. Contact angle values of two component polyurethane glue (GlueIV) are comparable with the one component polyurethane glue, for example GlueI.

If in the case of cured glue tests the test liquids did not change their shape over the time, in the case of contact angle tests of the wood the test liquids penetrated into the wood so rapidly that it was necessary to use the video mode. Video speed of 25 frames per second was too small in some cases (with diiodomethane) and was cumbersome to carry out measurements. Penetration rate of a droplet and, therefore, the change of the droplet volume is close to linear, thus dynamic of decrement of the contact angle is also linear (Figure 3.12.). Specific dynamic value of the contact angle is determined by a constant component of the surface energy, which characterizes the surface, and by a variable component of the liquid droplet penetration speed, which reduces the contact angle (Rubina et al., 2009).

It was assumed in measurements that the initial or apparent contact angle value of the test liquid is in quasi equilibrium state, which correspond to equilibrium condition. It can be obtained by extrapolating the variable contact angle value to 0 second time moment or starting state, when the droplet touches the surface of the wood (Rubina et al., 2009). Dang-Vu also suggested to determine contact angle value at zero time point immediately after the liquid reaches the substrate surface (Nowak et al., 2013).

The obtained values of the contact angle for pine and wood surfaces, depending on the moisture content and fibre direction, are summarized in Table 3.9. When measuring the contact angle for samples with tangential fibre direction, slower penetration rate of test liquids was observed compared to the 45° fibre direction. This is due to the fact that no capillary penetration dominance of the contact angle reduction occurs because of small number of open tracheids.

Outline of the droplet was perpendicular to the fibre direction of the samples with the tangential surface but of the samples with a 45° fibre direction was no specific observation direction of droplet. The obtained values of the contact angle were dependent on the wood species, fibre direction and wood moisture content. Winfield et al. (2009) concluded in their studies that the surface texture and absorption properties of porous surfaces also affect measurements of the contact angle. Properties of the wood surface may vary depending on the species, early or late wood, processing method and the direction in which it was cut, because shape and direction of openings change depending on the cut plane (Winfield et al., 2001).

In general the contact angle values in tangential direction are insignificantly ($p > 0.05$) greater than in 45° fibre direction about 24-29 % for pine with water, about 8-49 % with diiodomethane and about 8-55 % with ethylene glycol. While the contact angle values of spruce in tangential direction are higher than 8-41 % with water, about 3-58 % with diiodomethane and about 31-33 % with ethylene glycol. Pine wood surface is more hydrophilic ($p > 0.05$) or measured contact angle values are smaller compared to the spruce about 11-35 % in tangential direction and about 11-25 % in 45° fibre direction. Moderate to strong correlation ($p > 0.05$) between the contact angle values and increased wood moisture content was obtained.

Acid-base method is the most suitable method for determination of the wood surface energy. The acid-base/Lifshitz-van der Waals method presents the highest reliability to calculate the wood surface energy components compared with the average harmonic equation method, because more test liquids are used. However, it is important what kind of test liquids are used. Zisman method is a good method to determine the total surface energy, but it does not give detailed information about the components that help to better understand the mechanism of adhesion with wood (Gardner, 1996). In acid-base method the surface energy γ_s is divided into two components: Lifshitz-van der Waals component (γ^{LW}) and acid-base component (γ^{AB}) (Żenkiewicz, 2007; Clint, Wicks, 2001). Further acid-base component is divided into γ_i^+ acid-based surface energy electron-acceptor (Lewis acid) component and γ_i^- acid-base surface energy electron-donor (Lewis base) component (Weber, Stanjek, 2014; Abed et al., 2012; Awaja et al., 2009; Gérardin et al., 2007; Żenkiewicz, 2007; Clint, Wicks, 2001; Gindl et al., 2001; Gardner, 1996). Interfacial energy of solid/liquid is calculated according to Equation 3.2.

When determining the components of the surface free energy using this method, at least three test liquids should be used for determination of correct contact angles, two of which are polar and one is non-polar.

The calculated values of the surface energy in 45° and tangential direction of the pine and spruce wood samples are given in Figures 3.13. and 3.14. The values of surface energy were calculated using DataPhysics OCA20 software and acid-base method. Measured contact angle values of the surface had a greater dispersion in the case of wood in comparison with glue, because the wood surface is more heterogeneous and contact angle values are affected by several factors. This also affected the calculated values of the surface energy - the correlation coefficient in the calculation of the surface energy values between measured contact angle values was higher for the surface energy of the glue compared with the surface energy of the wood (from 0.378 spruce wood with 19.4 % moisture content in 45° fibre direction to 0.998 spruce wood with 20.9 % moisture content in tangential direction).

Aging of wood surface leads to an increase of hydrophobic properties. The compacting process significantly reduces the total surface energy and polarity of wood surface (Kutnar et al., 2008). The contact angle values obtained in this

study were not produced on fresh surfaces, the wood surfaces age > 24 hours, therefore the obtained values display the actual situation in production processes. Lifshitz-van der Waals component of the surface energy for the pine wood was higher in 45° fibre direction than in the tangential direction by 1-61 %. The base component was larger in the tangential direction by 11-75 % depending on the wood moisture content. Lifshitz-van der Waals component of the spruce wood was not distinctly higher in any of the directions, but the base component was higher in 45° fibre direction by 35-97 %. The surface energy and its components are higher in the case of the pine wood - Lifshitz-van der Waals component by 2-53 % in the tangential direction and by 1-31 % in 45° fibre direction, the base component by 11-97 % in the tangential direction and by 6-65 % in 45° fibre direction depending on the wood moisture content.

Moderate or medium close correlation between the values of the surface energy component and wood moisture content was produced only in certain cases, for example, the base component of the pine wood in the tangential direction ($R = 0.698$), Lifshitz-van der Waals component of the spruce wood in the tangential direction ($R = 0.801$), the base component of the spruce wood in the tangential direction ($R = 0.552$). In other cases, the correlation coefficient is in the range from 0.021 to 0.303. With increase of Lifshitz-van der Waals component, the surface hydrophobicity increases, that results in a lower surface wettability with polar liquids. While a high value of the acid-base component means stronger and closer water absorption onto the surface and increased wettability. The obtained values of the wood surface energy matches with the results of other authors, such as in the studies of Källbom et al. (2015) the surface energy of the dried spruce wood fibres was $38\text{-}42 \text{ mN m}^{-1}$.

Knowing the values of the surface energy of wood and glues and their components, the thermodynamic work of adhesion or thermodynamic adhesion strength of system required for the creation of new surface can be calculated. This strength can be attributed to the strength of glue joint adhesion which is determined by methods for testing physical-mechanical properties, such as shear strength.

3.5. Thermodynamic work of adhesion

The initial stage of formation of the glue adhesion with wood is the most critical for the quality of the glue joint. This stage is defined by van der Waals, electrostatic and acid-base interactions. These interactions depend on physical-chemical properties of substrates, hydrophobicity, surface charge and electron-donor, electron-acceptor properties (Soumya et al., 2013). The energy required to break the bond between the substrate and the glue is characterized by the thermodynamic work of adhesion (Williamson et al., 2014; Renner et al., 2010). Harkins (1928) was the first who introduced adhesion strength measurement by using adhesion work concept. Increase of surface energy is an indicator of increase of adhesion work (Baldan, 2012).

Corresponding to the three involved interfaces an expression for the thermodynamic work of adhesion of glue to a solid surface and water can be expressed by Equation 3.3. (Clint, Wicks, 2001). Water chemical potential (μ_w) characterizes its potency to interact or diffuse (Equation 3.4.) (Clint, Wicks, 2001). Water activity α_w is water vapour pressure above porous and solid surfaces (wood) or solutions (p) and water vapour pressure above pure water (p_0) ratio expressed by Equation 3.5. (Clint, Wicks, 2001). In equilibrium numerically α_w for humid air is equivalent with relative humidity expressed as decimal fraction (ϕ). Relative humidity above saturated salt solution in desiccator at room temperature is equal to water mole part in solution (water activity), multiplied by 100. Salt superiority in solution always provides the saturation absorbing water from the wet wood or the environment and contrary. In our case the surfaces of the wood samples are covered with adsorbed water molecules and air. Therefore we can rewrite Equation 3.3., by evaluating the influence of absorbed water on thermodynamic work of adhesion (Equation 3.6). Monolayer of water molecules on the surface of the wood substrate is always present, thereby it is essential in calculation methodology to take into account the presence of water in the form of water vapor. The obtained results of thermodynamic work of adhesion depending on the wood, fibre direction, moisture content and type of glue using Equation 3.6. are summarized in Table 3.3. and Table 3.4.

There is no significant ($p > 0.05$) difference between the thermodynamic work of adhesion in the tangential and 45° fibre direction. In the case of the pine wood, the thermodynamic work of adhesion increases from 14.1 % to 18.7 % in the tangential direction and, upon reaching the maximum value, decreases by further increase of the moisture content. At 52.2 % the values obtain already negative thermodynamic work of adhesion values. If the thermodynamic work of adhesion values become negative, it indicates that components repulse each other and glue should not produce any adhesion. Thermodynamic work of adhesion values are also increasing at the moisture content from 14.1 % to 18.7 % in 45° fibre direction, at 18.9 % - decreasing, but at the wood moisture content of 52.2 % they are increasing again. This trend was also obtained for the calculated values of the surface energy which are influenced by polar component values of the surface energy. Such results were obtained also by Clint, Wicks (2001) in their studies about the adhesion in the air and water. Adhesion work is almost independent of the energy of dispersed component of solid. Adhesion is a very sensitive by values of polar surface energy. With increase of the surface polar component, adhesion work decreases. If the adhesion work becomes negative, the glue should not produce any adhesion. Taking into account impact of the surface energy components on the adhesion strength, it is clear that the chemical modification of the surface may allow to control adhesion. Dispersion forces and especially polar forces work in the short distance and in the majority of cases it is a mononuclear layer, which put on a hard surface is sufficient to completely modify the adhesive properties (Clint, Wicks, 2001).

In the case of the spruce wood, the values of thermodynamic work of adhesion increase in the tangential direction up to the moisture content of 19.4 % by reaching the maximum value, but decrease with further increase of the moisture content. At the moisture content of 58.8 % the values of thermodynamic work of adhesion obtain negative values. The maximum value in 45° fibre direction is obtained at the moisture content of 20.4 %, the results obtained at other wood moisture contents are low.

In respect of the pine wood samples in the tangential direction, upon increase of the wood moisture content the correlation is close (R in the range from 0.944 to 0.950 at $p < 0.05$), in 45° fibre direction – medium close correlation (ranging from 0.597 to 0.630 at $p > 0.05$). In the case of the spruce wood samples in the tangential direction the correlation is medium close (R in the range from 0.736 to 0.848 at $p > 0.05$), in 45° fibre direction - low correlation (ranging from 0.232 to 0.238 at $p > 0.05$).

In mechanical tests it is difficult to assess initiation of the wood and glue interfacial fracture and its direct character. Plastic deformation of the glue and substrate occurs during peeling, by making it difficult to distinguish the true energy of adhesion from the measured total energy. The measured is a practical work of adhesion W_{ap} or interfacial stiffness (Equation 3.7.). U_f , U_s , U_{fric} are functions of the actual work of adhesion. As indicated by Kinloch (1996), the thermodynamic work of adhesion is often used to refer to direct molecular forces or the forces of attraction between the glue and substrates, and to distinguish this phenomenon from the practical work of adhesion or the measured strength of the glue joint. Even if the interfacial fracture of the glue joint happens, the value of cracks energy of the glue G_c is not equal to the energy corresponding to the strength of the glue internal destruction. G_c value includes also the viscoelastic and plastic deformation, which occurs near to the crack. Thus, the G_c value is usually by several orders of magnitude higher than the internal force of adhesion energy. The value is also affected by the peeling speed, time and temperature. When the peeling speed decreases and reaches zero, which practically cannot be realized, viscoelastic deformation is negligible and in such case in the first approximation the measured fracture energy G (G_0) can be considered theoretically equivalent to the adhesion energy W . Practically adhesion test at very low speeds is difficult to ensure. Therefore, practical fracture energy of the glue joint is always several orders of magnitude higher than the work of adhesion (Baldan, 2012).

Comparison of the thermodynamic work of adhesion and practical work of adhesion for glue joints of the pine wood obtained from the results of shear strength tests is shown in Figure 3.15.

Comparison of the thermodynamic work of adhesion and practical work of adhesion for the glue joints of the spruce wood is shown in Figure 3.16. The values of the thermodynamic work of adhesion are significantly lower ($p < 0.05$) compared with the values of the practical work of adhesion by 99 %. There is no significant difference ($p > 0.05$) between wood species. The maximum value of

the thermodynamic work of adhesion in the case of the pine wood is reached at the moisture content of 18.7 %, but in the case of the spruce wood - at the moisture content of 20.9 % for all glues. The values of the practical work of adhesion with this trend were obtained in the case of the glue joints of the pine wood and GlueIII, GlueIV, GlueV, as well as in the case of the glue joints of the spruce wood and GlueIV. Correlation between the work of adhesion and wood moisture ($p > 0.05$) was obtained higher in the case of the spruce wood in comparison with the glue joints of the pine wood, by ranging from weak to close depending on the type of the glue. Correlation of the practical work of adhesion for the pine wood ranged from 0.041 (GlueI) to 0.420 (GlueV), for the spruce wood – in the range of 0.232 (GlueVI) to 0.990 (GlueV). Correlation of the thermodynamic work of adhesion for the pine wood was obtained in the range from 0.524 (GlueV) to 0.566 (GlueI), for the spruce wood - in the range from 0.367 (GlueV) to 0.393 (GlueI).

Williamson et al. (2014, 2009) indicates in his researches that the thermodynamic work is much less than the measured work of adhesion, which is necessary to create new surface in macroscopic experiment, such as peeling test or tensile test. Differences are caused by viscoelastic losses and plastic deformation. Williamson et al. (2009) determined in his experiments the thermodynamic and practical work of adhesion between the polymer composite components, by using Wilhelmy method and tensile strength measurements. The obtained results of the practical work of adhesion were with high dispersion and dependent on the deformation rate (range of the deformation rate from 0.1 to 1.0 s^{-1}). By decrease of the deformation rate, the values of the practical work of adhesion become comparable to the values of the thermodynamic work of adhesion. In some cases, the evidences indicate that the detachment "gap" is very fast, and it is known that viscoelastic losses reduce at the deformation speed above the glass transition state transitions (dependent on material). While Williamson et al. (2014) used in his studies glass substrate and polymer by measuring a contact angle with Wilhelmy method and obtained the results of the practical work of adhesion from the AFM pull-off test. The values obtained in both measurements are comparable. Móczó et al. (2002) and Vörös et al. (1997) showed in their studies a good correlation for composite materials with particles fillers between interface adhesion and tensile strength.

However the glass and composite materials are not comparable with the wood substrates due to their different porosity, surface roughness and plasticity. The wood surface is much more porous, rougher and it can be easier exposed to plastic deformation compared with glass. In determining the values of the practical work of adhesion for glue joints of the wood, the plastic deformation of the wood substrate contributes more to the total result of the work of adhesion.

As one of the used glues is designed for load-bearing timber structures and it showed the highest values of the practical work of adhesion, it was decided to carry out tests in accordance with the testing methods of the glued load-bearing timber structures.

3.6. Results of the testing methods of the glued load-bearing timber structures

GlueIII and GlueIV were verified as the glues for the load-bearing timber structures. According to the manufacturer's information GlueIII is used for production of the engineering wood products, and it also used by manufacturers of the glued timber structures in Latvia. GlueIV is produced in Latvia and it was chosen to verify its suitability by using analogy as with GlueIII. The test methods were selected in accordance with the testing requirements for the glued load-bearing timber structures. The obtained results are summarized in Table 3.5.

It can be concluded from the obtained results that GlueIII is suitable for the load-bearing timber structures, but GlueIV is not. In case of GlueIV, satisfactory results are obtained only in accordance with the requirements of the standard EN 302-1, when the samples are tested in the hot state. This could indicate to the necessity for GlueIV to cure at elevated temperature, by forming additional cross-links and bonds with the wood. Meanwhile the performance of GlueIII needs to be improved when the glue joint is tested in wet conditions. However, if we allow the glue joint to dry, strength of the glue joint could be restored. GlueIV shows significantly ($p < 0.05$) worse results compared with GlueIII in all testing methods: adhesion strength of tensile-shear on average by 50 %; adhesion strength after wood shrinkage by 16 %; tensile strength perpendicular to the glue joint on average by 50 % and delamination strength by 96 %. In order to technologically approximate physico-chemical and technological properties of GlueIV to GlueIII it is necessary: to reduce its pot life, reduce consumption of the glue, increase viscosity, increase cohesive strength and improve durability under high humidity conditions.

3.7. Durability

Strength and service life of the glue joints mainly depend on dynamics of the intermolecular force between the glue and substrate. Wettability of the substrate with glue is a crucial process in order to obtain a good result that can ensure high strength of the intermolecular forces across the boundary (Silva et al., 2010). Testing methods of durability are divided in two types - an accelerated and natural weathering, thus predicting affect of various factors on the glue joint in a shorter or longer period of time.

To determine resistance of the glue joint two different sets of durability cycles with radically different ranges of temperature (accelerated aging method) were used. Cycles simulate drastic outdoor conditions as much as possible (elevated moisture, frost, elevated temperature). The obtained shear strength values were compared with the results of reference samples (stored at room temperature). The shear strength was determined for the spruce and pine wood samples with moisture content of 14.1; 18.7; 52.2 % (pine) and 14.7; 20.9; 58.8 % (spruce) at the time of joint formation. To avoid stress concentration at joint for

the samples with high moisture content and for the glues to have enough time to cure, the samples were wrapped in polyethylene film after bonding, thus reducing the drying speed. The results of shear strength for the reference pine samples depending on wood moisture content are shown in Figure 3.17.

Strong relevance has not been obtained between the shear strength and wood moisture content from the results (R^2 in the range from 0.001 to 0.260, $p > 0.05$). By increase of the wood moisture content the shear strength decreases for the samples with GlueI, GlueIV and GlueVI. Rheological measurements for GlueI showed that the gel formation time and gel strength are not affected by the added water amount, however gel is not yet cured glue and does not determine the final strength of the glue joint. Thus, the shear strength reduction can be attributed to the wood parameters or process of preparation. By the increase of moisture content the shear strength of the samples with GlueIII and GlueV increases. Rheological measurements for GlueV showed that the gel strength and gel formation point increase by the increase of the added water amount. It may also explain the increase of the shear strength of the glue joint. In turn, the penetration depth of GlueV decreases with the increase of the wood moisture content. In this case the penetration depth of glue does not affect the shear strength results. If the shear strength results of one- and two-component polyurethane glues are compared, the values for two-component glue are lower. If we choose shear strength of the standard EN 14080 (≥ 4 MPa) as the reference value (see Figure 3.17.), it is completely met only by GlueIII at all wood moisture content.

Shear strength results for the pine samples after the aging cycles of the type 1 depending on wood moisture content are shown in Figure 3.18. The results obtained for GlueV after the aging cycle of the type 1 are with close relevance ($R^2 = 0.912$, $p > 0.05$) - by increase of the wood moisture content, the shear strength increases. For other glues, medium or close relevance has not been obtained (R^2 in the range from 0.006 to 0.325, $p > 0.05$). In some cases, even increase of the shear strength is observed after the first aging cycle at any wood moisture content, for example, for GlueI (by 9-45 %) and GlueIV (4-9 %). This could be explained by further curing or crosslinking under test conditions at elevated temperature. If we choose the shear strength of the standard EN 14080 (≥ 4 MPa) as the reference value (see Figure 3.18.), it is not completely met by any glue. The samples of GlueI and GlueIII are close to the threshold value.

Shear strength results for the pine samples after the aging cycles of the type 2 depending on wood moisture content are shown in Figure 3.19. Strong relevance has not been acquired between the shear strength and wood moisture content from the obtained results (R^2 in the range from 0.003 to 0.414, $p > 0.05$). After the second aging cycle the shear strength reduction can be observed for GlueIII (by 13-64 %) and GlueVI (by 14-19 %). If we choose the shear strength of the standard EN 14080 (≥ 4 MPa) as the reference value (see Figure 3.19.), it is not completely met by any glue. Low temperature negatively affects the shear strength of the glue joint.

The results of the shear strength for the reference spruce samples depending on wood moisture content are shown in Figure 3.20. Strong relevance has not been acquired between the shear strength and wood moisture content from the obtained results (R^2 in the range from 0.008 to 0.657, $p > 0.05$). The shear strength of the spruce wood samples is lower compared to the pine wood samples, for example, the shear strength of the reference samples with the pine wood is by 6-48 % higher depending on the glue compared to the spruce glue joints. In turn, the penetration depth of the glue was higher in the case of the spruce compared to the pine wood. GlueV shows a different behavior with the spruce wood compared to the pine wood, because the shear strength decreases by the increase of the wood moisture content. Also, there are less samples of the spruce wood that reach the threshold according to the requirements of the standard EN 14080. The only glue that is close to the threshold value laid down in the standard at any wood moisture content is GlueIII or the glue for load-bearing structures. If shear strength results of one- and two-component polyurethane glues are compared, the values for two-component glue are equal or higher than that of the pine wood. Like for the pine wood samples, also for the spruce wood samples there is no single trend for any glue by an increase of the wood moisture content.

The shear strength results for the spruce samples after the aging cycles of the type 1 depending on wood moisture content are shown in Figure 3.21. Weak to strong relevance has been acquired between the shear strength and wood moisture content from the results obtained (R^2 in the range from 0.161 to 0.877, $p > 0.05$). By the increase of the wood moisture content the shear strength of GlueIII ($R^2 = 0.814$) increases, and the shear strength of GlueV ($R^2 = 0.877$) reduces. Like in case of the pine wood, the shear strength of GlueI increases by 1-42 % after the first aging cycle test. The shear strength reduces for GlueIV by 40-63 % after the first aging cycle.

The shear strength results for the spruce samples after the aging cycles of the type 2 depending on wood moisture content are shown in Figure 3.22. Weak to strong relevance has been acquired between the shear strength and wood moisture content from the results obtained (R^2 in the range from 0.174 to 0.995, $p > 0.05$). By the increase of the wood moisture content, the shear strength of GlueIII ($R^2 = 0.977$) increases and the shear strength of GlueVI ($R^2 = 0.995$) reduces. After the second aging cycle, the shear strength of GlueI and GlueII decreases by 10-46 %, for GlueIV by 43-63 % and for GlueVI by 1-81 %. The spruce wood samples had relevant reduction of the shear strength after the second aging cycle or after impact by negative temperature (-20 °C) impact. Pizzo et al. (2003) in their researches got that after accelerated aging the results obtained for the shear strength are 2-3 times lower compared to the reference samples. Depending on the chemical composition of one-component PU glues, their properties can vary in a wide range depending on the aging conditions. It is proved by George (2003), Radovic and Rothkopf (2003), Richter and Schirle (2002), Vick and Okkonen (1998) in their studies. They got different results of PU glue in the creep test after 10 years of static load. It is possible to increase the

strength of the glue joint using more elastic glues, even if this connection has (slightly) lower strength (Sterley, 2012).

CONCLUSIONS

Based on the studies carried out in accordance with the objective and tasks of the research following conclusions were made:

1. on the basis of literature data and previous studies it was found that for the determination of wood surface energy the most appropriate is the acid-base method, since it characterizes both the surface energy dispersive component and polar component, which is assessed by the surface electron-donor and electron-acceptor components, and which can be used for evaluation of wood wettability;
2. depending on wood species and fibre direction against the surface the thermodynamic work of adhesion reaches maximum value in case of the pine wood in tangential direction at wood moisture content of 18.7 %; while in 45° fibre direction at wood moisture content of 18.9 %. In the case of the spruce wood the thermodynamic work of adhesion reaches maximum in tangential direction at wood moisture content of 19.4 %, while in 45° fibre direction at wood moisture content of 20.4 %;
3. medium close correlation has been obtained between 1) wood species and penetration depth of glue, 2) wood moisture content and wood surface energy, 3) wood moisture content and penetration depth of glue, 4) penetration depth of glue and viscosity, 5) penetration depth of glue and width or length of tracheids, 6) penetration depth of glue and surface roughness of wood, 7) penetration depth of glue and wood surface energy, 8) wood surface energy and thermodynamic work of adhesion, 9) practical work of adhesion and wood species, 10) practical work of adhesion and wood moisture content, 11) practical work of adhesion and penetration depth of glue, 12) practical work of adhesion and size of tracheids. Close correlation between the practical work of adhesion and thermodynamic work of adhesion has not been obtained for used one component PU glues, but it is obtained only in the case of GlueIV and GlueVI;
4. the contact angle measurements of wood with elevated moisture content and of layer of cured glue, and values of surface energy calculated therefrom can be used for characterization of wood wettability with glue and penetration depth of glue, as well for calculating thermodynamic work of adhesion;
5. reliable correlation has not been acquired between the calculated thermodynamic work of adhesion and shear strength of the glue joint with the one component PU glues obtained in a physical-mechanical testing due to heterogeneous structure of wood and many factors that influence it. However, in certain cases (GlueIV and GlueVI) the glue joint did not practically form at the largest wood moisture (> 50 %), which was confirmed by the calculated negative values of the thermodynamic work of adhesion;
6. according to the test results of standard series EN 302 it is concluded that GlueIII is suitable for glued load-bearing timber structures, but selected two component PU glue GlueIV is not;

7. the parameters of glue rheological measurements (gel formation point and time, gel strength and phase angle) can be used to evaluate glue suitability for wood with elevated moisture content bonding. After these measurements, it is concluded that GlueI and GlueV are suitable for wood with elevated moisture content bonding;
8. one component PU glue GlueIII shows higher results according to results of standard series EN 302, but also in the shear strength and durability tests compared to other glues used. Highest values of surface energy and thermodynamic work of adhesion obtained for GlueV, lowest values - GlueVI, while results of the two component PU glue (GlueIV) are comparable with the other one component glues.

Based on obtained results and conclusions the objective of the research has been achieved, but the hypothesis - it is possible to predict stable wood joints with a wood moisture content above 18 %, on the basis of non-destructive method for contact angle measurements and calculations of the thermodynamic work of adhesion - has not been confirmed in case of one component PU glues, but only in the case of GlueIV and GlueVI. It indicates that composition of glue has a strong influence on the results. At high wood moisture content the acquired low values of the shear strength for GlueIV and GlueVI conform to the calculated negative values of the thermodynamic work of adhesion, and medium close correlation has been obtained between thermodynamic and practical work of adhesion ($R_{GlueIV} = 0.812$, $R_{GlueVI} = 0.641$).

RECOMMENDATIONS

1. Glue need to be applied to both wood substrates to be joined when using wood with elevated moisture content to ensure that the one component PU glue penetrates into both substrates evenly and bond line creates symmetrical with enough interlocked glue into both substrates.
2. It is necessary to control the penetration depth of the glue with the applied pressure, by preventing formation of 'dry' bond line depending on properties of glue, part of open structure elements of wood and moisture content.
3. Before use of wood with elevated moisture content it is desirable to determine changes of the rheological properties of the used glue depending on the amount of water added to the glue in the glue joints - the time and point of gel formation, the gel strength to predict the open assembly time and changes of the phase angle to evaluate increase formation of CO_2 which reduces the quality of the glue joint by gas inclusions. Studied GlueI and GlueV are suitable for wood with elevated moisture content bonding, as for glues are not established significant changes of properties (gel formation time and point, gel strength) depending on the added amount of water added. However in case of GlueV obtained moderate close correlation between the complex viscosity at the gel formation point and added water amount - viscosity increases with

- increase of part of added water, but in case of GlueI such effects practically does not observed.
4. After the obtained results of the shear strength and tests in accordance with standards of EN 302 series from the studied glues it is recommended GlueIII for wood with elevate moisture content bonding allowing the specified moisture content of wood to expand above 18 % (18-21 %). However need to be taken into account that GlueIII is suitable for technologies with short open assembly time (less than 4 minutes). Additional information see in Table 3.6.

The author's acknowledgments

The author expresses her thanks to the academic supervisor Dr.chem Andris Morozovs, as well as to the personnel of the Department of Wood Processing of the Forest Faculty of the Latvia University of Agriculture and the Research and Development Institute of Forest and Wood Products, to the Faculty of Food Technology of the Latvia University of Agriculture in person to Dr.sc.ing. Ruta Galoburda and Dr.sc.ing Dace Klava, to the Institute of Biomedical Engineering and Nanotechnologies of the Faculty of Mechanical Engineering, Transport and Aeronautics of the Riga Technical University in person to Mg.sc.ing. Linda Lancere, to the Centre for X-ray Tomography of the Ghent University in person to Mg.sc.ing. Andris Bērziņš.