Latvijas Lauksaimniecības universitāte

Meža fakultāte

Kokapstrādes katedra

Mg. sc. ing. **Laura Laiveniece**

promocijas darbs

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

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

inženierzinātņu doktora (*Dr. sc. ing.*) zinātniskā grāda iegūšanai

Materiālzinātņu nozares Koksnes materiālu un tehnoloģiju apakšnozarē

Promocijas darba vadītājs
profesors **Dr. chem.** Andris Morozovs

Promocijas darba autors

Jelgava

2017

VISPĀRĪGĀ INFORMĀCIJA

Promocijas darbs „Paaugstināta mitruma koksnes saistīšanās spējas ar vienkomponenta poliuretāna līmēm prognozēšana” izstrādāts Latvijas Lauksaimniecības universitātes Meža fakultātes Kokapstrādes katedrā laika periodā no 2012. gada līdz 2016. gadam.

Promocijas darba vadītāja: Dr. chem., profesors Andris Morozovs.

Darbs izstrādāts Materiālzinātņu nozares Koksnes materiālu un tehnoloģiju apakšnozarē.

Promocijas darba pētījumu rezultāti publicēti 4 vispāratzītos recenzējamos zinātniskos izdevumos:

- Laiveniece L., Morozovs A. (2016) Impact of water on rheological behavior of polyurethane glues. Rural Sustainability Research, Vol. 35, Issue 330, p. 7-18.
- Laiveniece L., Morozovs A. (2014) Penetration depth of adhesive depending on applied pressure during gluing process. Materials, Methods & Technologies, Vol. 8, p. 84-89.
- 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.
- 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.

Par promocijas darba rezultātiem ir prezentēts 8 starptautiskās zinātniskās konferencēs:

- Fourth International Conference for PhD Students Multidirectional Research in Agriculture and Forestry, March 21-22, Krakow, Poland;
- International Conference Materials, Methods and Technologies, June 11-15, Elenite Holiday Village, Bulgaria;
- 13th International Scientific Conference Engineering for Rural Development, May 29- 30, Jelgava, Latvia;
- 20th International scientific conference „Research for Rural Development 2014”, May 21-23, Jelgava, Latvia;
- Wood science and engineering in the third millenium (ICWSE 2013), November 7-9, Brasov, Romania;
- Riga Technical University 54th International Scientific Conference, October 8- 11, Riga, Latvia;
- Baltic Polymer Symposium 2013, September 18-21, Trakai, Lithuania;
- 19th International scientific conference „Research for Rural Development 2013”, May 15-17, Jelgava, Latvia.

Darbs akceptēts LLU Meža fakultātes Kokapstrādes katedras paplašinātajā akadēmiskajā sēdē 2016.gada 26. oktobrī. Protokols Nr. 17.

Autors vēlas izteikt 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.

ANOTĀCIJA

Laiveniece L. Paaugstināta mitruma koksnes saistīšanās spējas ar vienkomponta poliuretāna līmēm prognozēšana. Promocijas darbs – Jelgava: Latvijas Lauksaimniecības universitāte, 2017. - 143.lpp.

Darbs izstrādāts: Latvijas Lauksaimniecības universitātes Meža fakultātes Kokapstrādes katedrā, 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.

Promocijas darba hipotēze - koksnei ar mitrumu virs 18 % ir iespējams prognozēt noturīgu līmējuma savienojumu, pamatojoties uz nedestruktīvu kontaktleņķu mērījumu metodi un termodinamiskā adhēzijas darba aprēķiniem.

Promocijas darba mērķis ir veikt koksnes mitruma ietekmes uz koksnes termodinamisko adhēzijas darbu un līmējuma savienojuma izturību novērtējumu.

Darba mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi **darba uzdevumi**:

- analizēt literatūras datus par koksnes, līmes un ūdens robežfāzes savstarpējo mijiedarbību uz līmējuma savienojuma kvalitāti;
- analizēt faktoru (koksnes un tās mitruma un līmju īpašību) ietekmi uz termodinamisko adhēzijas darbu;
- analizēt iegūto korelāciju starp aprēķināto termodinamisko adhēzijas darba stiprību un ar fizikāli-mehāniskajām testēšanas metodēm iegūto līmsavienojuma stiprību;
- izstrādāt ieteikumus ražotājiem.

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.

SUMMARY

Laiveniece L. Prediction of bonding of wood with elevated moisture content using one component polyurethane glues. PhD thesis – Jelgava: Latvia University of Agriculture, 2017. - 143 p.

The Thesis is completed at “Department of Wood Processing” of the Forest faculty, in 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 hypothesis of the doctoral thesis – it is possible to predict stable wood joints with wood moisture content above 18 %, based on non-destructive contact angle measurement method and calculations of the thermodynamic work of adhesion.

The aim of the doctoral thesis – to carry out evaluation of the impact of wood moisture content on the thermodynamic work of adhesion and bond strength.

Tasks of the doctoral thesis:

- analyze literature data of wood, glue and water boundary phase interaction and its influence on the bond quality;
- analyze influence of the factors (wood and its moisture content and glue properties) on the thermodynamic work of adhesion;
- analyze obtained correlation between the calculated thermodynamic work of adhesion and joint strength using physical-mechanical testing methods.
- develop recommendations for manufacturers.

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.

ZUSAMMENFASSUNG

Laiveniece L. Bindungsfähigkeit des Holzes bei erhöhter Feuchtigkeit mit Einkomponenten Polyurethankleber Prognostizierung. Promotionsarbeit – Jelgava: Landwirtschaftliche Universität Lettlands, 2017. - 143 S.

Die Promotionsarbeit ausgearbeitet: im Lehrstuhl für Holzbearbeitung an der Fakultät für Forsten der Landwirtschaftlichen Universität Lettlands, in den Labors des Lehrstuhles für Chemie der Fakultät für Lebensmitteltechnologie und im Lehrstuhl für Lebensmitteltechnologie, in den Labors der Fakultät für Maschinenwissenschaften der Rigaer Technischen Universität, in den Labors des Institutes für Transport und an der Fakultät für Aeronautik, im Institut für Biomedizin, Ingenieurwissenschaften und Nanotechnologien, in den Labors der Gante Universität im Tomographie Zentrum für Röntgenstrahlen.

Hypothese der Promotionsarbeit – bei der Holzfeuchtigkeit über 18 % kann man eine feste Klebebindung voraussehen, begründet auf die Methode der nicht destruktiven Messung der Kontaktwinkel und auf Berechnung der thermodynamischen Haftung.

Ziel der Promotionsarbeit ist die Bestimmung der Auswertung des Einflusses der Holzfeuchtigkeit auf die thermodynamische adhesische Arbeit und die Stärke der Klebebindung.

Zum Erreichen des Zieles wurden folgende **Arbeitsaufgaben gestellt**:

- Angaben der Literatur über die gegenseitige Wechselwirkung der Grenzphase von Holz, Klebstoff und Wasser auf die Qualität der Klebebindung zu analysieren;
- Einfluss auf die thermodynamische adhesische Arbeit der Faktoren (Holz und dessen Feuchtigkeits- und Klebeeigenschaften) zu analysieren;
- die sich ergebende Korrelation zwischen der Stärke der berechneten thermodynamischen adhesischen Arbeit und der Stärke der gewonnenen Klebebindung, gewonnen durch die physikalisch-mechanischen Testmethoden zu analysieren;
- Empfehlungen für Hersteller auszuarbeiten.

Die Arbeit besteht aus drei Kapiteln:

1. Kapitel. Forschungsanalyse der Adhese des feuchten Holzes;
2. Kapitel. Materialien und Methodik;
3. Kapitel. Forschungsergebnisse und deren Analyse.

Die Arbeit besteht aus 143 Seiten, beinhaltet 48 Abbildungen und 25 Tabellen.
In der Arbeit sind 166 Literaturquellen verwendet.

SATURS

TABULU SARAKSTS	8
ATTĒLU SARAKSTS	9
FORMULU SARAKSTS	11
DARBĀ LIETOTO SAĪSINĀJUMU UN APZĪMĒJUMU SARAKSTS UN SKAIDROJUMS	13
DARBA APROBĀCIJA	16
IEVADS	18
1. KOKSNES AR PAAUGSTINĀTU MITRUMU ADHĒZIJAS IZZINĀTĪBAS ANALĪZE	20
1.1. Koksnes struktūra un īpašības	20
1.2. Koksnes līmju veidi	24
1.3. Kontaktlēķis un tā veidošanās	30
1.4. Metodes virsmas enerģijas aprēķināšanai	33
1.5. Slapējamība, tās noteikšana un ietekmējošās īpašības	40
1.6. Adhēzijas mehānismi	42
1.7. Adhēzijas kvalitātes novērtējums un tās noteikšanas metodes	45
1.8. Līmsavienojuma veidošanas ietekmējošie faktori	46
1.8.1. Virsmas raupjums	46
1.8.2. Iespiešanās dziļums	47
1.8.3. Koksnes virsmas izmaiņu ietekme	52
1.8.4. Ūdens ietekme uz līmsavienojumu	54
1.8.5. Temperatūra	58
1.8.6. Spriegumu veidošanās	59
1.9. Koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmēšanas tehnoloģijas	60
1.10. Nodaļas secinājumi	63
2. MATERIĀLI UN METODIKA	65
2.1. Materiāli	65
2.1.1. Koksnes materiāli	65
2.1.2. Līmes	65
2.1.3. Citi materiāli	68
2.2. Izmantotās iekārtas un mērinstrumenti	68
2.3. Metodikas	70
2.3.1. Koksnes anatomiskās struktūras noteikšana	70
2.3.2. Koksnes mitruma noteikšana	70
2.3.3. Virsmas raupjuma noteikšanas metodika	70
2.3.4. Līmju reoloģisko īpašību noteikšana	71
2.3.5. Līmes iespiešanās dziļuma noteikšana	72
2.3.6. Kontaktlēķa noteikšanas metode	73

2.3.7.	Brīvās enerģijas aprēķināšanas metode	74
2.3.8.	Termodinamiskā adhēzijas darba aprēķināšana	74
2.3.9.	Līmsavienojuma adhēzīvā stiprība stiepē-bīdē.....	74
2.3.10.	Līmsavienojuma izturības pret atslāņošanas noteikšana	75
2.3.11.	Līmsavienojuma stiprība stiepē perpendikulāri līmsavienojuma plaknei	76
2.3.12.	Līmsavienojuma adhēzīvā stiprība stiepē-bīdē pēc koksnē rukuma.....	76
2.3.13.	Līmsavienojuma ilgizturība.....	77
2.4.	Ekspertu rezultātu datu apstrādes metodes	77
3.	PĒTĪJUMA REZULTĀTI UN TO ANALĪZE	79
3.1.	Virsmas raupjums	79
3.2.	Līmju reoloģiskās īpašības.....	83
3.3.	Iespējamās dziļums un koksnē anatomiskā uzbūve	92
3.4.	Kontaktenķis un virsmas enerģija.....	103
3.5.	Termodinamiskais adhēzijas darbs	113
3.6.	Līmēto nesošo koka konstrukciju pārbaužu metožu rezultāti.....	119
3.7.	Ilgizturība.....	121
3.8.	Pētījumu rezultātu kopsavilkums.....	127
	SECINĀJUMI	131
	REKOMENDĀCIJAS	133
	IZMANTOTĀ LITERATŪRA	135

TABULU SARAKSTS

Nr.	Nosaukums	Lappuse
1.1.	Sintētisko līmju īpašību apkopojums	25-26
2.1.	Izmantoto līmju raksturlielumi	66-67
2.2.	Testa šķidrumu virsmas brīvās enerģijas parametri	68
2.3.	Piesātinātu sāls šķīdumu parametri	68
2.4.	Izmantoto profilometru raksturlielumi	69
2.5.	Paraugu izturēšanas laiks un veids pirms bīdes stiprības testēšanas	75
2.6.	Cikliskās novecināšanas nosacījumi	76
3.1.	Sacietējušu līmju virsmas raupjums	80
3.2.	Nepārklātas koksnes virsmas raupjums	81
3.3.	Ar līmēm pārklātas koksnes virsmas raupjums	82-83
3.4.	Koksnes anatomiskās struktūras raksturlielumi	93
3.5.	Sakarība starp pielikto spiedienu un līmes iespiešanās dziļumu	94
3.6.	Līmes šuves raksturojums no rentgenstaru tomogrāfijas attēliem	100-101
3.7.	Gāzu ieslēgumu lielums līmes šuvē	102
3.8.	Sacietējušu līmju kārtiņu kontaktleņķu vērtības	105
3.9.	Priedes un egles kontaktleņķu vērtības	106-107
3.10.	Kontaktleņķu vērtību un koksnes mitruma korelācija	107
3.11.	Sacietējušu līmju virsmas enerģijas vērtības	110
3.12.	Priedes un egles koksnes hidrofobitātes pakāpe	112-113
3.13.	Termodinamiskā adhēzijas darba vērtības priedes un egles koksnes līmsavienojumiem	116
3.14.	Termodinamiskā adhēzijas darba vērtības priedes un egles koksnes līmsavienojumiem	116
3.15.	Līmētu nesošo koka konstrukciju pārbaužu rezultāti	120
3.16.	Priedes koksnes līmsavienojumu sagrūšanas raksturs	122
3.17.	Egles koksnes līmsavienojumu sagrūšanas raksturs	125
3.18.	Darbā pētīto līmju rekomendējamās izvēles prioritātes	134

ATTĒLU SARAKSTS

Nr.	Nosaukums	Lappuse
1.1.	Idealizēta lapkoku (a) un skujkoku (b) struktūra	21
1.2.	Izocianātu-poliuretānu līmes cietēšanas mehānisms	27
1.3.	Starpfāžu spraigumu līdzsvars un veidojošais kontaktleņķis uz gludas, viendabīgas, cietas vielas virsmas	30
1.4.	Testa šķidruma šķietamais (A) un bāzes (B) diametrs	32
1.5.	Shematisks zīmējums trīs zonām jeb plūsmas režīmam kapilāru dzenošanai plūsmai hidrofilos kapilāros. Norādītas arī produkta ķīmiskās reakcijas masas pārejas robežslāņi	50
1.6.	Mitruma koksne	56
1.7.	Standarta tehnoloģijas etapi (pa kreisi) salīdzinājumā ar mitras koksnē etapiem (pa labi)	61
1.8.	Sprieguma pret deformāciju līkne līmes šuvei	63
2.1.	Autoklāvs aprīkots ar vakuumsūkni	69
2.2.	Pašbūvēta prese	70
2.3.	Pareiza parauga izveidošana	71
2.4.	Vakuuma sūkņa un reaktora iekārtas shēma	72
2.5.	Rentgenstaru tomogrāfijas pārbaudes shematisks attēlojums	73
2.6.	Rentgenstaru tomogrāfs	73
3.1.	Vidējā virsmas raupjuma (R_a), vidējā pīķu-ieleju augstuma (R_z) un maksimālā individuālā pīķa-ielejas augstuma (R_{max}) aprēķins	80
3.2.	Ar AFM noteiktais LīmesI (a) un LīmesII (b) virsmas raupjums	81
3.3.	Ar AFM noteiktais priedes agrīnās (a) un vēlīnās (b) koksnē virsmas raupjums	82
3.4.	Ar AFM noteiktais LīmesI (a) pārklājuma uz priedes koksnē un LīmesII (b) pārklājuma uz priedes agrīnās koksnē virsmas raupjums	83
3.5.	Bīdes spriegumu, bīdes ātrumu un viskozitāti raksturojošie parametri	84
3.6.	Stāvokļa pārejas diagramma	86
3.7.	Fāžu leņķa shematisks attēlojums	87
3.8.	Viskozās un elastīgās komponentes moduļu vērtības LīmeiV (ar 0.9 % ūdens daļu) laikā	88
3.9.	Gēla veidošanās punkts atkarībā no pievienotā ūdens daudzuma	88
3.10.	Gēla veidošanās laiks atkarībā no pievienotā ūdens daudzuma	89
3.11.	Urīnvielas saišu veidošanās	90
3.12.	Kompleksā viskozitāte atkarībā no pievienotā ūdens daudzuma	90
3.13.	Gēla stiprība atkarībā no pievienotā ūdens daudzuma	91
3.14.	Fāžu leņķa pieaugums cietēšanas procesa laikā atkarībā no pievienotā ūdens daudzuma	92
3.15.	Egles (a) un priedes (b) koksnē anatomiskā struktūra	93
3.16.	Priedes koksnē līmes šuve ar LīmiI pie 17.9 % (a) un 52.2 % (b) mitruma; egles koksnē līmes šuve ar LīmiIII pie 19.4 % (c) mitruma	95-96
3.17.	Līmes iespiešanās dziļums priedes koksnē	96
3.18.	Līmes iespiešanās dziļums egles koksnē	97
3.19.	Rentgenstaru attēli priedes koksnē līmsavienojumiem ar LīmiIII (a), LīmiIV (b), LīmiV (c), LīmiVI (d) un egles koksnē līmsavienojumiem ar LīmiIII (c), LīmiV (f), LīmiVI (g)	98-99
3.20.	Līmes iespiešanās dziļums rentgenstaru tomogrāfijas pārbaudēs	102
3.21.	Šķidruma piliena uz cietas virsmas kontaktleņķa jeb slapināšanas leņķa veidošanās triju veida virsmas enerģiju līdzsvara ietekmē	103

3.22.	Ūdens piliena kontaktleņķa dinamika laikā uz egles koksnes substrāta un tā lineārā ekstrapolēšana	106
3.23.	Priedes koksnes virsmas enerģijas komponenti atkarībā no mitruma un šķiedru virziena	111
3.24.	Egles koksnes virsmas enerģijas komponenti atkarībā no mitruma un šķiedru virziena	111
3.25.	Termodinamiskais adhēzijas darbs, kas aprēķināts pēc vienādojumiem 3.22., 3.25. un 3.28., izmantojot eksperimentāli noteiktas virsmas brīvās enerģijas tangenciālai un 45° pret šķiedru virzienu egles koksnes virsmai un LīmesI līmsavienojumiem	115
3.26.	Termodinamiskais adhēzijas darbs, kas aprēķināts pēc vienādojumiem 3.22., 3.25. un 3.28., izmantojot eksperimentāli noteiktas virsmas brīvās enerģijas tangenciālai un 45° pret šķiedru virzienu priedes koksnes virsmai un LīmesI līmsavienojumiem	115
3.27.	Priedes koksnes līmsavienojumu termodinamiskā un praktiskā adhēzijas darba salīdzinājums	118
3.28.	Egles koksnes līmsavienojumu termodinamiskā un praktiskā adhēzijas darba salīdzinājums	118
3.29.	Priedes koksnes bīdes stiprības rezultāti references paraugiem	122
3.30.	Priedes koksnes bīdes stiprības rezultāti 1.cikla paraugiem	123
3.31.	Priedes koksnes bīdes stiprības rezultāti 2.cikla paraugiem	123
3.32.	Egles koksnes bīdes stiprības rezultāti references paraugiem	124
3.33.	Egles koksnes bīdes stiprības rezultāti 1.cikla paraugiem	125
3.34.	Egles koksnes bīdes stiprības rezultāti 2.cikla paraugiem	126

FORMULU SARAKSTS

Nr.	Nosaukums	Lappuse
1.1.	Līdzsvara kontaktlenķis θ , °	31
1.2.	Sēdoša piliena diametrs d , ja kontaktlenķis ir $< 90^\circ$, m	31
1.3.	Sēdoša piliena diametrs d , ja kontaktlenķis ir $> 90^\circ$, m	31
1.4.	Izplūšanas parametrs S , N m^{-1}	32
1.5.	Cietas vielas virsmas enerģija slapjas plēves klātbūtnē γ_{sl} , N m^{-1}	32
1.6.	Plēves spiediens Π , N m^{-2}	32
1.7.	Cietas vielas/tvaika robežfāzes virsmas brīvā enerģija γ_{sv} , N m^{-1}	32
1.8.	Termodinamiskais adhēzijas darbs W_A , J m^{-2}	33
1.9.	Kohēzijas darbs W_C , J m^{-2}	33
1.10.	Cietas vielas virsmas brīvā enerģija γ_s , N m^{-1}	33
1.11.	Cietas vielas virsmas brīvā enerģija γ_s , N m^{-1}	33
1.12.	Cietas vielas/šķidruma robežfāzes virsmas brīvā enerģija γ_{sl} , N m^{-1}	34
1.13.	Cietas vielas/šķidruma robežfāzes virsmas brīvā enerģija γ_{sl} , N m^{-1}	34
1.14.	Dispersā mijiedarbība starp divām fāzēm I_{12}^D , N m^{-1}	34
1.15.	Cietas vielas virsmas brīvā enerģija γ_s , N m^{-1}	34
1.16.	Cietas vielas virsmas brīvā enerģija γ_s , N m^{-1}	34
1.17.	Cietas vielas/šķidruma robežfāzes virsmas brīvā enerģija γ_{sl} , N m^{-1}	35
1.18.	Cietas vielas/šķidruma robežfāzes virsmas brīvā enerģija γ_{sl} , N m^{-1}	35
1.19.	Virsmas brīvā enerģija γ , N m^{-1}	35
1.20.	Līdzsvara kontaktlenķis θ , °	35
1.21.	Cietas vielas virsmas brīvā enerģija γ_s , N m^{-1}	36
1.22.	Cietas vielas/šķidruma robežfāzes virsmas brīvā enerģija γ_{sl} , N m^{-1}	36
1.23.	Cietas vielas/šķidruma robežfāzes virsmas brīvā enerģija γ_{sl} , N m^{-1}	36
1.24.	Virsmas enerģijas skābes-bāzes komponents γ^{AB} , N m^{-1}	36
1.25.	Cietas vielas/šķidruma robežvirsmas enerģija γ_{sl}^{LW} , N m^{-1}	37
1.26.	Cietas vielas/šķidruma robežvirsmas enerģija γ_{sl}^{AB} , N m^{-1}	37
1.27.	Cietas vielas virsmas brīvā enerģija γ_s , N m^{-1}	37
1.28.	Stāvokļa vienādojums	37
1.29.	Berthelot hipotēze	37
1.30.	Stāvokļa vienādojuma atvasinājums	38
1.31.	Cietas vielas virsmas brīvā enerģija γ_s , N m^{-1}	38
1.32.	Cietas vielas virsmas brīvā enerģija γ_s , N m^{-1}	38
1.33.	Cietas vielas/šķidruma robežfāzes virsmas brīvā enerģija γ_{sl} , N m^{-1}	38
1.34.	Cietas vielas/šķidruma robežfāzes virsmas brīvā enerģija γ_{sl} , N m^{-1}	39
1.35.	Šķidruma iekļūšanas ātrums kapilāros v , m s^{-1}	39
1.36.	Kapilārā iekļuvušā šķidruma masa m , kg	39
1.37.	Šķidruma iespiešanās laiks t , s	39
1.38.	Šķidruma iekļūšana vienā kapilārā	39
1.39.	Šķidruma iekļūšana n kapilāros	39
1.40.	Šķidruma iekļūšana n kapilāros	39
1.41.	Materiāla atkarīgā konstante B	40
1.42.	Wenzela raupjuma faktors r_f	40
1.43.	Junga-Duprē vienādojums, ņemot vērā raupjuma faktoru	40
1.44.	Gaisa burbuļu iekļaušana kontaktlenķa aprēķināšanā	41
1.45.	Gaisa burbuļu iekļaušana kontaktlenķa aprēķināšanā	41
1.46.	Meniska ātrums četrstūrveida šķērssgriezuma mikrokanālam V_m , m s^{-1}	50
1.47.	Hagena-Puazeja likums	51

1.48.	Kapilāru spiediens P_c , N m^{-2}	51
1.49.	Modificētais Hagen-Puazeja likums	51
1.50.	Washburn vienādojums	52
1.51.	Darcijs likums	52
1.52.	Mitrums koksne θ , %	55
1.53.	Relatīvais gaisa mitrums $R.H.$, %	55
1.54.	Koksnes procentuālā tilpuma uzbriešana V , %	57
2.1.	Virsmas brīvā enerģija γ , N m^{-1}	74
2.2.	Termodinamiskais adhēzijas darbs W_A , J m^{-2}	74
2.3.	Bīdes stiprība f_v , N mm^{-2}	75
2.4.	Līmsavienojuma atslāņošanās D , %	76
2.5.	Stiepes stiprība perpendikulāri līmsavienojumam $f_{t,90,max}$, N mm^{-2}	76
2.6.	Bīdes stiprība f_v , N mm^{-2}	77
3.1.	Šķietamais kontaktleņķis θ_w , °	79
3.2.	Aritmētiskais vidējais virsmas raupjums R_a , m	79
3.3.	Bīdes spriegums τ , Pa	84
3.4.	Bīdes deformācija γ	84
3.5.	Bīdes ātrums $\dot{\gamma}$, s^{-1}	85
3.6.	Viskozitāte η , Pa s	85
3.7.	Kompleksais bīdes spriegums τ^* , Pa	85
3.8.	Kompleksā bīdes deformācija γ^*	85
3.9.	Kompleksais bīdes ātrums $\dot{\gamma}^*$, s^{-1}	85
3.10.	Kompleksais bīdes spriegums τ^* , Pa	85
3.11.	Kompleksais modulis G^* , Pa	86
3.12.	Kompleksā moduļa elastīgā komponente G' , Pa	86
3.13.	Kompleksā moduļa viskozā komponente G'' , Pa	86
3.14.	Spēka likuma sakarība elastīgai komponentei	87
3.15.	Spēka likuma sakarība viskozai komponentei	87
3.16.	Bīdes relaksācijas modulis $G(t)$, Pa	91
3.17.	Kompleksā moduļa komponentu sakarība gēla punktā	91
3.18.	Junga vienādojums	103
3.19.	Robežvirsmas cieta viela/šķidrums enerģija	110
3.20.	Hidrofobitātes pakāpe ΔG_{iwi} , N m^{-1}	112
3.21.	Robežfāžu adhēzijas darbs W_{sl} , J m^{-2}	113
3.22.	Termodinamiskais adhēzijas darbs W_A , J m^{-2}	113
3.23.	Termodinamiskais adhēzijas darbs W_A , J m^{-2}	114
3.24.	Robežfāzes spriegums starp divām fāzēm $\gamma_{\alpha,\beta}$, N m^{-1}	114
3.25.	Termodinamiskais adhēzijas darbs gaisā W_{gas} , J m^{-2}	114
3.26.	Ūdens ķīmiskais potenciāls μ_w	114
3.27.	Ūdens tvaika spiediens a_w	114
3.28.	Termodinamiskais adhēzijas darbs W_A , J m^{-2}	114
3.29.	Praktiskais adhēzijas darbs W_{ap} , J m^{-2}	117
3.30.	Praktiskais adhēzijas darbs W_{ap} , J m^{-2}	118

DARBĀ LIETOTO SAĪSINĀJUMU UN APZĪMĒJUMU SARAKSTS UN SKAIDROJUMS

A	- laukums/konstante, kas saistīta ar testēšanas šķidruma veidu
A_a, A_b	- cietu vielu fāžu aizņemtās virsmas
a, b	- cietu vielu fāzes
AFM	- atomspēku mikroskopija
ARCA	- pieaugošā-dilstošā kontaktleņķa metode
ATR-IR	- vājināta pilnīgās atstarošanās infrasarkanā spektroskopija
B	- konstante, kas atkarīga no materiāla īpašībām
b	- tagenss leņķim starp x asi un regresijas līnijas slīpumu
CLT	- krustām līmēti konstrukciju materiāli
D	- līmsavienojuma atslāņošanās
d	- diametrs/augstums
D_r	- attiecība starp vidējo laukumu aktuālai saskarsmes virsmai un tās projektētajai daļai
F	- pieliktais spēks
FTIR	- Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometrija
$f_{t,90,max}$	- stiepes stiprība perpendikulāri līmsavienojumam
f_v	- bīdes stiprība
G	- kopējās virsmas brīvā enerģija/lūzuma enerģija
G^*	- kompleksais modulis
G'	- kompleksā moduļa elastīgā komponente
G''	- kompleksā moduļa viskozā komponente
G_c	- līmes plaisas enerģija
G_f	- sagraušanas enerģija
G_{sl}	- Gibbsa brīvā enerģija cietas vielas/šķidruma mijiedarbībai
$G(t)$	- bīdes relaksācijas modulis
h	- augstums
HS	- cietais segments
I_{12}^D	- dispersā mijiedarbība starp
K	- koksnes īpatnējā caurlaidība
K_f	- šķiedru piesātinājuma punkts
L	- garums
l_1	- kopējais atslāņošanās garums no abām līmsavienojuma pusēm
l_2	- līmes šuves kopējais nominālais garums
m	- masa
MDI	- metilēna difenildīizocianāts
MF	- melamīna-formaldehīds
MOE	- elastības modulis
MOR	- sagrāves modulis
MS	- koksnes mitrums
MUF	- melamīna-urīnvielas-formaldehīds
n	- vielas daudzums; relaksācijas eksponente gēla punktā
NMR	- atomu magnētiskā rezonanse
OWRK	- Owens-Wendt-Rabel-Kaelbe metode
P	- šūnas sienu pirmējais slānis
p	- spiediens
p_c	- kapilāru spiediens
PE	- polietilēns
PF	- fenola-formaldehīds
PFR	- fenola-formaldehīda-rezorcīns

pH	- ūdeņraža eksponents
P_0	- piesātinātais tvaika spiediens noteiktā temperatūrā gaisā
p_0	- ūdes tvaika spiediens virs tīra ūdens
PP	- polipropilēns
PS	- polistirols
PU	- poliuretāns
PVA	- polivinilacetāts
PVC	- polivinilhlorīds
Q	- šķidrums tilpuma plūsma
R	- gāzu universālā konstante/korelācijas koeficients
r	- rādiuss
R_a	- vidējais aritmētiskais virsmas raupjums
$R.H.$	- relatīvais gaisa mitrums
r_f	- raupjuma faktors
R_{max}	- maksimālais virsotnes augstums
R_z	- maksimālais attālums starp dziļāko un augstāko vietu desmit punktu mērījumiem
R^2	- determinācijas koeficients
S	- šūnas sienas otrējais slānis/izplūšanas parametrs
SEM	- skenējošā elektronu mikroskopija
S_g	- gēla stiprība
SRXTM	- rentgenstaru tomogrāfijas mikroskopija
SS	- mīksta segments
SThM	- skenējošā termālā mikroskopija
T	- temperatūra
t	- laiks
TGA	- termiskā gravimetriskā analīze
ToF-SIMS	- sekundāro jonu masas spektrometrija
u	- šķidrums iespiešanās ātrums/pārvietojums
UF	- urīnvielas-formaldehīds
U_f	- plastiskajā deformācijā patērētā enerģija līmei
U_{fric}	- enerģijas zudums berzes rezultātā
U_s	- plastiskajā deformācijā patērētā enerģija substrātam
V	- tilpums/koksnes procentuālā tilpuma uzbriešana
v	- ātrums
V_m	- meniska pārvietošanās ātrums
VOCs	- gaistošās organiskās vielas
W	- adhēzijas darbs (ar indeksiem a - termodinamiskais; ap - praktiskais; c - kohēzijas darbs; ll - šķidrums kohēzijas darbs; s - šķidrums izplūšanas darbs; sl - robežfāze; ss - cietas vielas kohēzijas darbs)
w_m	- slapjas koksnes masa
w_0	- žāvētas koksnes masa
x	- iespiešanās dziļums
XPS	- rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija
α_w	- ūdens tvaika spiedienu attiecība
β	- empīriskā konstante
Γ	- funkcija
γ	- virsmas brīvā enerģija (ar indeksiem + - skābes jeb elektronu-akceptoru komponente; - - bāzes jeb elektronu-donoru komponente; AB - Levisa skābes-bāzes komponente; c - kritiskā; d - dispersā komponente; g - gāze; gw - gāzes/ūdens robežfāze; h - ūdeņraža komponente; i - viela/indukcijas komponente; iw - vielas/ūdens robežfāze; l - šķidrums; lv - šķidrums/tvaika robežfāze; LW - Lifšitca van der Vals komponente; p - polārā komponente; s - cietā viela;

	sl - cietas vielas/šķidrums robežfāze; sv - cietas vielas/tvaika robežfāze; w - ūdens; α, β (1,2) - fāzes)
γ^*	- kompleksā bīdes deformācija
$\dot{\gamma}$	- bīdes ātrums
$\dot{\gamma}^*$	- kompleksais bīdes ātrums
ΔG_{iwi}	- hidrofobitātes pakāpe
ΔP	- spiediena gradients
ΔP_r	- spiediena pieaugums četrstūrveida šķērsriezuma kapilāriem
δ	- fāžu leņķis
η	- viskozitāte
$\dot{\eta}$	- dinamiskā viskozitāte
Θ	- kontaktleņķis (ar indeksiem a - pieaugošais; f - raupjas virsmas; r - dilstošais; s - gludas virsmas; w - šķietamais)
λ	- siltuma vadītspējas koeficients
μ	- dinamiskā viskozitāte
μ_w	- ūdens ķīmiskais potenciāls
ν	- mehānisms, kas spēj absorbēt vai atbrīvot enerģiju
Π	- plēves spiediens
π	- līdzsvara izplūšanas spiediens
π_{sg}	- virsmas spiediens
ρ	- īpatnējā masa, blīvums
σ	- virsmas spraigums
τ	- bīdes spriegums
$\tau^{'}$	- viskozās bīdes sprieguma komponente
$\tau^{''}$	- elastīgā bīdes sprieguma komponente
τ^*	- kompleksais bīdes spriegums
φ	- relatīvais mitrums
ψ	- enerģijas absorpcijas procesi
ω	- leņķiskais ātrums

DARBA APROBĀCIJA

Publikācijas par promocijas darba tēmu

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, pieejams AGRIS, CABI, EBSCO datubāzēs.
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, indeksēts 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, pieejams Elsevier SCOPUS, Thomson Reuters Web of Science, AGRIS, CAB ABSTRACTS, CABI full text, EBSCO Academic Search Complete datubāzēs.
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), pieejams Thomson Reuters Web of Science, Elsevier SCOPUS datubāzēs.

Citas publikācijas

1. Morozovs A., **Laiveniece L.** (2016) Wood durability enhancement by acetylation and impregnation with vegetable oil. **In:** *Proceedings of 12th Annual Meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering WSE. Wood Science and Engineering – a Key Factor on the Transition to Bioeconomy*, September 12-13, Riga, Latvia, p. 178-183.
2. Morozovs A., **Laiveniece L.**, Bērziņš A., Bukšāns E., Spulle U. (2015) Several challenges of wood modification. **In:** *Proceedings of The Eighth European Conference on Wood Modification (ECWM8)*. October 26-27, Helsinki, Finland, p. 436-443.
3. **Laiveniece L.**, Morozovs A. (2013) Interactions of adhesives with wood. **In:** *Proceedings of Wood Science and Engineering in the Third Millenium (ICWSE 2013)*, November 7-9, 2013, Brasov, Romania, p. 926-931.
4. **Laiveniece L.**, Morozovs A. (2013) Penetration of polyurethane glues into scots pine wood. **In:** *Proceedings of Riga Technical University 54th International Scientific Conference*, October 8-11, 2013, Riga, Latvia, p. 51.
5. **Laiveniece L.**, Morozovs A. (2013) Surface roughness and wettability of wood samples depending of the coating. **In:** *Proceedings of Baltic Polymer Symposium 2013*, September 18-21, 2013, Trakai, Lithuania, p. 144.

Dalība zinātniskās konferencēs par promocijas darba tēmu

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 dziļuma 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 millenium (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 zinātniskajos projektos

Valsts pētījumu programmas apakšprojekts „Meža un zemes dzīļu resursu izpēte, ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas” Nr. 2014.10-4/VPP-6/6.

IEVADS

Promocijas darba tēmas izvēles pamatojums un aktualitāte

Latvijā meži ir valsts un sabiedrības bagātība, kā arī valsts ilgtspējīgas attīstības resurss. Koksne ir plaši pielietots izejmateriāls būvniecībā, mēbeļu un dažādu konstrukciju ražošanā. Samazinoties patēriņa tirgū piedāvāto kokmateriālu dimensijām un palielinoties to cenai, kā arī pieprasījumam pēc liela laiduma koksnes konstrukcijām vai to elementiem, rodas nepieciešamība attīstīt koksnes līmēšanas tehnoloģijas. Tas dod iespēju racionālāk izmantot koksni. No kokmateriāla, izgriežot vainas un salīmējot, var izgatavot liela izmēra konstrukciju daļas ar augstāku pievienoto vērtību. Jaunu produktu ražošanai ir nepieciešams pilnveidot esošās vai izstrādāt jaunas ražošanas tehnoloģijas, kā arī izmantot jaunus izejmateriālus. Jaunās izejvielas un materiāli jāizvēlas tā, lai uzlabotu esošo produktu īpašības un kvalitāti, kā arī, lai samazinātu produkta ražošanas izmaksas.

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). Koksnes konstrukciju ražošana, kur izmantots ķīļveida savienojums, pieaugusi vidēji par 17 % gadā kopš 90 gadu vidus. Vislielākais pieprasījums šiem izstrādājumiem ir Vācijas tirgū - 2012. gadā 2.1 miljoni m^3 , Austrijā – 1.2 miljoni m^3 , Francijā un Šveicē – 0.2 miljoni m^3 . Ķīļveida savienojumu konstrukciju pieprasījuma pieaugums skaidrojams ar zemākām izmaksām salīdzinājumā ar līmētu kokmateriālu laminātiem (cenu atšķirība 2011.gadā bija 113 EUR m^{-3}). Eksperti nākotnē prognozē mērenu pieprasījuma pieauguma tendenci (Pahkasalo et al., 2013). Apmēram 90 % no visiem krustām līmēto konstrukciju kokmateriāliem (CLT) saražo Eiropā (560 tūkstošu m^3) un paredz pieaugumu līdz aptuveni 630 tūkstošiem m^3 līdz 2015. gada beigām (Palacín, 2015). 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 vēlams līmēto savienojumu izveidošana bez koksnes iepriekšējas žāvēšanas.

Līmēšanas tehnoloģijā izmantojot nežāvētu koksni, iegūst vairākas priekšrocības:

- samazinās iespējamie savienojuma defekti, kas rodas koksnei briestot, palielinoties mitrumam;
- ietaupās enerģija, jo jāžāvē koksne tikai līdz ekspluatācijas mitrumam;
- pirms žāvēšanas jau atdala defektīvo koksni (zaru vietas, sveķu ligzdas, plaisas) un koksnes atgriezumus var izmantot citu koka konstrukciju izgatavošanai vai šķeldām;
- samazinās izmaksas koksnes uzsildīšanai līmēšanas un presēšanas procesiem, izmantojot konstrukciju veidošanai istabas temperatūrā cietējošas līmes (Sterley, 2012).

Koksnes līmējuma kvalitāti nosaka ļoti daudzi un dažādi faktori, piemēram, līmēšanas process (līmējuma konstrukcija, presēšanas laiks, spiediens un temperatūra, apkārtējās vides faktori u.c.), izmantotās līmes īpašības (līmes veids, viskozitāte, slapēšanas īpašības, ķīmiskā struktūra, izplūšanas jeb slapējamības koeficients u.c.) un koksnes īpašības (koka suga, virsmas raupjums un morfoloģija, porainība, ķīmiskais sastāvs, blīvums, gadskārtu orientācija, mitrums u.c.) (Hiziroglu et al., 2014; Nordqvist et al., 2013; Toker et al., 2012; Unsal et al., 2011; Ozdemir, et al., 2009; Ozdemir, Hiziroglu, 2007).

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, tāpēc promocijas darbam noteikts temats – **Paaugstināta mitruma koksnes saistīšanās spējas ar vienkomponenta poliuretāna līmēm prognozēšana.**

Promocijas darba hipotēze. Koksnei ar mitrumu virs 18 % ir iespējams prognozēt noturīgu līmējuma savienojumu, pamatojoties uz nedestruktīvu kontaktleņķu mērījumu metodi un termodinamiskā adhēzijas darba aprēķiniem.

Promocijas darba pētījuma mērķis. Veikt koksnes mitruma ietekmes uz koksnes termodinamisko adhēzijas darbu un līmējuma savienojuma izturību novērtējumu.

Darba uzdevumi:

- analizēt literatūras datus par koksnes, līmes un ūdens robežfāzes savstarpējo mijiedarbību uz līmējuma savienojuma kvalitāti;
- analizēt faktoru (koksnes un tās mitruma un līmju īpašību) ietekmi uz termodinamisko adhēzijas darbu;
- analizēt iegūto korelāciju starp aprēķināto termodinamisko adhēzijas darba stiprību un ar fizikāli-mehāniskajām testēšanas metodēm iegūto līmsavienojuma stiprību;
- izstrādāt ieteikumus ražotājiem.

Pētījuma 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 kontaktleņķa noteikšanas un termodinamiskā darba aprēķina metodiku neideālai, heterogēnai koksnes virsmai ar atvērtām traheidām. Pirmo reizi pētīta termodinamiskā adhēzijas darba koksnes līmsavienojumiem korelācija ar praktisko adhēzijas darbu. Pētītas līmsavienojuma fizikāli mehāniskās īpašības, ja par izejmateriālu izmantota koksne ar paaugstinātu mitrumu.

Pētījuma 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, atvērtu un slēgtu montāžas laiku un līmes piemērotību. Koksnes ar mitrumu virs 14 % līmsavienojumu veidošana dod ekonomisku ieguvumu laika un naudas līdzekļu ziņā.

1. KOKSNES AR PAAUGSTINĀTU MITRUMU ADHĒZIJAS IZZINĀTĪBAS ANALĪZE

Nodaļa satur vispārīgu informāciju par līmsavienojuma sastāvdaļu (koksnes un līmju) īpašībām. Tajā apskatītas nedestruktīvas testēšanas metodes virsmas slapējamības rakturošanai, virsmas enerģijas un tās raksturojošo komponentu aprēķināšanas metodes, adhēzijas veidošanās mehānismi un adhēzijas kvalitātes novērtējums, kā arī līmsavienojuma veidošanos ietekmējošie izejmateriālu un apkārtējās vides faktori. Apzināta koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmēšanas tehnoloģijas pieredze.

Pirmie pētījumi par koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmēšanu datējami ar 20.gs. 60...70.gadiem, izmantojot formaldehīdu saturošas līmes un karsto presēšanu (Mantanis et al., 2009; Sterley et al., 2004). Strickler (1970), Troughton un Chow (1980) vēlāk izstrādāja jaunu metodi mitras koksnes ar mitrumu virs šķiedru piesātinājuma punkta gala salīmēšanai, iepriekš izžāvējot salīmējamās vietas. Troughton un Chow metodi ieviesa dažās Kanādas koksnes līmēto materiālu ražotnēs. Turpmākie pētījumi, kurus veica Tiedeman un Sanclemente (1973), Baxter un Kreibich (1973), Pizzi un Roux (1978), Pizzi un Cameron (1984), Kreibich un Hemingway (1985), Maun un Cooper (1999), Sterley (2004), Pommier (2005), bija ar pozitīviem rezultātiem tehnoloģijas attīstībai (Mantanis et al., 2009). 90os gados jau radīja līmju sistēmu svaigas un nežāvētas koksnes līmēšanai, kuru ieviesa Jaunzēlandē, Austrālijā, Apvienotajā Karalistē un ASV (Mantanis et al., 2009; Pommier et al., 2005).

1.1. Koksnes struktūra un īpašības

Koksnei kā organiskam, atjaunojamam un dabiskam polimēra materiālam ir plašs pielietojums, jo kā materiālam tai piemīt daudz priekšrocību, piemēram, laba izturības un masas attiecība, maza termiskā vadītspēja, estētiskais izskats, tā bioloģiski sadalās un tā ir CO₂ neitrāls produkts. Tomēr tai ir arī daži trūkumi - izmēru maiņa mitruma ietekmē, zema bioloģiskā izturība, degamība un izskata izmaiņas dēdējot, kas ierobežo koksnes pielietojumu (Wang et al., 2011; Uysal et al., 2010; Mai et al., 2004; Gindl et al., 2003).

Koksne satur oglekli, ūdeņradi, skābekli un nelielu daudzumu slāpekļa (Smith et al., 2002). Koksnes veidojošie biopolimēri ir celuloze, hemicelulozes un lignīns (Kläusler, 2014; Ji et al., 2013; Nordqvist et al., 2013; Tokareva et al., 2007; Smith et al., 2002). Nelielā daudzumā koksnē atrodami arī pektīns, ekstraktvielas un neorganiskās sastāvdaļas (Tokareva et al., 2007). Kodolkoksne ir bagātāka ar ekstraktvielām salīdzinājumā ar aplievas koksni (Gindl et al., 2003).

Celuloze ir lineārs biopolimērs ar lielu molekulārmasu. Tā veido apmēram pusi no skujkoku un lapkoku masas. Veidojoties celulozei, β-D-glikozes vienības saistās ar 1-4 glikozīdskām saitēm (Ji et al., 2013; Mai et al., 2004). Celulozes molekulas ir sagrupētas mikrofibrilās (fibrilu sistēma ar 3-4 nm diametru) (Kläusler, 2014, Zimmermann et al., 2006), kas piedod tām augstu stiepes stiprību un elastību (elastības modulis (MOE) apmēram 134 GPa aksiālā virzienā). Celulozes mikrofibrilas ir saistītas ar hemicelulozēm un lignīnu (MOE apmēram 2.0 GPa), kuras tādējādi tiek fiksētas. Celulozes lielākā koncentrācija ir vidējā lamelā. Fibrilas un matricas kombinācija nodrošina šūnu sienu ar nepieciešamo spiedes stiprību (Kläusler, 2014). Hemicelulozes molekulas ir mazākas kā celulozei, bet parasti ar sānu grupām (monosaharīdi, acetilgrupas) vai reizēm pat sazarotas. Hemicelulozes veido heksozes (glikoze, mannoze, galaktoze) un pentozes (ksiloze, arabinoze). Lignīns ir telpisks polimērs, kas sastāv no poli-fenilpropanoīdu vienībām, kas oksidatīvi kondensējas lignīna biosintēzē ar peroksidāzēm vai fenoloksidāzēm. Koksnes īpašības būtiski ietekmē arī ekstraktvielas, kas satur fenolus, terpēnus, ogļhidrātus, taukus, vaskus un citus vielas (Ji et al., 2013; Mai et al., 2004).

Mikrostruktūras jeb šūnu līmenī, koksne ir neregulāra, poraina cieta viela (Gindl, Teischinger, 2002). Šūnu līmenī mikrostrukturālie parametri - traheīdu garums, traheīdu diametrs, šūnu sienu biezums, šūnu forma, atšķirīgu šūnu tipu sastāvs, porainība - ietekmē koksnes makroskopiskās īpašības (Trtik et al., 2007). Koksnes audi primāri sastāv no dažādām koksnes šūnām – traheīdām, šķiedrām, garenvirziena parenhīma šūnām, staru parenhīmas šūnām un traukiem (Mayo et al., 2010; Smith et al., 2002). Vairums šūnu ir garas, tuvu kopā ar slēgtajiem un smailajiem galiem un tiek sauktas par šķiedrām vai traheīdām (skatīt 1.1. attēlu) (Smith et al., 2002).

Skujkoki evolucionāri ir izveidojušies agrāk, un to audus veido mazāk atšķirīgi šūnu veidi. Salīdzinoši garās un tievās traheīdas nodrošina mehāniskās un vadītspējas funkcijas (Kläusler, 2014; Mayo et al., 2010). Uzglabāšanas funkcijas nodrošina staru parenhīmas un garenvirziena parenhīmas, kā arī epitēlijšūnas (apkārt sveķu kanāliem) papildus ar izdalošām funkcijām (Kläusler, 2014). Skujkoku koksne galvenokārt (90- 95 %) sastāv no 2-4 mm garām, ar 20 līdz 50 μm diametru garenvirzienā orientētām traheīdām. Šūnu sienu biezums variē no 2 līdz 10 μm . Vēlīnā koksne mazākas dimensijas traheīdas ir radiālā virzienā un ar biezākām šūnu sienām salīdzinājumā ar agrīno koksni (Kläusler, 2014; Irbe et al., 2013; Mayo et al., 2010; Gindl, Teischinger, 2002; Rowell, Banks, 1985). Havimo (2010) atklāja, ka šūnu sienu biezuma atšķirības un diametra variācijas traheīdām radiālā virzienā priedei un eglei galvenokārt rada atšķirības starp agrīno un vēlīno koksni, turpretim atšķirības traheīdu diametram tangenciālā virzienā rada atšķirības starp nobriedušo un jauno koksni. Traheīdu izmēri pieaug virzienā no serdes uz mizu, izņemot vēlīnās koksnes lumeņus, kas samazinās virzienā pret mizu (Irbe et al., 2013; Mäkinen et al., 2012). 140 gadīgām priedēm šūnu sienu biezums agrīnai koksnei ir 2.0 μm , vēlīnai koksnei - 3.7 μm , radiālais traheīdu platums agrīnai koksnei ir 33.9 μm un vēlīnai koksnei - 24.9 μm (Irbe et al., 2013). Šķēsgriezumā vairums traheīdu ir četrstūrainas, tomēr ir sastopamas arī piecstūrainas un sešstūrainas (Trtik et al., 2007). Atlikušie 5 % koksnes sastāv no (garenvirziena) sveķu kanāliem un stariem. Stari ir orientēti perpendikulāri attiecībā pret stumbra asi un kalpo kā uzglabāšanas un transporta audi. Staru audi nodrošina arī mehānisko īpašību dažādību (Gindl, Teischinger, 2002).

1.1. att. **Idealizēta lapkoku (a) un skujkoku (b) struktūra** (Winfield et al., 2001)

Lapkokiem ir daudz vairāk atšķirīgu šūnu tipu ar specializētām funkcijām. Atšķirīgām lapkoku sugām pastāv dažādu veidu trauku sakārtojumi un izmēri - koksne ar izkliedētiem traukiem, ar aplocēs grupētiem traukiem, daļēji ar aplocēs grupētiem traukiem (Kläusler, 2014). Lapkoku koksne satur garenvirziena šķiedras (1 mm garumā, 10 μm diametrā), kā arī garenvirziena un staru parenhīma šūnas. Lapkokiem unikāla anatomiskā iezīme ir to trauku sistēma ksilēmā. Trauki sastāv no trauku elementiem ar atvērtiem galiem un ir izvietoti vertikālā virzienā, nodrošinot ūdens transportu. Tādā veidā atdala vienu no otras hidrauliskās un strukturālās funkcijas, kas skujkokos apvienotas traheīdās (Mayo et al., 2010). Aksiālās

traheīdas, šķiedras un trauki ir novietoti paralēli stumbram, zariem un saknēm, savukārt staru traheīdas ir novietotas radiālā virzienā (Smith et al., 2002).

Koksnes traheīdai pamatā ir laba, slāņaina struktūra ar atšķirīgiem slāņu biezumiem un dažādām celulozes, hemiceluložu un lignīna proporcijām (Joffre et al., 2014; Zimmermann et al., 2006). Nanostruktūras jeb šūnu sienu līmenī koksni var uzskatīt par ar šķiedrām pastiprinātu kompozītu, celulozes mikrofibrilas ir šķiedras, bet matrica sastāv no lignīna un hemicelulozēm (Kläusler, 2014; Mai et al., 2004; Gindl, Teischinger, 2002). Traheīdu šūnu sienu veido pirmējās sieniņas (P) un slāņainā otrējā sieniņa ar ārējo (S_1), vidējo (S_2) un iekšējo slāni (S_3). Tā apņem lumeni (Joffre et al., 2014; Kläusler, 2014; Peura et al., 2005). Koksnes audos traheīdas vidējā lamela satur šūnas kopā (Joffre et al., 2014).

Lielākā daļa celulozes atrodas otrējās sieniņas S_2 slānī. Otrējā sieniņā celulozes ķēdes veido mazus kūlīšus jeb mikrofibrilas, kurās pārmaiņus ir kristāliskie un amorfie reģioni (Peura et al., 2005). Fibrilas ir saistītas kopā un veido šķiedras kā stingru un stipru koksnes karkasu (Acda et al., 2012; Mayo et al., 2010). Fibrilu kopumu ietver lignīna un hemiceluložu polimēri. Celulozes fibrilas palielina stiepes stiprību, kamēr lignīns uzlabo spiedes izturību (Zimmermann et al., 2006). Leņķi starp šūnas asi un kūlīti sauc par mikrofibrilas leņķi, kas starp slāņiem variē no $0-50^\circ$ S_2 slānī līdz $60-90^\circ$ S_1 un S_3 slānī. S_2 slānī mikrofibrilas leņķis ietekmē šūnu sienu mehāniskās īpašības salīdzinoši lielā slāņa biezuma dēļ. Mikrofibrilas leņķa palielinājums samazina šūnu sienu stingums un palielina deformāciju sagrūšanas brīdī (Kläusler, 2014; Acda et al., 2012; Peura et al., 2005; Gindl, Teischinger, 2002).

Ūdenim pieejamo ūdeņraža saišu un hidroksilgrupu dēļ, celulozi, hemicelulozes un lignīnu ietekmē mitruma izmaiņas. Tomēr dabiskā celuloze ir daļēji kristālisks materiāls un tādējādi to mazāk ietekmē ūdens salīdzinājumā ar hemicelulozēm un lignīnu (Joffre et al., 2014). Koksnes stingums samazinās pieaugot koksnes mitrumam. Šis mīkstināšanās efekts izteiktāks ir traheīdām ar vidēju mikrofibrilas leņķi, jo bīdes un šķērsvirziena deformācijas ir sevišķi lielas S_2 slānī savērtajām traheīdām. Mitruma jutīgā hemiceluložu un lignīna matrica uzņem lielāko daļu no slodzes (Joffre et al., 2014).

Šķidrums (ūdens) plūsma koksnē pārvietojas no traheīdas uz traheīdu, kā arī nelielā daudzumā starp traheīdu un staru, caur poru sistēmu. Nepārtraukta poru ceļa pakāpe ir atkarīga no sugas. Lapkoku koksnes poru struktūra ir daudz sarežģītāka. Galvenie garenvirziena veidojošie elementi ir trauki un mazākā daudzumā arī stari. Pakāpe kādā masas plūsma var notikt starp šīm šūnām un apkārtējiem šķiedru audiem kopumā nav līdz galam noteikta (Rowell, Banks, 1985). Koksnes porainība, kas ir koksnes tukšumu tilpumu daļa (parasti 55-70 %), ir atkarīga no blīvuma un mitruma, un tā ir viens no būtiskākajiem faktoriem, kas ietekmē līmsavienojumu adhēzijas stiprību (Irbe et al., 2013; Mäkinen, Hynynen, 2012; Ozdemir, Hiziroglu, 2007). Poras koksnē var būt patstāvīgas un pagaidu. Patstāvīgās poras ir šūnu lumeni, poru kameras un starpšūnu tukšumi, kuri pastāv vienmēr un ir neatkarīgi, bet pagaidu poras pastāv tikai tad, kad mainās mitrums (pieaug vai samazinās žāvējot) (Gindl et al., 2003). Pastāv arī cita veida poru sadalījums – vienkāršās, robežojošās un daļēji robežojošās poras. Vienkāršās poras ir ar taisnām sienām, bet robežojošajām porām ir arkveida dubultās sienas, kas palielina poru membrānu. Robežojošās poras tipiski ir sastopamas starp divām vadītājšūnām, kamēr vienkāršās poras parādās starp divām parenhīmas šūnām. Arī daļēji robežojošās poras ir svarīgas, jo tās nodrošina transportu starp vadītājšūnām un bioķīmiski aktīvajām parenhīmas šūnām (Kläusler, 2014). Koksnes anatomiskā struktūra un it īpaši tās veidojošie elementi (šķiedras, poras, traheīdas un serdes stari) nosaka kopējo koksnes virsmas raupjumu. Virsmas raupjums koksnei ar daļēji robežojošām porām ir mazāks salīdzinājumā ar koksni ar robežojošām porām; savukārt, tangenciālā virzienā augstāks kā radiālā (Malkoçoğlu, 2007). Līme agrīnā koksnē iespiežas vairāk un uzrāda lielāku adhēzijas stiprību, kamēr vēlinā koksne ar mazāk porainu struktūru ir mazāka līmes iespiešanās un samazināta adhēzijas stiprība līmētiem koksnes produktiem (Irbe et al., 2013; Mäkinen, Hynynen, 2012; Ozdemir, Hiziroglu, 2007). Kopējā porainība egles paraugiem ir 59.8 ± 2.5 % (Trtik et al., 2007).

Zināms, ka koksnes galvenās sastāvdaļas (celuloze, hemicelulozes un lignīns) noārdās dažādos veidos to karsējot. Celuloze un lignīns noārdās lēnāk un pie augstākas temperatūras nekā hemicelulozes. Savukārt ekstraktvielas koksne degradējas visvieglāk (Wang et al., 2011). Dažādu polimēru struktūru termiskā degradācija ir vēl viens iemesls koksnes īpašību pasliktināšanai, kas var notikt apstrādes vai līmēšanas procesos. Pāržāvēšana un pārkarsēšana pasliktina koksnes virsmas fizikālās īpašības ar ekstraktvielu difundēšanu uz virsmas, pārorientējot virsmas molekulas un neatgriezeniski aizverot lielākas mikroporas šūnu sienās (Uysal et al., 2010).

Lignīna komponentes koksnes šūnas sienās sadalās saules gaismas ietekmē. Vidējā lamela, kas pārsvarā sastāv no lignīna un tā satur kopā koksnes šūnas, var ietekmēt lignīna degradāciju. Virsmas koksnes šūnām sagrūstot, notiek pārklājuma atdalīšanās vai pat sagrūšana, plaisu rašanās, mikroorganismu koloniju veidošanās. Koksnes fotoķīmisko, oksidatīvo degradāciju ierosina UV radiācija. Lignīns ir dominējošais UV absorbents koksne ar absorbcijas maksimumu 280 nm, līdz pat 400 nm. Lignīns absorbē vairāk UV radiāciju salīdzinājumā ar celulozi, kas noved pie lielākas tā fotoķīmiskās degradācijas. Tās principā ir gaismas ierosinātas brīvo radikāļu reakcijas. Svarīgs brīvo radikāļu avots ir fenola hidroksilgrupas, kas absorbē UV gaismu, radot fenola radikāļus, kas reaģē tālāk, izveidojot stabilus savienojumus ar mazāku molekulmasu (Singh, Dawson, 2003).

Koksne pati par sevi ir labs izolators $\lambda_{\text{egle}} = 0.086 \text{ W (m K)}^{-1}$ (radiālā virzienā, pie $T = 20^\circ\text{C}$, mitrums 12 %). Pirolizējot koksni, veidojas virsma ar apdedzinātu slāni ar ļoti zemu temperatūras atkarīgu siltumvadītspēju, kas ir maz atkarīga no temperatūras. Šis slānis aizsargā koksnes iekšpusi no karstuma. Termiskais iespiešanās dziļums jeb šis slānis līdz koksnei istabas temperatūrā ir robežās no 25 līdz 50 mm (Clauss et al., 2011).

Koksne, kas pakļauta āra apstākļiem, notiek izmaiņas ķīmisko, mehānisko un gaismas enerģijas iedarbības rezultātā, kas veicina tā saukto atmosfēras iedarbību. Relatīvi sausus un mērenas temperatūras apstākļos, kur koksne ir pasargāta no trupēšanas, mehāniskās īpašības izmainās lēni – koksnes stiprības zudums normālos novecošanas apstākļos notiek tikai pēc vairākiem gadsimtiem. Saišu sagrūšanas ātrums ir atkarīgs no apkārtējās vides (temperatūra, ūdens, mikroorganismi), materiāla un iekšējiem un ārējiem spriegumiem. Paātrinātos novecināšanas apstākļos izvēlas piemērotu apkārtējo vidi, lai var paredzēt koksnes un to savienojumu uzvedību pēc ilgstošas uzglabāšanas vai lietošanas (Uysal et al., 2010).

Liela daļa koku sugas ir izplatītas vietās ar atšķirīgiem klimatiskiem apstākļiem, kā rezultātā var atrast lielas variācijas materiālā. Tas attiecas gan uz ķīmisko sastāvu, gan koksnes-ūdens attiecību. Koksne iegūst vai zaudē mitrumu mainoties relatīvajam mitrumam apkārtējā vidē, radot ne tikai koksnes uzbrišanu un rukumu, bet arī labvēlīgus apstākļus bioloģiskajai koksnes sagraušanai (Gasim et al., 2013; Nordqvist et al., 2013; Feilke et al., 2011; van Meel et al., 2011; Raftery et al., 2009; Kifetew et al., 1998). Nehomogēnās struktūras dēļ koksne ir vispieejamākais dabiskās izcelsmes anizotropiskais materiāls ar dažādām mehāniskajām un fizikālajām īpašībām trīs virzienos: garenvirzienā, radiālajā un tangenciālajā (Gasim et al., 2013; Nordqvist et al., 2013; Stanciu et al., 2013; Trtik et al., 2007; Kifetew et al., 1998).

Egles koksnes mehāniskās īpašības mainās atkarībā no novietojuma stumbrā un dažas mehāniskās īpašības uzrāda konsekventu atkarību no atrašanās vietas stumbrā. Piemēram, rukuma koeficients, elastības modulis garenvirzienā. Garenvirzienā elastības modulis stumbra ārējā daļā var būt vismaz divreiz lielāks nekā tuvu celmam (Serrano et al., 2010). Koksnes stiprība un stingums atkarīga no vairākiem faktoriem – koka sugas, ķīmiskā satura, elastības moduļa, blīvuma, gadskārtu skaita 1 cm koksnes, mitruma, aplievas un kodolkoksnes (Brokāns, 2013; Clauss et al., 2011). Vainu klātbūtne būtiski samazina koksnes mehāniskās īpašības. Blīvums ir galvenais rādītājs šūnu izmēriem un to zinot var prognozēt stiprības, stinguma un citas īpašības. Koksnes blīvumu ietekmē šūnu sienu blīvums, šūnu diametrs, vēlīnās un agrīnās koksnes attiecība un koksnes ķīmiskais sastāvs. Vēlīnās koksnes šūnas ir ar biezākām sienām – palielinoties vēlīnās koksnes īpatsvaram, pieaug blīvums un koksnes stiprība (Brokāns, 2013).

Koksnes blīvuma palielināšana uzlabo lielāko daļu koksnes mehānisko īpašību. Koksnes blīvināšana maina vairumu koksnes tilpuma un virsmas īpašības (Kutnar et al., 2008). Tomēr lielās atšķirības mitrumam un blīvumam sarežģī situāciju un tādēļ praktiski ir neiespējami prognozēt koksnes izstrādājumu īpašības (Baltrušaitis, Aleinikovas, 2012).

1.2. Koksnes līmju veidi

Koksnes līmsavienojumiem izmanto dažādas līmes, tās atkarībā no izmantošanas iedala: līmēs nesošām koksnes konstrukcijām un līmēs nenesošām (pašnesošām) konstrukcijām. Nesošām konstrukcijām izmanto sintētiskās līmes, savukārt nenesošām konstrukcijām izmanto gan no dabas izejvielām iegūtās līmes, gan sintētiskās līmes (Silva et al., 2010). Līmes no dabiskām izejvielām ir vecākās zināmās līmes. Liecības par līmju izmantošanu atrodamas ēģiptiešu kapavietās vairāk kā 3500 gadus atpakaļ. Dabiskajām līmēm no dzīvnieku un augu valsts, kas satur cieti vai olbaltumvielas, ir dažādi pielietojumi. Tomēr 20.gs strauji saruka to patēriņš, jo pateicoties labākām mehāniskajām īpašībām, labāku izturību pret mitrumu, zemākām izmaksām, vieglāku pārstrādājamību, pieauga sintētisko līmju patēriņš 20.gs 40os gados. Pēdējās desmitgadēs pieaugot ekoloģiskajām un ekonomiskajām problēmām, pievērs lielāku uzmanību dabisko līmju attīstībai (Hemmilä et al., 2013; Nordqvist et al., 2013; D'Amico et al., 2010). Galvenais dabisko līmju trūkums ir to zemākā mehāniskā izturība un neizturība pret ūdens iedarbību salīdzinājumā ar sintētiskajām līmēm (Nordqvist et al., 2013; Wang et al., 2009). Dabiskās līmes iedala – no augu valsts un dzīvnieku valsts iegūtās. Dabisko līmju īpašību uzlabošanai pielieto vairākus mehānismus – kombināciju ar sintētisko līmju izejvielām, kombināciju ar citām dabisko līmju izejvielām, izejvielu modifikācija (Nordqvist et al., 2013). Līmju lietošana koksnes konstrukcijās datējama ar 1906.gadu, kad vācu namdaris Otto Hetzer saražoja pirmo līmēto produktu, vēlāk standartizējot un patentējot to kā līmēto konstrukciju “*glulam*” (garumā vai biezumā līmēta konstrukcija) (Müller, 1998).

Galvenie pamata polimēru veidi nenesošo koksnes konstrukciju līmēm ir urīnvielas-formaldehīda, karsta kausējuma līmes (poliamīdi, poliesteri), polivinilacetāta, cianoakrilāta, proteīnu un cietes, tanīna un lignīna, kazeīna un dzīvnieku izcelsmes. Nesošām koksnes konstrukcijām izmanto fenola un rezorcīna-formaldehīda, melamīna, epoksīda, izocianātu un poliuretāna, difenilmetāna diizocianātu līmes (Hemmilä et al., 2013; Stapf et al., 2013; Varodi et al., 2013).

Visbiežāk izmantoto sintētisko līmju pielietojums un īpašības apkopotas 1.1. tabulā. Darbā izmantotās līmju īpašības aprakstītas tekstā tālāk plašāk.

Sintētisko līmju īpašību apkopojums

Polimērs	Pielietojums	Līmes priekšrocības	Līmes trūkumi	Atsauce
Urīnvielas-formaldehīda (UF)	Kompozītmateriālu (pārsvarā mēbelēm), skaidu un šķiedru plātņu, saplākšņu ražošanā	Īss presēšanas laiks, lēta, bezkrāsaina, teicama adhēzijas un kohēzijas stiprība, laba nodilumizturība, augsta šļūdes noturība, izturība pret mikroorganismiem, liela reaģētspēja	Maza izturība pret ūdeni, sacietējusi ir trausla un cieta, maza izturība pret augstu temperatūru, formaldehīda emisija līmes cietēšanas un produkta kalpošanas laikā	Kläusler et al., 2013; Obersriebnig et al., 2013; Stapf et al., 2013; Baharoğlu et al., 2012; Kim, 2009; Desai et al., 2003; Somani et al., 2003; Raknes, 1997
Fenola-formaldehīda (PF)	Saplākšņu un laminētu kokmateriālu ražošanā	n.d.	Pēc sacietēšanas tā ir tumša, kas negatīvi ietekmē estētiskās īpašības, formaldehīda emisija līmes cietēšanas un produkta kalpošanas laikā	Na et al., 2005; Desai et al., 2003; Somani et al., 2003
Fenola-formaldehīda-rezorcīna (PFR)	Pielieto gan sausas, gan slapjas (mitrums līdz 55 %) koksnes līmēšanai, kā arī konstrukcijām ekspluatācijai āra apstākļos; koksnes kompozītu ražošanā, ķīļtapu savienojumu un laminētu zāģmateriālu ražošanā	Lētāka salīdzinājumā ar fenola-formaldehīdu, ļoti stipra, augsts stingums un izturīga, nepakļaujas hidrolīzei	Tumša krāsa, dārga, intensīva smaka un toksiskums	Kläusler et al., 2013; Stapf et al., 2013; Na et al., 2005; Raknes, 1997
Melamīna-formaldehīda (MF)	Plaši izmanto koksnes kompozīta paneļos āra apstākļos	Augsta cietība un stingums, zema degtspēja	Dārgāka par UF līmēm, neuzrādot labākas īpašības. MF trauslāka kā UF, notrulina griezējinstrumentus un ir grūti iztīrāmas maisīšanas un ražošanas iekārtas	Stapf et al., 2013; Gindl et al., 2003; Raknes, 1997
Melamīna-urīnvielas-	MUF piemērota, kur pieļaujama ierobežota līmsavienojumu izturība pret ārējo vidi un	Izturīgāka par UF līmi, uzlabota izturība pret hidrolīzi un paaugstināta stiprība. Līme ir	Nepieciešams piemērots skābes cietinātājs, lai	Kläusler et al., 2013

Polimērs	Pielietojums	Līmes priekšrocības	Līmes trūkumi	Atsauce
formaldehīda (MUF)	pakļaušana ūdens iedarbībai. Uzlabotās īpašības salīdzinājumā ar MF paplašina strukturālo pielietojumu.	stingra, bet trausla. Uzlabotās īpašības paplašina strukturālo pielietojumu.	formaldehīds reaģētu ar urīnvielu	
Epoksīda	Strukturāliem koksnes līmsavienojumiem, restaurēšanas darbiem	Cietē plašā mitruma un temperatūras diapazonā no -30 līdz +60 °C atkarībā no izmantotā cietēšanas aģenta vai katalizatora ķīmiskajām īpašībām, izturīga pret UV starojumu. Veido līmsavienojumu ar dažādu materiālu substrātiem. Zems cietēšanas rukums, laba slapējamības spēja, izcila ķīmiskā un korozijas izturība, augsta stiprība un ilgizturība pret apkārtējās vides iedarbību	Trausla, augsta cena, kaitīgu gaistošo organisko komponentu emisija	Raftery et al., 2009; Broughton, Hutchinson, 2001

Izocianātu-poliuretāna līmes. PU līme pamatā sastāv no polioliem (oligomēri ar aktīvām hidroksilgrupām) un izocianātiem. Poliola vai koksnes aktīvās hidroksilgrupas pievienojas izocianāta grupām $N=C$ un veidojas uretāna grupa (1.2. attēls a.).

1.2. att. Izocianātu-poliuretānu līmes cietēšanas mehānisms

Koksnē vai apkārtējā vidē esošam ūdenim pievienojoties izocianāta $N=C$ grupai veidojas nestabilā karbamīdskābes grupa (1.2. attēls b.). Karbamīdskābes grupai dekarboksilējoties veidojas pirmējā amīna grupa un izdalās gāzveida oglekļa dioksīda (CO_2), kas uzputo līmi (1.2. attēls c.). Reakcijā (1.2. attēls c.) radusies pirmējā amīna ($-NH_2$) grupa var pievienoties citai izocianāta $N=C$ grupai un izveidojas aizvietota urīnviela (1.2. attēls d.). Par polioliem izmanto poliesterus, poliēterus, polikarbonātus, gan polioliem no atjaunojamiem resursiem (Hass et al., 2012; García-Pacios et al., 2011; Mishra, Sinha, 2010; Somani et al., 2003). Par PU izocianātu komponenti bieži pielieto prepolimerizētu metilēna difenildiizocianātu (MDI) kombinācijā ar polioliem. Nesacietējušas līmes satur brīvas izocianāta grupas un poliuretāna grupas. Cietēšana notiek izocianātiem reaģējot ar pieejamo ūdeni (gaisā vai koksnes substrātā) un veidojot karbamīda skābi (1.2. attēls b.). Tā dekarboksilējas par amīnu (1.2. attēls c.), kas var veidot urīnvielas atvasinājumus pēc reakcijas (1.2. attēls d.) ar citām izocianātu grupām. Reakcijā (1.2. attēls c.) izdalīties CO_2 rada līmes putošanos, radot poras līmē, līmes piebriešanu un spiedienu līmsavienojumā. Ja šis fenomens netiek pietiekami kontrolēts, ieslogotie gāzes burbuļi pavājinā līmsavienojuma kohezīvo stiprību (Carrera et al., 2014; Barboutis, Vasileiou, 2013; Kläusler et al., 2013; Sterley et al., 2013). Cietēšana sākas PU uzlikšanas brīdī uz substrāta, neizreaģējušām MDI izocianātu grupām reaģējot ar substrāta vai apkārtējās vides mitrumu (Carrera et al., 2014; Kläusler et al., 2013). Ūdens iztvaiko PU/gaisa robežfāzē, kur reakcijā veidojas polimēra membrāna. Urīnvielas polimēra membrāna palēlina mitruma difūziju nesacietējušās līmes tilpumā, tāpēc PU līmēm mitruma pieejamība ietekmē līmes cietēšanas kinētiku (Ren, Frazier, 2013). Lai iegūtu sacietējušās līmes vēlamās īpašības, polioliem modificē ar dažādām reaktīvajām grupām (Sterley et al., 2013).

Metilēndifenil-4,4'-diizocianāti (MDI) izmantošanu nosaka to spēja reaģēt ar ūdeni un lignocelulozes hidroksilgrupām koksnē, veidojot gan mehānisku, gan ķīmisku saistību ar augstu stiprību un ūdens izturību. Galīgā saistīšanās ir atkarīga no cietēšanas apstākļiem – temperatūras un relatīvā mitruma. Šie apstākļi var ietekmēt līmes fizikālās īpašības un adhēziju, kā arī rada mikroskopisku fāžu sadalīšanos, rezultātā veidojot atšķirības starp līmes polimēru ķēdes mīkstajiem un cietajiem segmentiem un šo segmentu kristalizācijas pakāpēm (Sterley et al., 2013).

Lai regulētu līmes viskozitāti, var lietot organiskos šķīdinātājus vai samazināt prepolimēru šķērssaistīšanās blīvumu (Hass et al., 2012). PU var raksturot kā prepolimerizētu līmi ar lielu vidējas molekulārmassas komponentu daudzumu, tādējādi iegūstama liela īpašību dažādība. Sacietējis PU parasti ir salīdzinoši mīksts un elastīgs, salīdzinot ar UF (Obersriebnig et al., 2013).

Līme, kuras sastāvā ir aromātiskie izocianāti sacietē ātrāk nekā alifātiskos izocianātu saturošās (Somani et al., 2003). Prepolimēri ir pamata struktūra PU līmei, kas sastāv no mīkstajiem segmentiem un cietajiem segmentiem (Kläusler et al., 2013). Mīkstie segmenti rodas polipievienšanās reakcijā starp hidroksilgrupām no vairāk vai mazāk sazarotiem polioliem un metilēndifenildiizocianātu izomēru pārpalikuma, veidojot uretāna grupas (Kläusler et al., 2013; García-Pacios et al., 2011). Mīkstie segmenti ir nepolāri un piešķir elastīgumu poliuretāniem (García-Pacios et al., 2011). PU polioli ir plaši pieejami, ar zemām izmaksām un labām ķīmiskām īpašībām. Dažādu poliēteru polioli ir pieejami ar dažādu

molekulārmasu, funkcionalitāti un hidrofilajām īpašībām. Atkarībā no klienta vēlmēm un pielietojuma, galaproduktu var viegli pielāgot pasūtījumam (Kläusler et al., 2013). Polimēra daļas, ko veido poliurīnvielas-poliuretāna grupas atbilst cietajiem segmentiem sacietējušā polimērā (Kläusler et al., 2013; García-Pacios et al., 2011). Cietie segmenti ir polāri un piešķir mehāniskās īpašības poliuretāniem (García-Pacios et al., 2011). Sacietējušā polimēra mehāniskās īpašības, stiprība, stingums un apstrāde ir atkarīga no cieto un mīksto segmentu attiecības, to mijiedarbības, ko primāri nosaka kovalentās saites šķērssaistīšanās punktos un sekundāri - ūdeņraža saites (Kläusler et al., 2013; García-Pacios et al., 2011). Stipras ūdeņraža saites starp amino- un karbonil- grupām urīnvielā un uretānā ievērojami stiprina polimēra matricas kohēziju, kamēr ūdeņraža saites starp cietajiem segmentiem un poliēteriem ir daudz vājākas. Cietiem segmentiem ir tendence veidot aglomerātus, radot cieto un mīksto segmentu bagātas fāzes polimērā, kas rezultējas ar mikrofāzes atdalīšanos. PU var būt duromēri, elastomēri vai termoreaktīvi polimēri. Koksnes līmes parasti ir daļēji kristāliski termoplastiski polimēri ar stiklošanās temperatūru zem istabas temperatūras (Kläusler et al., 2013). Izmantojot dažādas izocianātu un amīnu grupu attiecības, secināts, ka lielāka cieto segmentu daļa un augsta šķērssaistīšanās uzrāda labāku līmes sniegumu. Augstāka proporcija ar vēl reaģētspējīgām, brīvām NCO grupām, zemāka sveķu polimerizācijas pakāpe un lēnāks reakcijas laiks ir dominējošie faktori augstai līmes termiskajai stabilitātei, savukārt kritisks brīvo NCO grupu saturs un augsts līmes stingums rada adhezīvās stiprības samazinājumu. Temperatūrās zem 100 °C augstāks uretāngrupu saturs pozitīvi ietekmē bīdes stiprību, kā arī PU plēves elastīgās komponentes moduli. Savukārt temperatūrās virs 180 °C, palielinātam uretāngrupu saturam drīzāk ir negatīva ietekme, kas skaidrojams ar primāro uretāngrupu sadalīšanos. Prepolimēra īpašības ievērojami var modificēt, variējot ar komponentu molāro attiecību. Poliizocianāta komponents pārsvarā ir atbildīgs par galaprodukta īpašībām (elastību, kohezīvajām īpašībām un stiprību) (Clauss et al., 2011). Polikarbonātu dioli salīdzinājumā ar poliesteriem un poliēteriem piešķir labāku hidrolīzes izturību, uzlabotas ilgizturības īpašības, izturību pret eļļām un pieaugošu izturību pret apkārtējās vides un mikroorganismu iedarbību (García-Pacios et al., 2011).

Palielinoties NCO daudzumam līmē, bīdes stiprība uzlabojas palielinoties izocianātu un polioliu hidroksilgrupu attiecībai (NCO/OH) līdz 1.3, pēc tam samazinās. Kohezīvs sagrūšanas veids galvenokārt novērojams pie mazākas NCO/OH attiecības (1.0-1.2). Tas skaidrojams ar mazāk šķērssaistīto PU struktūru daļu (mazāks šķērssaišu blīvums), kas rada mazāku stingumu un samazinātu līmsavienojuma stiprību (Mishra, Sinha, 2010; Silva et al., 2010; Desai et al., 2003; Somani et al., 2003). Īsāku ķēžu garumu veicina līmes molekulārmasas samazinājums un šķērssaišu blīvuma palielinājums, kas palielina polimēra elastību. Abi faktori palielina bīdes stiprību (Silva et al., 2010; Somani et al., 2003). Īpašību uzlabošanas var saistīt ar lielāku līmes reaģētspēju dēļ lielākas NCO koncentrācijas paraugiem ar lielāku NCO/OH molāro attiecību (Silva et al., 2010). Mitra gaisa klātbūtne porās var palielināt cietēšanas ātrumu NCO grupu reakcija ar ūdeni, kas sekmē polimēra tīkla augšanu, poliurīnvielas veidošanos un CO₂ izdalīšanos (Silva et al., 2010). Pie lielāka NCO satura (1.5-1.7), pārpalikušais NCO sacietē vēlāk, iespējams padara līmes slāni trauslu, izraisot jauktu sagrūšanu (kohezīvu un adhezīvu vienā paraugā) (Desai et al., 2003). Palielinoties NCO/OH attiecībai, samazinās sacietēšanas laiks (Somani et al., 2003). Izocianātu savienojumu reaģētspēja palielinās ar NCO grupu aktivēšanu ar elektronu akceptorām grupām, un tā ir arī atkarīga no katalizatora dabas. Izocianātu reakcijā ar hidroksilgrupām dibutila alvas dīlaurāta (DBTL) katalizators kopumā ir daudz efektīvāks kā amīnu katalizators (Silva et al., 2010). Palielinoties hidroksilgrupu skaitam, lineāri pieaug līmsavienojuma stiprība, jo palielinās reakcijas centru daudzums, kas pieejamas izocianātiem, tādējādi palielinās šķērssaistīšanās blīvums gatavajā PU līmē. Ja hidroksilgrupu skaits ir 500, līmes šuves pārbaudē sagrūst koksne (Mishra, Sinha, 2010; Desai et al., 2003). Pie maza hidroksilgrupu skaita polioliem nevar veidoties daudz šķērssaišu, rezultātā iegūst zemu līmsavienojuma stiprību. (Desai et al., 2003).

PU līmes termiskās īpašības izmainās atkarībā no NCO/OH molārās attiecības līmē. Termiskās gravimetriskās analīzes (TGA) mērījumos PU līmes uzrāda 3 masas pārejas procesus jeb masas zudumus pie dažādām temperatūrām. Jo augstāka NCO/OH molārā attiecība, jo lielāks masas zudums pirmajā termiskajā diapazonā pie aptuveni 300 °C, pie kuras notiek zemas enerģijas uretānu saišu (-HN-CO-O-) sadalīšanās, atbrīvojot CO, CO₂, amīnus un aldehīdus. Otrais un trešais diapazons bija attiecīgi pie apmēram 370 °C un 460 °C, kas ir saistīts ar augstas enerģijas saišu sabrukšanu, tādām kā C-C, C-O, C-H, C=C un C=O (Silva et al., 2010; Somani et al., 2003).

Pieaugot atjaunojamo resursu nozīmīgumam, poliolus sāka sintetēt no dabīgām izejvielām, piemēram, rīcinellās, lauksaimniecības atkritumiem, zāģu skaidām, epoksidētiem metiloleātiem un rapšu eļļas (Mishra, Sinha, 2010; Somani et al., 2003). Rīcinellās triglicerīds ir dabiskas izcelsmes monomērs PU ražošanā, kura viskozitāte atkarīga no taukskābju ķēžu garuma un nepiesātināto taukskābju satura. Diizocianātu savienojumu -NCO grupas reaģē ar rīcinellās -OH grupām (Silva et al., 2010).

Poliuretāni uz ūdens bāzes apvieno jaunu ekoloģiski draudzīgu pārklājumu un līmju ķīmisko tehnoloģiju (García-Pacios et al., 2011). PU kombinācijā ar dabas polimēriem iegūst uzlabotas īpašības un saglabā biosadalīšanos. PU un dabiskie polimēri labi sajaucas ūdenī, lai mijiedarbības starp uretāna un hidroksilgrupām dēļ. PU uz ūdens bāzes ir svarīga alternatīva ar to paplašinātu pielietojamību, izmaināmām fizikālajām īpašībām, labu biosavietojamību un biosadalīšanos. Tiem papildus pievieno šķērssaistīšanās reaģentus, lai veidotos iekšējais tīkls, tā uzlabojot fizikālās īpašības un ūdens izturību (Wang et al., 2009). Dispersijas sastāv no lineārām termoplastiskām poliuretāna ķēdēm, kuras izkliedētas ūdenī (poliuretānu jononēri), kas darbojas kā iekšējais emulgators. Tipiski prepolimēru jononēri ar -NCO gala grupām bez grūtībām šķīst acetona. Pēc tam tiem pievieno ķēžu pagarinātājus, tādus kā diamīns, lai tie reaģētu ar gala -NCO grupām un palielinātu polimēra molekulārmassu. Lai sekmētu poliuretāna dispersiju ūdenī, acetona atdala, lai notiktu fāžu apgriešanu un tādējādi iegūtu poliuretānu dispersiju (García-Pacios et al., 2011).

Poliuretānu (PU) līmes plaši izmanto to ķīmiskās dažādības, labo adhēzijas īpašību, izturības pret ārējiem laikaapstākļiem un sastāvu elastīguma dēļ (Silva et al., 2010; Wang et al., 2009; Desai et al., 2003; Somani et al., 2003). Tās var būt vienkomenta, gan vairākkomentu sistēmas, gan mitruma ietekmē reaģējošas, gan karstā kausējuma sastāvi. PU ražošanā izmanto dažādas izejvielas, tādējādi līmes īpašības var pielāgot, lai atbilstu tās konkrētajam pielietojumam. Tā kā PU līmes reaģē ātri istabas temperatūrā, tās izmanto daudzās jomās – transportā, tekstilrūpniecībā, koksnes produktos, būvniecībā, iepakojumiem, izstrādājumiem, mēbeļu ražošanā (Barbouts, Vasileiou, 2013; Silva et al., 2010; Desai et al., 2003; Somani et al., 2003). Vienkomenta mitruma ietekmē cietējošas poliuretāna līmes, kas veidotas no izocianātu terminētiem prepolimēriem tika plaši patentētas 1980. gadu vidū (Sterley et al., 2013). Vienkomenta PU lietošana pieaug gan nesošajām, gan nenesošām līmētām koksnes konstrukcijām (Sterley et al., 2013; Hass et al., 2012). 1990. gados vienkomenta PU tika ieviesta tirgū kā strukturālā līme (Lucio, de la Fuente, 2014; Kläusler et al., 2013; Stapf et al., 2013). PU līmes ir efektīvas, viegli pielietojamas un bez krāsas (Varodi et al., 2013). PU līmēm ir īss cietēšanas laiks, salīdzinoši mazs patēriņš, vienkārši un uzreiz gatava lietošanai salīdzinājumā ar formaldehīda saturošām līmēm (Lucio, de la Fuente, 2014; Kläusler et al., 2013; Ren, Frazier, 2013). Laba izturība pret aukstu un karstu ūdeni (Somani et al., 2003).

Skābes samazina līmes efektivitāti, taču sārmi visnegatīvāk ietekmē PU līmi. Jo vairāk šķērssaistīta PU struktūra, jo labāka tās ķīmiskā izturība (Desai et al., 2003). Līmes stiprība samazinās pēc paraugu apstrādes ar sārmiem, sārms iespiežas paraugā un turpina ekstrahēt lignīnu no koksnes, kas izraisa nevienmērīgu kontaktu līmes virsmai ar pamatni un ķīmiskās savienošanās vājināšanos starp līmi un koksni, kas noved pie vāja līmsavienojuma (Mishra, Sinha, 2010). Skābes šķīdums (pH = 2) ietekmē līmi negatīvi, jo skābes ietekmē poliestēris hidrolizējas, samazinot adhēzīvo stiprību. Arī sārma šķīdums (pH = 10) samazina adhēziju hidrolīzes ietekmē (Somani et al., 2003).

Poliuretāna līmes uzrāda labas adhēzijas īpašības pret vairumu materiāla virsmu (labi slapē dažādu materiālu virsmas), termisko un ķīmisko izturību pret aukstu un karstu ūdeni, kā arī ātru sacietēšanu, labas īpašības zemā temperatūrā, pie dažādiem polimerizācijas ātrumiem un pakāpēm (Barboutis, Vasileiou, 2013; Mishra, Sinha, 2010; Desai et al., 2003). PU trūkums ir augstā cena (Barboutis, Vasileiou, 2013).

Polivinilacetāta līme. Polivinilacetāts (PVA) ir termoplastisks polimērs, kuru plaši lieto masīvkoksnes un tās produktu līmsavienojumu veidošanai un ir otrā svarīgākā polimēru grupa, kuru izmanto mēbeļu ražošanā. PVA līmes šuve praktiski nav redzama, kas ir tās liela priekšrocība no estētiskā viedokļa (Barboutis, Vasileiou, 2013; Hass et al., 2012; Özçifçi, Yapici, 2008; Örsa et al., 2004). PVA parasti iegūst vinilacetāta emulsijas polimerizācijā. PVA cietēšana ir fizikāls process, kurā sākotnēji notiek ūdens iztvaikošana no līmes dispersijas. Pēc spiediena pielikšanas līmsavienojuma detaļām veidojas līmes plēve, kurā veidojas mijiedarbības spēki starp atsevišķām PVA molekulām un līmes slānis sacietē (Hass et al., 2012). Līme nav uzliesmojoša, var lietot pazeminātās temperatūrās, un līmes cietēšana notiek salīdzinoši ātri. Uzklāšana process ir ļoti vienkāršs un viegls. Tā arī nebojā griešanas instrumentus pēc līmsavienojuma izveidošanās. Galvenais PVA trūkums - līmsavienojuma mehāniskā izturība samazinās jau pie 70 °C. Pie šīs temperatūras notiek līmes mīksttapšana, bet atdziestot tā atkal sacietē. PVA līmei ir sliktas spraugu aizpildīšanas īpašības un tai ir slikta ūdens un temperatūras izturība (Barboutis, Vasileiou, 2013; Özçifçi, Yapici, 2008; Örsa et al., 2004). Līmi neiesaka lietot līmsavienojumiem ar pastāvīgu sloojumu, kuri tiks pakļauti augstai temperatūrai un/vai liela mitrumam. Lai uzlabotu ūdens un temperatūras izturību, PVA polimerizācijas reakcijā pievieno dažādus šķērssaistošus monomērus, lai modificētu līmi (Barboutis, Vasileiou, 2013).

1.3. Kontaktlēķis un tā veidošanās

Lai noteiktu koksnes materiālu un līmju saderību un to iespēju veidot noturīgu un ilgspējīgu līmsavienojumu, ir nepieciešams pirms tam veikt priekšizpēti. Virsmas slapējamību, līmes izplūšanu un labu līmsavienojuma kvalitāti var noteikt pēc kontaktlēķa mērījumiem, pēc kuriem aprēķina virsmas enerģiju.

Kontaktlēķis jeb trīs fāžu kontaktlēķis ir lēķis starp pieskari, kas novilkta triju fāžu šķidrums, tvaika un cietas vielas robežvirsmu šķidrums/tvaiks, šķidrums/cieta viela cieta viela/tvaiks saskares vietā. Kontaktlēķi sauc arī par virsmas slapināšanas lēķi. Tā vērtība ir fizikāli-ķīmiska vairākfāžu sistēmas īpašība un ir atkarīga no cietas vielas/šķidrums, šķidrums/tvaika un cietas vielas/šķidrums robežfāžu enerģijām (Nowak et al., 2013; Baldan, 2012; Koopal, 2012; Unsal et al., 2011). Pie konstanta spiediena un temperatūras līdzsvara kontaktlēķis ir saistīts ar starpfāžu enerģijām un aprēķināms, izmantojot Junga vienādojumu (skatīt 1.3. attēlu) (Weber, Stanjek, 2014; Nowak et al., 2013; Baldan, 2012; Koopal, 2012).

1.3. att. Starpfāžu spraigumu līdzsvars un veidojošais kontaktlēķis uz gludas, viendabīgas, cietas vielas virsmas (Koopal, 2012)

Līdzsvarā gāzes fāzi G veido šķidruma L piesātinātais tvaiks, kas ņemta vērā tvaika adsorbcija S robežvirsmā. Šī adsorbcija rada γ_{sg} mazāku virsmas spraigumu par γ_s vakuumā (skatīt 1.3. attēlu). Atšķirību ērti izteikt ar virsmas spiedienu, ko definē ar vērtību $\pi_{sg} \equiv \gamma_s - \gamma_{sg}$, tāpēc praktiski Junga vienādojumu var pārrakstīt (1.1. vienādojums):

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \pi_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (1.1.)$$

kur θ - līdzsvara kontaktlenķis, °;
 γ_l - šķidruma virsmas brīvā enerģija, N m⁻¹;
 γ_s - cietas vielas virsmas brīvā enerģija, N m⁻¹;
 γ_{sl} - cietas vielas/šķidruma robežfāzes enerģija, N m⁻¹;
 π_{sg} - virsmas spiediens, N m⁻².

π_{sg} ir niecīgi mazs, ja kontaktlenķis ir lielāks par 10° (Koopal, 2012). Kontaktlenķa noteikšanas metodes var iedalīt trīs grupās – sēdošā piliena, šķidruma pacelšanās kapilārā un uz starpfāžu enerģijas noteikšanas ar tiešiem mērījumiem (Nowak et al., 2013). Kontaktlenķi var noteikt arī ar iemērķšanas metodi un Wilhelmy tehniku (Fuentes et al., 2011). Kontaktlenķa noteikšanas metodes kopā ar tādām instrumentālajām analīzes tehnikām kā apgrieztā gāzes hromotogrāfija, dinamiskā kontaktlenķa analīze, atomspēku mikroskopija un rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija uzlabo izpratni par ķīmiskiem un fizikāliem koksnes virsmas parametriem (Gardner, 1996).

Gadījumos, kad virsma ir raupja un/vai heterogēna vai arī izmērītais kontaktlenķis ir mazs, pastāv grūtības noteikt kontaktlenķi. Tādā gadījumā zinot uzliktā piliena tilpumu, sēdošā piliena diametru un tā šķidruma virsmas spraigumu, kontaktlenķa mērījumus iegūst pēc piliena aplūkošanas no augšas. Bikermans vairāk kā 60 gadus iepriekš noteica, ka ūdens pilienam ar noteiktu izmēru un zināmu tilpumu, var noteikt kontaktlenķi vienkārši mērot piliena diametru. Vēlāk Tadmor ieguva vēl precīzāku attiecību (1.2. un 1.3. vienādojumi) starp piliena kontaktlenķi un tā diametru, zinot tilpumu uz gludas, horizontālas parauga virsmas. Šī vienkāršotā pieeja tāpat kā Bikermana pieeja ir pielietojama tikai maziem pilieniem un/vai šķidrumiem ar ļoti lielu virsmas spraigumu, jo tikai šādos apstākļos gravitācijas ietekme ir niecīga. Gadījumā, ja $\theta < 90^\circ$, vienādojums ir (Mazzola et al., 2012):

$$d = \frac{2^3 \sqrt{V} \sin\theta}{\sqrt[3]{\frac{\pi}{3} [2 - 3\cos\theta + (\cos\theta)^3]}} \quad (1.2.)$$

kur θ - līdzsvara kontaktlenķis, °;
 V - sēdošā piliena tilpums, m³;
 d - sēdošā piliena diametrs, m.

Gadījumā, ja $\theta > 90^\circ$, vienādojums ir:

$$d = \frac{2^3 \sqrt{V}}{\sqrt[3]{\frac{\pi}{3} [2 + 3\cos(180 - \theta) - (\cos(180 - \theta))^3]}} \quad (1.3.)$$

Ja kontaktlenķis ir $\theta < 90^\circ$, nomērītais diametrs ir reāls un tiek saukts par bāzes diametru, bet ja $\theta > 90^\circ$, izmērītais diametrs no augšas ir šķietamais diametrs jeb piliena maksimālais diametrs. Šķietamais diametrs nav nomērīts kontaktā ar cietu vielu, tas ir lielāks par bāzes diametru (skatīt 1.4. attēlu). Metode ir pielietojama tikai tad, ja piliena forma ir simetriska un substrāta virsma

ir pilnīgi horizontāla (Mazzola et al., 2012) un tāpēc tā nav pielietojama anizotropajai koksnes virsmai.

1.4. att. Testa šķidruma šķietamais (A) un bāzes (B) diametrs (Mazzola et al., 2012)

Kontaktleņķa vērtības atšķiras arī no uzliktā piliena tilpuma. Piliena forma un tilpums mainās laikā, tādējādi ļoti noderīga ir kamera. Piliena ģeometriju spēcīgi ietekmē arī iekšējie spēki un mazākā apjomā virsmas spēki. Dang-Vu ierosināja kontaktleņķa vērtību noteikt nulles laika punktā tikko kā šķidrums sasniedz substrāta virsmu. Muster piedāvāja noteikt kontaktleņķi, kad šķidrums ir izplūdis pa substrāta virsmu pilnībā, tas ir, kad pilienam ir lielākais laukums/diametrs. Abas pieejas ir ar daudz neatrisinātiem jautājumiem un neraksturo līdzsvara kontaktleņķi (Nowak et al., 2013). Substrāta sagatavošana, mērīšanas metode, novērotās vērtības ir atkarīgas arī no vibrācijas sistēmā (Eustathopoulos et al., 2005).

Izplūšanas parametrs (S) ir starpība starp brīvās virsmas enerģiju nepārklātam un ar šķidrumu pārklātam virsmas laukumam (1.4. vienādojums) (Pogorzelski et al., 2012):

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (1.4.)$$

kur S - izplūšanas parametrs, N m^{-1} .

Ja S ir pozitīvs, tad cietas vielas-šķidruma robežfāze ir ar lielāku brīvo enerģiju nekā ar šķidrumu pārklātie apgabali, un šķidrums spontāni slapēs substrātu līdz kontaktleņķim nulle, ko sauc par izplūšanu. Kad S ir negatīvs, nulles kontaktleņķis neveidosies un šķidrums tikai daļēji slapēs virsmu. Balstoties uz Junga vienādojumu paredzams, ka katrai cietas vielas/šķidruma/gāzes sistēmai būs tikai viena slapēšanas kontaktleņķa vērtība (θ_{eq}). Taču praksē pastāv vismaz divi kontaktleņķi – pieaugošais un dilstošais, kuru var nomērīt uz tās pašas cietās vielas ar vienu testēšanas šķidrumu. Slapjas plēves klātbūtnes dēļ uz virsmas cietās vielas virsmas enerģija (γ_{sl}) mainās, un to var izteikt (1.5. un 1.6. vienādojumi) (Pogorzelski et al., 2012):

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \Pi \quad (1.5.)$$

$$\Pi = \gamma_{lv}(\cos\theta_r - \cos\theta_a) \quad (1.6.)$$

kur Π - plēves spiediens, N m^{-2} ;
 θ_r - dilstošais kontaktleņķis, $^\circ$;
 θ_a - pieaugošais kontaktleņķis, $^\circ$.

Tā kā šķidrums spontāni neplūst pār cietu vielu, plēves spiedienam jābūt pozitīvam (1.7.- 1.9. vienādojumi) (Pogorzelski et al., 2012).

$$\gamma_{sv} = \frac{\Pi(1 + \cos\theta_a)^2}{(1 + \cos\theta_r)^2 - (1 + \cos\theta_a)^2} \quad (1.7.)$$

$$W_a = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta_a) \quad (1.8.)$$

$$W_c = 2\gamma_{lv} \quad (1.9.)$$

kur W_c - kohēzijas darbs, J m⁻².

Virsmas aktīvās vielas adsorbcija uz cietas vielas virsmas paaugstina vai pazemina tās hidrofobitāti atkarībā no virsmas aktīvās vielas molekulārās orientācijas robežfāzē (Pogorzelski et al., 2012).

Tīru šķidrumu kontaktleņķa mērījumi ar zināmu virsmas spraigumu un tādējādi zināmiem virsmas spraiguma parametriem uz noteiktām cietu vielu virsmām ir izplatīta metode kā aprēķināt cietas vielas virsmas enerģiju (1.10. vienādojums) (Gindl et al., 2001).

$$\gamma_s = \left(\left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{T,P,n} \right) \quad (1.10.)$$

kur γ_s - cietas vielas virsmas brīvā enerģija, N m⁻¹;
 G - kopējās virsmas brīvā enerģija, J;
 A - virsmas laukums, m²;
 T - temperatūra, K;
 P - spiediens, Pa;
 n - vielas daudzums, moli.

Virsmas brīvā enerģija ir tai raksturīgs parametrs, kas ietekmē ar virsmu saistītos procesus, piemēram, adsorbciju, slapējamību un adhēziju (Gindl et al., 2001). Kontaktleņķa mērījumi ar dažādiem testēšanas šķidrumiem, kuriem zināmi virsmas spraigumi veido bāzi virsmas enerģijas aprēķināšanai (Baldan, 2012; Carré, 2007; Gindl et al., 2001). Tomēr atkarībā no izvēlēta modeļa, virsmas enerģija un tās parametri var atšķirties. Pamata problēma Junga vienādojumā ir tā, ka ir divi nezināmie – cietas vielas brīvā virsmas enerģija, un starpfāžu enerģija starp šķidrumu un cietu vielu. Lai aprēķinātu šos divus nezināmos, ir izstrādātas vairākas teorijas, kas balstās uz Junga vienādojumu (Baldan, 2012; Carré, 2007). Ja molekulu mijiedarbību starp virsmu un šķidrumu var novērtēt ar labi aprakstīto pieaugošo un dilstošo kontaktleņķi (kvazi-līdzsvara parametriem), tad ir iespējams novērtēt virsmas enerģijas komponentus, izmantojot Owens-Wendt, skābes-bāzes teoriju, kas balstās uz teorētisko Junga kontaktleņķi, pieņemot, ka līdzsvara stāvoklis tiek sasniegts (Fuentes et al., 2011).

Ir daudz dažādu metožu, kuras izmantotas koksnes virsmas brīvās enerģijas aprēķināšanai – Zismana, skābes-bāzes, stāvokļa vienādojuma, vidējā harmoniskā vienādojuma, vidējā ģeometriskā vienādojuma, Owens-Wendt un Schultz pieejas (Abed et al., 2012; Baldan, 2012; Pogorzelski et al., 2012; Awaja et al., 2009; Carré, 2007; Gindl et al., 2001).

1.4. Metodes virsmas enerģijas aprēķināšanai

Fowkes metode jeb nepolāra (dispersijas) mijiedarbība ieviesta 1962.gadā (Awaja et al., 2009). Ideja par virsmas brīvās enerģijas komponentu dalīšanu atsevišķos komponentos iekļauj pieņēmumu, ka lielums γ_{sl} nosaka dažādas robežfāžu mijiedarbības, kuras atkarīgas no šķidruma un cietas vielas īpašībām. Fowkes pieņēma, ka virsmas enerģija cietai vielai un šķidrumam ir summa no patstāvīgiem komponentiem ar specifisku mijiedarbību (1.11. vienādojums) (Żenkiewicz, 2007):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h + \gamma_s^i + \gamma_s^{ab} + \gamma_s^o \quad (1.11.)$$

kur γ_s - cietas vielas virsmas brīvā enerģija, N m⁻¹;
 γ_s^d - cietas vielas virsmas enerģijas dispersā komponente, N m⁻¹;
 γ_s^p - cietas vielas virsmas enerģijas polārā komponente, N m⁻¹;

γ_s^h - cietas vielas virsmas enerģijas ūdeņraža (ūdeņraža saišu) komponente, N m⁻¹;
 γ_s^i - cietas vielas virsmas enerģijas indukcijas komponente, N m⁻¹;
 γ_s^{ab} - cietas vielas virsmas enerģijas skābes-bāzes komponente, N m⁻¹;
 γ_s^o - pārējās paliekošās mijiedarbības, N m⁻¹.

Saskaņā ar Fowkes virsmas brīvās enerģijas dispersā komponente ir saistīta ar Londona spēku mijiedarbību, kas rodas no elektronu-dipolu fluktuācijas. Šīs mijiedarbības parasti rodas vielā no blakus atomu un molekulu piesaistīšanas. Londona spēki ir atkarīgi no savstarpēji piesaistošu elementu veida, bet nav atkarīgi no citu veidu mijiedarbībām. Fowkes skatīja pārsvarā tikai divu fāžu sistēmas, kas sastāv no vielām (cietu vielu vai šķidrumu), kurās notiek tikai dispersā mijiedarbība $(\gamma_l^p \gamma_s^p)^{0.5} = 0$. Tikai šādām sistēmām, Fowkes noteica virsmas enerģiju cietas vielas-šķidruma robežvirsmi (1.12. vienādojums) (Żenkiewicz, 2007):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} \quad (1.12.)$$

kur γ_l^d - šķidruma virsmas enerģijas dispersā komponente, N m⁻¹.

Šī ir Berthelot hipotēzes forma, kas iekļauj robežfāzes Londona mijiedarbību. Modificējot 1.12. vienādojumu, aizvietojo ar vidējo ģeometrisko robežfāžu mijiedarbību, iegūst sekojošu attiecību (1.13. vienādojums) (Żenkiewicz, 2007):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - (\gamma_s^d + \gamma_l^d) \quad (1.13.)$$

Robežvirsmas virsmas spraigumu rada fāžu starpmolekulāro spēku atšķirības. Londona dispersijas spēki pastāv visu veidu materiālos un vienmēr rada pievilkšanās spēkus. Fowkes parādīja, ka dispersijas mijiedarbība starp divām fāzēm 1 un 2 aprakstāma ar 1.14. vienādojumu (Carré, 2007):

$$I_{12}^D = 2\sqrt{\gamma_1^D \gamma_2^D} \quad (1.14.)$$

kur I_{12}^D - dispersā mijiedarbība starp divām fāzēm, N m⁻¹;
 γ_1^D - virsmas enerģijas dispersā komponente vienai fāzei, N m⁻¹.

Junga vienādojumu, kombinējot ar 1.12. vienādojumu, iegūst izteiksmi (1.15. vienādojums), kas dod iespēju aprēķināt virsmas enerģiju nepolārām cietām vielām, tas ir, cietām vielām, kurām pastāv sakarība $\gamma_s = \gamma_s^d$ (Weber, Stanjek, 2014; Awaja et al., 2009; Żenkiewicz, 2007; Tascioglu et al., 2004; Gardner, 1996):

$$\gamma_s = \gamma_s^d = \frac{\gamma_l^2 (1 + \cos\theta)^2}{4\gamma_l^d} \quad (1.15.)$$

Ja testēšanas šķidrums ir dispersija, tas ir, tāds, kuru var raksturot tikai ar dispersijas mijiedarbību un $\gamma_l = \gamma_l^d$, tad 1.15. vienādojums vienkāršojas uz 1.16. vienādojumu (Weber, Stanjek, 2014; Awaja et al., 2009; Żenkiewicz, 2007; Tascioglu et al., 2004; Gardner, 1996):

$$\gamma_s = \gamma_s^d = 0.25\gamma_l(1 + \cos\theta)^2 \quad (1.16.)$$

Izmantojot 1.15. vienādojumu, var noteikt testēšanas šķidruma disperso komponenti. Fowkes metodi var pielietot, lai noteiktu γ_s jebkurai cietai vielai, bet ne sarežģītām sistēmām (Weber, Stanjek, 2014; Awaja et al., 2009; Żenkiewicz, 2007; Tascioglu et al., 2004; Gardner, 1996).

Izmantojot Fowkes metodi, kā testēšanas šķidrumus ir ieteicams izmantot ūdeni un dijdometānu. Ūdens ir šķidrums ar dominējošo polāro komponenti un dijdometāns ar lielu dominējošo disperso komponenti. Fowkes metodi pārsvarā izmanto nepolāru polimēru un polimērus saturošu materiālu virsmas enerģijas noteikšanai (Żenkiewicz, 2007).

Owens-Wendt metode. Owens un Wendt ievērojami izmainīja Fowkes ideju, un pieņēma, ka summa no visiem komponentiem 1.11. vienādojuma labajā pusē, izņemot disperso komponenti var tikt asociēta ar polāro mijiedarbību. Un vienādojumu var pārrakstīt (1.17. vienādojums) (Żenkiewicz, 2007):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0,5} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{0,5} \quad (1.17.)$$

Polārās mijiedarbības definīcija atšķiras pēc nozīmes starp Fowkes un Owens, Wendt skaidrojumiem, tāpēc 1.11. un 1.17. vienādojumā polārās komponentes šķidrumam un cietai vielai atšķiras. Wu pieņēma Owens un Wendt pieeju sadalīt virsmas enerģiju divās daļās, bet robežfāzes mijiedarbībai lietojot harmonisko vidējo ģeometriskā vidējā vietā 1.17. vienādojumā, iegūst 1.18. vienādojumu (Żenkiewicz, 2007):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \left\{ \frac{\gamma_s^d \gamma_l^d}{(\gamma_s^d + \gamma_l^d)} + \frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{(\gamma_s^p + \gamma_l^p)} \right\} \quad (1.18.)$$

Tā no matemātiskā viedokļa ir identiska ar Fowkes metodi, atšķiras nedaudz tikai ar veidu kā aprēķina virsmas brīvo enerģiju (1.19. vienādojums) (M. Żenkiewicz, 2007):

$$(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0,5} + (\gamma_s^p \gamma_l^p)^{0,5} = 0.5\gamma_l(1 + \cos\theta) \quad (1.19.)$$

Metodē pieņem, ka virsmas brīvā enerģija ir divu komponentu: dispersās un polārās summa. Par testēšanas šķidrumiem izvēlas vienu ar dominējošu polāro komponenti un otru ar disperso komponenti (Mazzola et al., 2012; Żenkiewicz, 2007; Gardner, 1996). Šādiem nosacījumiem atbilst šķidrumu: ūdens (W), glicerīns (G), formamīds (F), dijdometāns (D) un α -bromonaftalīns (B) pāri. Piemēram, pāri WD, WB, GD, GB, FD vai FB (Żenkiewicz, 2007).

Zismana metode. Šo metodi izmanto, lai noteiktu tā saucamo kritisko enerģiju (γ_c), kas atšķiras no γ_s Junga vienādojumā. Saskaņā ar Zismana metodi γ_c cietai vielai ir vienāda ar vērtību γ_l šķidrumam, kad tas ir kontaktā ar cietu vielu un kuram kontaktleņķis ir nulle jeb references šķidrums pilnībā slapina virsmu. Kritisko enerģiju nosaka empīriskā veidā ar kontaktleņķa mērījumiem cietai vielai ar šķidrumiem no attiecīgas sērijas organiskiem savienojumiem. Ja references šķidrumiem eksperimentāli noteiktās kontaktleņķa vērtības atrodas uz taisnas līnijas, tiek iegūta pilna virsmas slapējamība, ekstrapolējot $\cos\theta = 1(\theta = 0)$. Mērījuma rezultātus var aprakstīt ar 1.20. vienādojumu (Koopal, 2012; Żenkiewicz, 2007; Gindl et al., 2001):

$$\cos\theta = 1 + b(\gamma_c - \gamma_l) \quad (1.20.)$$

kur γ_c - cietas vielas kritiskā enerģija, N m⁻¹;

b - tangenss leņķim starp x asi (γ_l vērtības testēšanas šķidrumiem) un taisni, kas ir mērījuma rezultātu tuvinājums jeb regresijas līnijas slīpums.

Jo mazāka kritiskā enerģija, jo grūtāk substrātu slapēt. Tomēr, lai salīdzinātu dažādas cietu vielu virsmu enerģijas, nepieciešams izmantot vienus un tos pašus testēšanas šķidrumus (Koopal, 2012). Apvienojot Junga un 1.20. vienādojumu iegūst 1.21. vienādojumu:

$$\gamma_s = \frac{(b\gamma_c + 1)^2}{4b} \quad (1.21.)$$

tādējādi nonākot, ka iespējams arī $\gamma_s = \gamma_c$. Zismana metode deva ievērojamu attīstību, lai saprastu slapējamības fenomenu un virsmas enerģijas noteikšanu polimēra materiāliem. Tomēr šobrīd to parasti neizmanto dēļ nepietiekamā teorētiskā pamatojuma un laukietilpīgās testēšanas procedūras dēļ (Żenkiewicz, 2007). Balstoties uz Zismana pieeju, ir izstrādāti divi tālāki virzieni:

- virsmas brīvās enerģijas komponentu pieeja, kuru savukārt iedala vidējā ģeometriskā/harmoniskā vienādojuma metodē un trīs šķidrumu kontaktleņķu metodē jeb skābes-bāzes metodē;
- stāvokļa vienādojuma pieeja, kuru sauc arī par viena šķidruma kontaktleņķa metodi (Gindl et al., 2001).

Vidējā ģeometriskā un harmoniskā pieeja vai divu šķidrumu metode. Vidējā ģeometriskā metode ir Fowkes metodes paplašinājums, kurā ņem vērā polāro (ūdeņraža saišu veidošanās) komponenti. Šo metodi mēdz saukt arī par OWRK metodi, jo metodes iniciatori ir Owens, Wendt, Rabel un Kaelble (Awaja et al., 2009). Wu ierosināja, ka starpmolekulāro enerģiju starp diviem materiāliem, kas rodas no dispersās un polārās komponentes summēšanas, var izteikt ar vidējā harmoniskā vienādojuma metodi. Tā kā virsmas brīvā enerģija (virsmas spraigums) ir proporcionāla starpmolekulu mijiedarbības enerģijai, virsmas brīvo enerģiju (γ) var novērtēt ar dispersās (γ^d) un polārās (γ^p) komponentes summu (Awaja et al., 2009; Gindl et al., 2001). Starpfāžu enerģiju (γ_{sl}) starp šķidrumu un cietu polimēru var aprēķināt ar vidējā harmoniskā vai ģeometriskā vidējā vienādojumu (attiecīgi 1.22. un 1.23. vienādojumi) palīdzību (Awaja et al., 2009; Gindl et al., 2001):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (1.22.)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right) \quad (1.23.)$$

Izmantojot šīs metodes, konstatēts, ka virsmas brīvās enerģijas vērtības trīs dažādiem cietiem polimēriem ir atkarīgas no noteikšanai izmantoto testēšanas šķidrumiem kontaktleņķiem. Lai iegūtu ticamas vērtības, jāizmanto polāru un nepolāru testēšanas šķidrumu pāri (Gindl et al., 2001).

Skābes-bāzes teorija vai trīs šķidrumu metode, arī donoru-akceptoru metode. Vissarežģītākā no visām metodēm, kuru attīstījuši tādi autori kā Fowkes, van Oss, Good, Chaudhury. Autori sadalīja γ_s divos komponentos: tālas darbības mijiedarbības (London, Keesom un Debye) sauktas par Lifšitca van der Valsa komponentu (γ^{LW}) un otrs tuvas darbības mijiedarbības (skābes-bāzes), sauktas par skābes-bāzes komponentu (γ^{AB}) (Żenkiewicz, 2007; Clint, Wicks, 2001). Virsmas brīvo enerģiju uzskata kā summu no Lifšitca-van der Valsa komponenta γ_i^{LW} (kas ir atbilstoša γ_i^d) un polārās vai Levisa skābes-bāzes komponenta γ_i^{AB} (kas ir atbilstoša γ_i^p). Skābes-bāzes komponentu tālāk var sadalīt (1.24. vienādojums) (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):

$$\gamma_i^{AB} = 2 \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (1.24.)$$

kur γ_i^{AB} - virsmas enerģijas skābes-bāzes komponents, N m^{-1} ;
 γ_i^+ - skābes-bāzes virsmas enerģijas elektronu-akceptora (Levisa skābe) komponents, N m^{-1} ;

γ_i^- - skābes-bāzes virsmas enerģijas elektronu-donoru (Levisa bāze) komponents, N m^{-1} .

Robēzvirsmas cietā viela/šķidrums enerģijas komponentes γ_{sv}^{LW} un γ_{sl}^{AB} aprēķina saskaņā ar 1.25. un 1.26. vienādojumiem:

$$\gamma_{sl}^{LW} = \left(\sqrt{\gamma_{lv}^{LW}} - \sqrt{\gamma_{sv}^{LW}} \right)^2 \quad (1.25.)$$

$$\gamma_{sl}^{AB} = 2 \left(\sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{sv}^-} + \sqrt{\gamma_{lv}^+ \gamma_{lv}^-} - \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} - \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+} \right) \quad (1.26.)$$

kur γ_i^{LW} - virsmas enerģijas Lifšitca-van der Valsa komponents, N m^{-1} ;

Apvienojot 1.25. un 1.26. vienādojumus, iegūst 1.27. vienādojumu:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{lv} = 2 \left(\sqrt{\gamma_{sv}^{LW} \gamma_{lv}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+} \right) \quad (1.27.)$$

Lai noteiktu virsmas brīvās enerģijas komponentus un cietas virsmas parametrus, ir jāizmanto vismaz trīs testēšanas šķidrums kontaktleņķu noteikšanai, no kuriem diviem jābūt polāriem, bet vienam nepolāram (Weber, Stanjek, 2014; Abed et al., 2012; Awaja et al., 2009; Gérardin et al., 2007; Żenkiewicz, 2007; Gindl et al., 2001; Gardner, 1996). Tas skaidrojams ar pieņemtajiem apstākļiem un ierobežojumiem, kas saistīti ar izvēlētajiem testēšanas šķidrumiem un veidu kā nosaka virsmas enerģijas komponentus. Atbilstoši apstākļi virsmas enerģijas noteikšanai tiek nodrošināti, ja tiek izvēlētas sekojošu šķidrumu kombinācijas: WGD, WFD, GFB (W-ūdens, G-glicerīns, F- formamīds, D-dijodometāns un B- α -bromonaftalīns). Lai arī pastāv debātes un domstarpības par šo metodi, tomēr tā dod iespēju labāk saprast pētīto materiālu, it īpaši robežvirsmas skābes-bāzes mijiedarbību (Żenkiewicz, 2007).

Stāvokļa vienādojuma jeb viena šķidruma metode jeb Neumanna metode. Metode balstās uz pieņēmumu, ka γ_{sl} ir parametrs, kura vērtība ir atkarīga no cietas vielas un šķidruma īpašībām. Stāvokļa vienādojums apraksta cietas vielas virsmas enerģijas un šķidruma virsmas spraiguma mijiedarbību (1.28. vienādojums):

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_s, \gamma_l) \quad (1.28.)$$

Vēlāk tika formulēta tā sauktā Berthelot hipotēze (1.29. vienādojums) (Weber, Stanjek, 2014; Żenkiewicz, 2007):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s \gamma_l)^{0,5} \quad (1.29.)$$

Tika novērots, ka vairāku testēšanas šķidrumu kontaktleņķis samazinās, samazinoties šķidruma virsmas spraigumam. Punktā, kurā šķidrums pilnīgi slapē cietu vielu ($\cos \theta = 1$), tiek interpretēts kā $\gamma_{sl} = 0$. Šajā gadījumā virsmas spraigums īpašiem testēšanas šķidrumiem tiek pieņemts, ka $\gamma_{lv} = \gamma_{sv}$ (Weber, Stanjek, 2014). Stāvokļa vienādojuma teorija daļēji balstās arī uz Londona starpmolekulāro mijiedarbības teoriju (Weber, Stanjek, 2014; Żenkiewicz, 2007). Neumanna metodē tiek pielietots tikai viens testēšanas šķidrums. Stāvokļa vienādojuma atvasinājums cietas vielas-šķidruma starpfāžu spraiguma aprēķināšanai aprakstīts ar 1.30. vienādojumu (Awaja et al., 2009; Żenkiewicz, 2007; Gindl et al., 2001):

$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_s - 2\sqrt{\gamma_l \gamma_s} e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2} \quad (1.30.)$$

kur β - empīriskā konstante ar vidējo vērtību $\beta = 0.0001057 \text{ (m}^2 \text{ mJ}^{-1})^2$.

Kombinācijā ar Junga vienādojumu, stāvokļa vienādojums dod iespēju novērtēt cietas vielas virsmas brīvo enerģiju pēc viena testēšanas šķidruma ar zināmu virsmas spraigumu kontaktleņķa mērījumiem. Stāvokļa vienādojuma izmantošanai koksnes virsmas ķīmijas pētniecībā būtisks trūkums ir, ka var aprēķināt tikai kopējo brīvo enerģiju bez polāro un disperso komponentu novērtēšanas (Gindl et al., 2001). Metode rada jautājumus, jo tā izmanto atkārtoto procedūru, kurā dažādu polimēru kontaktleņķa mērījumu rezultāti tiek uzskatīti par izejas datiem. Vairumam polimērsaturētiem materiāliem rodas būtiskas atšķirības virsmas enerģijas vērtībām, salīdzinot ar Neumanna un Owens-Wendt metodi, enerģijas apgabalā 20-50 mJ m⁻² (Żenkiewicz, 2007).

Ar piecām dažādām metodēm iegūtie rezultāti ir dažādi. Zismana metodes virsmas enerģijas rezultāti ir par 10-15 % zemāki nekā vidējās harmoniskās/ģeometriskās un stāvokļa vienādojuma gadījumā. Tas skaidrojams ar to, ka kritiskā virsmas enerģija nav virsmas brīvā enerģija, bet gan tikai cieši ar to saistīts empīrisks parametrs. Lai novērtētu virsmas ķīmiju, nepieciešams zināt vismaz vēl virsmas enerģijas polāro un disperso komponenti. Ar skābes-bāzes metodi iegūst virsmas enerģijas vērtības, kuras ir vistuvāk vidējām pēc piecām metodēm iegūtajām. Šo metodi rekomendē izmantot koksnes virsmas raksturošanai. Izmantojot vairāk kā divus virsmas enerģijas komponentus, uzlabojas izpratne par pārklājuma problēmām un robežfāžu adhēziju. Lielas kontaktleņķu izkliedes, izmantojot par testa šķidrumu etilēnglikolu, var izskaidrot ar ūdens absorbciju tajā no apkārtējās vides. Egles koksnei dispersā komponente parasti ir lielāka par skābes-bāzes komponenti. Koksne ir skāba tilpumā, bet ar bāzisku virsmu. Skābes-bāzes metodē iegūtie rezultāti liecina, ka standartnovirze samazinās, palielinoties izmantoto testēšanas šķidrumu skaitam. Skābes-bāzes pieeja sniedz visdetalizētāko informāciju par virsmas ķīmiju ar skābes un bāzes komponenti, virsmas enerģijas polāro un disperso komponenti, kas ir īpaši vērtīgi tādiem ķīmiski heterogēniem materiāliem kā koksnei (Gindl et al., 2001).

Uz kontaktleņķu histerēzi balstītā metode. Metode attīstīta tikai pēdējos gados. Tajā izmanto testēšanas šķidrumu pieaugošo kontaktleņķi θ_a un dilstošo kontaktleņķi θ_r , izmantojot tādu pašu testēšanas šķidrumu ar zināmu vērtību γ_l . Virsmas enerģiju aprēķina pēc 1.31. vienādojuma:

$$\gamma_s = \gamma_l (\cos\theta_r - \cos\theta_a) \left\{ \frac{(1 + \cos\theta_a)^2}{(1 + \cos\theta_r)^2 - (1 + \cos\theta_a)^2} \right\} \quad (1.31.)$$

Kontaktleņķis Junga vienādojumā ir pieaugošais kontaktleņķis, tādējādi var izteikt ar 1.32. vienādojumu:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta_a \quad (1.32.)$$

Robežvirsmas enerģija γ_{sl} , kas ņem vērā adsorbcijas noteikšanu mērījuma laikā ar θ_r noteikšanu, var izteikt ar 1.33. vienādojumu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_l \cos\theta_r \quad (1.33.)$$

Pastāv sekojošs pieņēmums (1.34. vienādojums):

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \pi \quad (1.34.)$$

kur π - līdzsvara izplūšanas spiediens testēšanas šķidruma plēves izplešanai, N m⁻².

Ar šo metodi iegūtās virsmas enerģijas aprēķinu rezultāti atkarīgi no izmantoto testēšanas šķidrumu veida (Żenkiewicz, 2007).

Kontaktlenķa mērījumus porainiem, granulētiem, pulverveida materiāliem un šķiedrām nav iespējams realizēt, izmantojot goniometru. Tas saistīts ar testēšanas šķidruma ātro iespiešanos materiāla porainajā struktūrā. Šķidruma iekļūšanas kapilāros ātrumu (v) vērtību var aprēķināt pēc 1.35. vienādojuma:

$$v = \frac{r\gamma_l \cos\theta}{2\eta x} \quad (1.35.)$$

kur v - šķidruma iekļūšanas ātrums, m s^{-1} ;
 r - kapilāra rādiuss, m ;
 γ_l - virsmas enerģija iespiešanās šķidrumam, N m^{-1} ;
 θ - kontaktlenķis starp šķidrumu un kapilāru, $^\circ$;
 η - šķidruma viskozitāte, Pa s ;
 x - iespiešanās dziļums, m .

Kapilārā iekļuvušā šķidruma masu (m) aprēķina pēc 1.36. vienādojuma:

$$m = \pi r^2 \rho x \quad (1.36.)$$

kur m - kapilārā iekļuvušā šķidruma masa, kg ;
 ρ - īpatnējā šķidruma masa, kg m^{-3} .

Iespiešanās ātrumu var aizstāt ar iespiešanās laiku $v = x/t$, tā iegūstot 1.37. vienādojumu:

$$t = \frac{2\eta m^2}{\pi^2 r^5 \rho^2 \gamma_l \cos\theta} \quad (1.37.)$$

tātad vienādojums apraksta šķidruma iekļūšanu vienā kapilārā (1.38. vienādojums):

$$\cos\theta = \left(\frac{m^2}{t}\right) \left(\frac{\eta}{\rho^2 \gamma_l}\right) \left(\frac{2}{\pi^2 r^5}\right) \quad (1.38.)$$

kur t - šķidruma iespiešanās laiks, s .

Pieņemot, ka pētāmajam materiālam kontaktā ar šķidrumu uz virsmas ir n poras ar vienādu vidējo rādiusu r , iegūst 1.39. vienādojumu:

$$\cos\theta = \left(\frac{m^2}{t}\right) \left(\frac{\eta}{\rho^2 \gamma_l}\right) \left(\frac{2}{\pi^2 r^5 n^2}\right) \quad (1.39.)$$

ko var izteikt, kā (1.40. vienādojums):

$$\cos\theta = \left(\frac{m^2}{t}\right) AB \quad (1.40.)$$

kur A - konstante, kas saistīta ar testēšanas šķidruma veidu;
 B - konstante, kas atkarīga no materiāla īpašībām.

Ja B nosaka eksperimentāli ar testēšanas šķidrumu, kuram kontaktlenķis ir nulle, sekojoši derīgs ir 1.41. vienādojums:

$$B = \frac{t}{m^2 A} \quad (1.41.)$$

Tālāk B var izmantot citiem mērījumiem, pieņemot, ka porainajiem materiāla paraugiem ir tāda paša izmēra un vienādas ģeometrijas virsmas struktūra (Żenkiewicz, 2007).

1.5. Slapējamība, tās noteikšana un ietekmējošās īpašības

Cietu vielu slapējamībai ar šķidrumiem ir liela praktiska nozīme tādiem industriālajiem procesiem kā katalīzei, flotācijai, pārklājumu veidošanai, salīmēšanai, printēšanai un lakošanai. Dažādu materiālu virsmas īpašību pētniecība, slapējamība, virsmas brīvās enerģijas pētījumi ir zinātnieku intensīvas pētniecības objekts vairāk kā 50 gadus. Šīs īpašības ir būtiski kritēriji adhēzijas īpašību novērtējumā (Żenkiewicz, 2007). Virsmas brīvā enerģija un tās komponenti starp mijiedarbojošām virsmām ir ļoti svarīga, jo tā ne tikai nosaka mijiedarbošanās stiprību, bet arī kontrolē procesus tādus kā slapējamību, izplatīšanos pa virsmu un adhēziju (Courard et al., 2010).

Koksnes slapējamības mērījumus pēc būtības ir grūti izdarīt, dēļ virsmas ķīmiskās neviendabības, virsmas raupjuma un higroskopiskās dabas. Tā kā koksnes porainajā virsmā šķidrums izplūst pa virsmu un ieplūst arī koksnes porās, kontaktleņķa vērtības mainās kā funkcija laikā (Kutnar et al., 2008). Tomēr koksnes slapējamību parasti novērtē ar kontaktleņķa metodi, kas ir vistiešākais slapējamības mērījums (Koopal, 2012; Unsal et al., 2011; Marshall et al., 2010). Pie kontaktleņķa vērtībām $> 90^\circ$ virsmas slapēšana nenotiek, bet pie $< 90^\circ$ virsmas slapēšana notiek. Ja kontaktleņķis vienāds ar 0° , tad notiek pilnīga izplūšana. Slapēšanas pakāpe saistīta ar adhēzijas pakāpi (Marshall et al., 2010).

Slapēšanu var izskaidrot šādi: cietas vielas un šķidruma virsmas enerģijas mijiedarbojas, kā rezultātā samazinās šķidrums/tvaiks un cieta viela/tvaiks robežvirsmas, un veidojas jauna (šķidrums/cieta viela) robežvirsmas. Jaunās robežfāzes enerģija ir sākotnējo robežvirsmu pāri palikusī enerģija. Robežfāzes, cietas vielas, šķidrumu enerģiju var raksturot ar polārajām un dispersajām mijiedarbībām Owens-Wendt vienādojumā. Kontaktleņķi viegli var noteikt uz gludām virsmām. Virsmas raupjums (no 1 līdz $1000 \mu\text{m}$) ietekmē kontaktleņķa mērījumu rezultātu. Tam ir lielāks mērogs nekā molekulu izmēri. Wenzels ieteica to ievērot ar raupjuma faktoru (1.42. vienādojums) (Courard et al., 2010):

$$r_f = \frac{\text{reālā (īpatnējā) virsma}}{\text{ģeometriskā virsma}} \quad (1.42.)$$

kur r_f - raupjuma faktors.

Raupjuma faktoru ievietojot Junga-Duprē vienādojumā, iegūst 1.43. vienādojumu:

$$\cos\theta_f = r_f \cos\theta_s \quad (1.43.)$$

kur θ_f - kontaktleņķis, kas mērīts uz raupjas virsmas, $^\circ$;
 θ_s - kontaktleņķis, kas mērīts uz gludas virsmas, $^\circ$.

Ja θ_s ir mazāks par 90° uz gludas virsmas, raupjuma palielinājums (tālāk r_f) rada θ_f samazinājumu: tas nozīmē palielinājumu šķietamajam virsmas spraigumam cietajai fāzei, kas uzlabo slapējamību. Taču, ja gludai virsmai θ_s ir lielāks par 90° , raupjākai virsmai radīs palielinājumu θ_f . Virsmas dobumi un poras var radīt gan pozitīvu, gan negatīvu slapējamības efektu. Ļoti lieli dobumi kombinācijā ar lielas viskozitātes šķidrumiem var veicināt gaisa

burbuļu ieslēgšanu robežvirsmā. Šis ir viens no tehnoloģiskajiem defektiem līmsavienojumos, kas samazina adhēziju. Gaisa burbuļu iekļaušanu apraksta 1.44. vienādojums (Courard et al., 2010):

$$\cos\theta_{ab} = A_a\cos\theta_a + A_b\cos\theta_b \quad (1.44.)$$

kur a un b - divu cietu vielu fāzes;

A_a un A_b - cietu vielu fāžu aizņemtās virsmas, m^2 .

Ja fāze b pārstāv poras vai dobumus, kas pildīti ar gaisu, tad kontaktleņķis augs līdz 180° (jo nav slapējamības) un 1.44. vienādojums pārvēršas 1.45. vienādojumā (Courard et al., 2010):

$$\cos\theta_{ab} = A_a\cos\theta_a - A_b\cos\theta_b \quad (1.45.)$$

θ_{ab} samazinās tikai gadījumā, ja šķidrums ir spējīgs izspiest gaisu un iespieties dobumos. No otras puses šķidrums ar mazu viskozitāti ir spējīgs iespieties virsmas dobumos un aizpildīt poras, kas radīs efektīvās virsmas palielinājumu un potenciāli labāku adhēziju. Virsmas enerģētiskā nehomogenitāte (atšķirīga polaritāte dažādām virsmas molekulām vai atomiem) var veicināt kontaktleņķa histerēzi virsmām ar daļēji mikroskopisku raupjumu (Courard et al., 2010).

Koksnes virsmas modifikācija būtiski ietekmē tās slapējamību. Slapējamība slīpētām virsmām ir labāka par frēzētām virsmām. Uz slīpētām virsmām bieži ir šūnu sienu fibrilas, skrāpējumi un grūži, kas rada pat vairāk brīvo hidroksilgrupu uz virsmas salīdzinājumā ar frēzētām virsmām (Gavrilović-Grmuša et al., 2013; Unsal et al., 2011; Gérardin et al., 2007). Virsmas slīpēšana veicina kopējās virsmas enerģijas palielināšanos, bet apstrāde ar plazmu egles paraugiem vēl vairāk palielina kopējo virsmas enerģiju. Dispersā daļa būtiski samazinās pēc slīpēšanas vai apstrādes ar plazmu, vai abu metožu kombinācijas egles virsmām. Savukārt Oregonas priedei samazinājums pēc slīpēšanas nav tik būtisks. Polārā daļa pēc slīpēšanas vai apstrādes ar plazmu būtiski pieaug. Atšķirības rodas dēļ atšķirīgā ekstraktvielu sastāva un daudzuma uz virsmas. Migrējošo hidrofobo ekstraktvielu noņemšanu var izdarīt ar virsmu slīpēšanu vai apstrādi ar mikrotomu, kas palielina O/C attiecību (polāro grupu C-O un C=O palielinājums un nepolāro grupu C-C un C-H samazinājums). Egles paraugiem apstrāde ar plazmu palielina polāro daļu par 30 % salīdzinājumā ar slīpēšanu. Savukārt Oregonas priedei ir 160 % liels pieaugums. Neskatoties uz virsmas enerģijas dispersās daļas zemākajām vērtībām, gan slīpēšana, gan apstrāde ar plazmu palielina kopējo adhēzijas darbu ar ievērojami palielinātu polāro daļu (Wolkenhauer et al., 2009). Savukārt termiskās modifikācijas process samazina koksnes slapējamības īpašības. Kontaktleņķa vērtības ir lielākas termiski apstrādātai koksnei salīdzinājumā ar neapstrādātu. Tāda koksne uzrāda zemāku ūdens piesaisti un samazinātu adhēziju ar vairumu līmēm un pārklājumiem. To skaidro ar skābekļa/oglekļa attiecības izmaiņām un/vai koksnes sablīvēšanos termiskās saspiešanas procesā (Unsal et al., 2011; Gérardin et al., 2007). Termiskās apstrāde kopējo priedes virsmas enerģiju samazina no 54.8 līdz 52.2 $mJ\ m^{-2}$, samazinot Lifšitca van der Valsa komponentu par 56 %, skābes-bāzes komponentu par 82 %, elektrona-akceptora komponentu par 27 % un donora-akceptora komponentu par 96 %. Izmaiņas var izskaidrot ar ķīmiskām izmaiņām, kas notiek apstrādes dēļ, tas ir, amorfo hemiceluložu degradācija, kas rada materiāla paaugstinātu kristāliskumu un augstāku lignīna saturu (Gérardin et al., 2007). Virsmas enerģija pieaug, ja virsmu modificē, piemēram, apstrādā ar augstākas enerģijas vielām vai metālu sāļu šķīdumu (Tascioglu et al., 2004).

1.6. Adhēzijas mehānismi

Adhēzijas mehānisms ir ļoti sarežģīts fenomens un to līdz šim to nav izdevies izskaidrot ar vienu vienīgu teoriju (Custódio et al., 2009; Chandler et al., 2005). Adhēzijas pētījumi iekļauj dažādas jomas – makromolekulāro zinātni, virsmas un robežvirsmas fizikālo ķīmiju, materiālzinātnes, reoloģiju, sagrūšanas mehānismu un mikromehānismu (Baldan, 2012; Awaja et al., 2009; Custódio et al., 2009). Dažādi autori adhēzijas mehānismu skaidro atšķirīgi. Līdz šim piedāvātie modeļi ir mehāniskā iekļīšanās, elektronu vai elektrostatiskā teorija, vājā robežslāņa jeb robežvirsmu teorija, adsorbcijas (termodinamiskā) teorija, difūzijas teorija un ķīmisko saišu teorija, kurā izdala kovalento saišu un sekundāro mijiedarbību (van der Valsa spēki, ūdeņraža saites) (Baldan, 2012; Mader et al., 2011; Awaja et al., 2009; Custódio et al., 2009; Chandler et al., 2005; Desai et al., 2003). Katra no teorijām ir vairāk vai mazāk pielietojams atkarībā no izmantotā substrāta, līmes un apstākļiem, kādos līmsavienojums tiek veidots. Daži no mehānismiem var pastāvēt vienlaicīgi (Baldan, 2012; Custódio et al., 2009).

Adhēzijas mehānisma pētījumi sākās 1920os, kad MacBain un Hopkins ieviesa **mehāniskās iekļīšanās modeli** (Baldan, 2012). Saskaņā ar to galvenais cēlonis līmsavienojuma veidošanā ir līmes mehāniskā iekļīšanās substrāta virsmas nevienādībūmos, piemēram, koksnes porās vai citos virspusējā raupjuma vietās. Substrāta virsmas porainība un raupjums kopumā ir atbilstoši tikai, ja līme pietiekami slapē virsmu (Baldan, 2012; Mader et al., 2011; Awaja et al., 2009). Tādējādi mehāniskā adhēzija ir saistīta ar virsmas raupjuma pakāpi. No vienas puses ir ticams, ka mehāniskā iekļīšanās nodrošina augstāku adhēzijas stiprību. No otras puses virsmas raupjums palielina virsmas laukumu molekulu mijiedarbībai (Baldan, 2012; Awaja et al., 2009). Secināts, ka gludu virsmu abrazīva apstrāde palielina līmsavienojuma adhēzīvo stiprību. Tomēr substrāta virsmas sagraušana var radīt makroradikāļus un tādējādi veicināt jaunu ķīmisko saišu veidošanos. Adhēzijas fenomenu diemžēl var izskaidrot tikai kombinācijā ar citiem spēkiem, piemēram, ar van der Valsa spēku klātbūtni, ķīmiskajām saitēm, šķērssaišu skaita palielināšanos, kā arī ar sazarotām ķēdēm robežvirsmā (Awaja et al., 2009). Līmsavienojuma sagrūšanas brīdī veidojas izlocīts sagrūšanas ceļš, kur līme iespiedusies substrāta virsmas plaisās un porās. Lai gan stiepes stiprība var būt atkarīga no poru leņķa uz substrāta virsmas attiecībā pret pielikto spēku, bīdes stiprība būtiski palielinās palielinoties virsmas raupjumam. Tomēr mehāniskā iekļīšanās nav mehānisms, kas pastāv molekulārā līmenī. Tomēr tā kā laba adhēzija novērojama arī pilnīgi gludām virsmām, mehāniskā iekļīšanās nav vienīgais adhēzijas veidošanās modelis (Baldan, 2012). Liela substrāta virsma veicina termodinamisko adhēziju, arī spriegumu sadalījums mainās salīdzinājumā ar gludu virsmu, tādējādi ir saistība arī ar reoloģijas teoriju. Enerģijas izkliede zem sprieguma pieaug, pieaugot virsmas izliekumu izmēriem, tādējādi nanolīmenī tā daļēji pārklāsies ar iekšējās difūzijas teoriju (Mader et al., 2011).

Visplašāko pielietojumu guvusi **adsorbcijas jeb termodinamiskā teorija (slapēšanas un skābes-bāzes teorija)**. Teorija balstās uz to, ka materiāls salips dēļ starpatomu un starpmolekulārās mijiedarbības, kas veidojas starp atomiem un molekulām līmē un substrātā, kuri atrodas tuvā kontaktā (Baldan, 2012; Custódio et al., 2009). Termodinamiskās teorijas priekšrocība ir tā, ka tā neprasa molekulāru mijiedarbību labai adhēzijai, bet tikai to līdzsvaru robežvirsmā. Neitrālā vidē, piemēram, gaisā, polimēru sistēmas cenšas minimizēt virsmas brīvo enerģiju, orientējot virsmu nopolāros polimēra apgabalos. Ja polimēra virsma nonāk kontaktā ar polāru vielu, piemēram, ūdens, labai adhēzijai nepieciešams, lai starpfāžu spriegums būtu minimāls. Cietas vielas virsmas spraigums ir funkcija no šķidruma virsmas spraiguma (Awaja et al., 2009). Tuvais kontakts nepieciešams, lai izveidotos iekļīšanās, iekšējā difūzija un ķīmiskās saites. Šo spēku lielumu var attiecināt uz pamata termodinamiskajiem lielumiem – virsmas brīvām enerģijām līmei un substrātiem (Custódio et al., 2009). Spēki starp substrātu un līmi ietver sekundārās saites – van der Valsa mijiedarbību un ūdeņraža saites, kā arī primārās saites – kovalentās, jonu, metāliskās saites, donora-akceptora (skābes-bāzes) mijiedarbību, kam stiprība ir starp abām sekundārajām saitēm (Baldan, 2012). Daudzi autori uzskata, ka veidojas

kovalentās saites starp koksni un līmi, bet tam ir vāji pierādījumi. Koksne ir poraina un tā ir ar izteiktu virsmas raupjumu, līdz ar to mehāniskā iekļīšanās un valences spēki (van der Valsa, Londona spēki un ūdeņraža saites) ir vairāk pieņemami mehānismi, ar kuriem veidojas saistīšanās starp līmi un koksni (Custódio et al., 2009). Teorija ietver dažus modeļus, kurus uzskata arī par atsevišķiem – slapēšanas, reoloģiskajiem un ķīmiskās adhēzijas modeļiem. Labai adhēzijai nepieciešama pietiekama virsmas slapējamība ar līmi, tādējādi nodrošinot ciešu kontaktu starp divām virsmām (Baldan, 2012). Reoloģijas teorija ir saistīta ar termodinamisko teoriju. Adhēzijas darbs $W = W_A + f(W_A, \nu)$, kur ν ir jebkāds mehānisms, kas spēj absorbēt vai atbrīvot enerģiju un parasti ir saistīts ar reoloģiju. W_A ir termodinamisks komponents jeb termodinamiskais adhēzijas darbs. Vienādojuma reoloģiskie komponenti ir arī enerģijas komponents, kas var samazināt darbu, kas nepieciešams, lai sagrautu savienojumu, piemēram, iekšējie spriegumi. Mehānisms, kas absorbē vai atbrīvo enerģiju var būt ne tikai līmē, bet jebkurā sistēmas daļā (Mader et al., 2011).

Difūzijas teorija ieviesa Voyutski, kurš izskaidroja adhēziju kā divu polimēru materiālu makromolekulu savstarpējās difūzijas robežfāzē rezultātu (Baldan, 2012). Saskaņā ar šo teoriju substrātam un līmei jābūt polimēriem, kuri savstarpēji ir savienojami vai samaisāmi. Uzsildot polimērus virs to stiklošanās temperatūras, pieaug polimēru ķēžu mobilitāte, ļaujot veidoties stiprām adhēzijas saitēm. Savukārt šķīdinātāju klātbūtnē polimēru gēlos var samazināt adhēzijas stiprību (Awaja et al., 2009). Difūzijas teorija izskaidro arī divu identisku polimēru paraugu un kontaktlīmju pašadhēziju (Baldan, 2012; Mader et al., 2011). Adhēzija pie noteikta spiediena ir funkcija no temperatūras un kontakta laika saskaņā ar Fika likumu (Baldan, 2012). Pieņemts, ka notiek polimēru ķēžu savstarpējā difūzija, kas noved pie robežvirsmas izzušanas (Mader et al., 2011). Savstarpējā difūzija ir optimāla, ja abiem polimēriem ir vienādi šķīdības parametri. Makromolekulu ķēžu garums, koncentrācija un temperatūra ietekmē makromolekulu kustību, tādējādi arī tie ietekmē savstarpējo difūziju un adhēzijas stiprību (Mader et al., 2011; Baldan, 2012). Teorija nav piemērojama gadījumos, ja substrāta polimēri ir kristāliskā stāvoklī vai ar augstu šķērssaistīšanās pakāpi, vai kontakts starp divām polimēru fāzēm notiek zem stiklošanās temperatūras, vai līme un substrāts nav šķīstoši (Baldan, 2012). Tā kā šķīdības parametri ir saistīti ar virsmas spraigumu, difūzijas teorija ir saistīta ar termodinamisko teoriju. Tomēr tikai daļēja iekšējā difūzija robežslānī ($\sim 10 \text{ \AA}$) var uzlabot adhēziju (Mader et al., 2011).

Elektrostatiskā pievilkšanās teorija ir piemērojama tikai nesavienojamiem materiāliem, tas ir, polimēriem un metāliskām virsmām (Baldan, 2012). Teorija balstās uz pieņēmumu, ka mijiedarbības rezultātā starp substrātu un līmi robežvirsmā veidojas elektrostatiski uzlādētais dubultslānis (Baldan, 2012; Awaja et al., 2009). Pievilkšanās spēki parādās starp divām virsmām, kad viena virsma uzlādējas pozitīvi, bet otra negatīvi tāpat, kā skābes-bāzes mijiedarbībā un jonu saitēs. Kā pierādījums šai teorijai ir elektrostatiskā lādiņa izlādes novērojumi atslāņošanās testa laikā (Baldan, 2012).

Vāja robežslāņa teorija balstās uz to, ka vienmēr pastāv laba adhēzija starp divām virsmām. Kad laba adhēzija starp virsmām nav, tad ir iesaistīts vājais robežslānis (netīrumi, putekļi, ūdens, gaiss u.c.) (Baldan, 2012; Mader et al., 2011; Awaja et al., 2009). Koksnes virsmas vājais robežslānis ietver gan ķīmisko, gan mehānisko vājo robežslāni. Ķīmiskais vājais robežslānis rodas zem molekulāriem piemaisījumiem migrējot uz virsmu, piemēram, ekstraktvielas vai līmes monomēriem. Vājais robežslānis sastāv no koksnes virsmas bojātajām šūnām, kas radušās mehāniskās apstrādes, piemēram, zāģēšanas, rezultātā (Rehn et al., 2003; Mader et al., 2011). Teorētiski teoriju apraksta ar varbūtīgu plīsuma līniju, kas rodas sprieguma ietekmē, secinot, ka tīras kontaktvirsmas plīsumam vienmēr jābūt kohezīvam (Mader et al., 2011). Ja līmsavienojums sagrūst, pirms meklēt citus skaidrojumus, vajag ņemt vērā virsmas piesārņojumu vai spriegumu koncentrāciju. Lai līme veidotu labu līmsavienojumu, vājais robežslānis ir jālikvidē – jāveic virsmas pirmapstrāde (Baldan, 2012; Mader et al., 2011; Awaja et al., 2009). Dielektriskās izlādes process spēj ķīmiski un mehāniski noņemt vājos robežslāņus. Virsmas fizikālās un ķīmiskās virsmas īpašības mainās tā, lai nodrošinātu labāku koksnes

līmsavienojuma stiprību (Rehn et al., 2003). Dažos gadījumos monoslāņa vājš robežslānis var darboties kā adhēzijas veicinātājs (Mader et al., 2011).

Ķīmisko vai molekulāro saišu teorija ir visvecākā un vispazīstamākā. Ķīmiskās saites ir atslēga vielas fizikālajai un ķīmiskajai dabai. Molekulārā saistīšanās ir visplašāk pieņemtais mehānisms, kas izskaidro adhēziju starp divām virsmām ciešā kontaktā. Tas rada starpmolekulārus spēkus starp substrātu un līmi: dipola-dipola mijiedarbību, van der Valsa spēkus un ķīmisko mijiedarbību (jonu, metālu un kovalentās saites). Izveidojušās dažādās ķīmiskās saites līmes-substrāta robežvirsmā būtiski uzlabo adhēzijas pakāpi starp diviem vienādiem vai atšķirīgiem substrātiem (Baldan, 2012; Awaja et al., 2009). Kovalentās saites ir spēcīgākais starpfāžu mijiedarbības veids, bet salīdzinājumā ar citiem (ūdeņraža saitēm) nevar izkļiedēt spriegumus un nevar atjaunoties, ja tiek sagrautas (Mader et al., 2011). Ķīmisko vai molekulāro saišu mehānisms pieprasa ciešu kontaktu starp substrātiem. Taču jāņem vērā arī defekti, plaisas un gaisa burbuļi (Baldan, 2012; Awaja et al., 2009). Sevišķi svarīgs adhēzijas mehānisms ir ķīmiskā mijiedarbība starp funkcionālajām grupām robežvirsmā. Tomēr secināts, ka pārmērīga ķīmiskā saistīšanās var būt arī ar negatīvu efektu. Adhēzijas stiprība ir atkarīga no līmes šuves biezuma, robežvirsmas stiprība palielinās ar līmes slāņa samazināšanos, jo spriegumus ir iespējams vieglāk izkļiedēt robežvirsmā (Awaja et al., 2009). Atomu vai molekulārais transports, ko nodrošina difūzijas procesi, ir iesaistīts ķīmisko saišu veidošanā. Ar ķīmisko modifikāciju var būtiski mainīt virsmas īpašības un tās saistīšanās mehānismu ar līmi (Baldan, 2012).

Entropijas fenomens. Adhēzijas veidošanā jāņem vērā arī entropijas fenomens. Atgrūšanās no necaurlaidīgām virsmām ir vispārēja polimēru īpašība, kas potenciāli ir neizdevīga spēcīgu adhēzijas saišu veidošanai. Atgrūšanas efektu var nomākt, ja polimēru polāro grupu adsorbcijas enerģija ir pietiekami liela, lai kompensētu atgrūšanas brīvo enerģiju. Iemesls, kāpēc adsorbcija palielina stiprību vairāk kā desmitkārtīgi ir tas, ka tiek pārvarēts atgrūšanas efekts un veidojas tuvāks kontakts polimēru molekulām ar substrāta virsmu. Konkurencē starp adsorbciju un atgrūšanu vienmēr priekšroka būs polāro grupu adsorbcijai robežvirsmā, piemēram, ūdens vai monomēru. Šīm mazajām molekulām piemīt ar polimēra segmentu salīdzināma adsorbcijas enerģija, bet tās netraucē atgrūšanas enerģiju. Aizvietojo polimēra polārās grupas robežvirsmā ar ūdeni, var likvidēt polimēru segmentu adsorbciju un aktivizēt atgrūšanas efektu. Polimēru adhēzijai šī atgrūšana ir katastrofāla. Tā izraisa delamināciju pa robežvirsmu starp diviem materiāliem. Lai izvairītos no delaminācijas, polāro grupu adsorbcijas enerģijai uz substrāta virsmas vienmēr jābūt lielākai par ūdens virsmas spraigumu. Tomēr atgrūšanas enerģija ir paslēpta katrā polimēru adhēzijas saitē polimēru molekulu robežvirsmā. Tas ir iemesls robežvirsmas sagrāvei ar mazu polāro molekulu klātbūtni kā monomēri, ūdens vai citas piedevas. Ūdens molekulu nevis polimēru segmentu adsorbcija atbrīvo atgrūšanas entropiskos spēkus un izraisa polimēra delamināciju no virsmas (Mader et al., 2011).

Adhēzija starp līmi un substrātu notiek dēļ tā, ka visos materiālos ir pievilksnās starp to atomiem un molekulām, un tiešs mērs šiem starpatomu un starpmolekulu spēkiem ir virsmas spraigums (Baldan, 2012). Termodinamiskā adhēzija izskaidro adhēzijas fenomenu ar virsmas spraiguma terminiem (vai mijiedarbību) starp līmi un substrātu. Divu fāžu mijiedarbību var izskaidrot ar adhēzijas darbu, ko apraksta Junga-Duprē vienādojums. Šis vienādojums ir noderīgs, lai pierādītu korelāciju, bet tā izmantošana praksē nav tik vienkārša kā izskatās teorijā. Galvenais iemesls ir līmsavienojuma enerģijas spēcīga izkļiede sistēmā, kas nepieciešama sagraušānai. Šī enerģija ir līdz pat 5 kārtām lielāka kā termodinamiskais adhēzijas darbs (Mader et al., 2011).

1.7. Adhēzijas kvalitātes novērtējums un tās noteikšanas metodes

Līmējuma stiprība ar koksnes virsmu ir vairāku parametru funkcija, kas ietver koksnes virsmas kvalitāti (suga, blīvums, ekstraktvielu un citu ķīmisku savienojumu klātbūtne, šķiedru orientācija, porainību, ķīmisko struktūru), mijiedarbību starp līmi un pamatni, atmosfēras iedarbību (temperatūra, relatīvais mitrums), procesa parametrus (spiediens, presēšanas laiks) (Hiziroglu et al., 2014; Nordqvist et al., 2013; Toker et al., 2012; Ozdemir, et al., 2009; Ozdemir, Hiziroglu, 2007). Savukārt līmes izturība un pielietojamība atkarīga no plaša mainīgo klāsta, piemēram, līmes veida, tās viskoelastīgajām īpašībām, līmes šuves biezuma, apkārtējās vides apstākļiem (temperatūras, mitruma substrātā), substrāta virsmas vienmērīguma, pH vērtības, virsmas enerģijas, ekstraktvielu klātbūtnes un piemaisījumu daudzuma, līmes patēriņa un līmsavienojuma konstruktīvā dizaina (Tankut, 2007; Desai et al., 2003; Somani et al., 2003).

Lai iegūtu spēcīgu mijiedarbību starp līmi un koksni, svarīga ir pietiekama līmes iespiešanās koksnē. Jābūt līdzsvaram starp līmes daudzumu līmes šuvē un koksnē, jo pārāk liela iespiešanās var radīt pārāk plānu un vāju līmes šuvi (Nordqvist et al., 2013). Koksnes virsmas raupjums spēlē lielu lomu līmes iespiešanās koksnē. Sugas ar lielāku virsmas raupjumu uzrāda augstākas līmsavienojuma stiprības vērtības, salīdzinājumā ar gludām virsmām (Hiziroglu et al., 2014).

Lai izveidotu labu adhezīvo/kohezīvo savienojumu, nepieciešams sekojošais:

- tīras virsmas. Ja substrāta virsmas ir tīras, tad virsma ir ar lielālu enerģiju. Ūdens molekulu monoslānis un organiskie gruži vienmēr ir sastopami uz substrāta virsmas, un tie traucē virsmas slapējamību un līmes izplūšanu. Hidrofili monomēri var ieplūst virsmas plaisās, tie var arī izspiest ūdens slāni uz sagatavotās virsmas;
- virsmas raupjums. Virsmas mikroraupjums veicina virsmas slapējamību, kas ir saistīta ar raupjumu, ņemot vērā Wenzela vienādojumu;
- mazs kontaktleņķis un laba virsmas slapējamība. Lai notiktu adhēzija, līmei jāslapē substrāts. Visizplatītākā metode, lai novērtētu slapējamību, ir kontaktleņķa mērījumi;
- maza līmes viskozitāte un līmes izplūšana pa substrāta virsmu. Līmei jābūt ar pietiekami mazu viskozitāti, lai izplūstu pa substrāta virsmu uzklāšanas laikā, kā arī lai aizpildītu virsmas negludumus vai iespiestos substrātā. Tieksmi ieplūst koksnes porās var izmērīt ar iespiešanās koeficientu, izmantojot Washburna vienādojumu;
- izturība pret fāžu atdalīšanos;
- nepieciešams pietiekams laiks un apstākļi līmes sacietēšanai (Marshall et al., 2010).

Ar kohēziju saprot vienādu materiāla atomu vai molekulu turēšanos kopā, kamēr adhēzija ietver atšķirīgu atomu un molekulu turēšanos kopā (Baldan, 2012; Marshall et al., 2010; Awaja et al., 2009). Līmes un koksnes mijiedarbību makrolīmenī ir grūti vai pat neiespējami izpētīt, tādējādi tiek izmantotas dažādas mikrostruktūras pētniecības metodes. Atraušanas spēka mērījumus izmanto, lai mērītu un salīdzinātu līdzību starp atšķirīgiem materiāliem, kā arī lai noteiktu robežfāžu adhēziju. Adhēzijas novērtēšanai ir labi kombinēt dažādas robežfāžu un materiālu pētījumu tehnikas (Nordqvist et al., 2013). Lai saprastu adhēzijas mehānismus, ir nepieciešama informācija par substrātu fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām pēc līmes delaminācijas vai citu mehānisko testu rezultātiem. Ir vairākas virsmu raksturošanai izmantojamas metodes: sekundāro jonu masas spektrometrija (ToF-SIMS), rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija (XPS), atomspēku mikroskopija (AFM), skenējošā elektronu mikroskopija (SEM), vājināta pilnīgās atstarošanās infrasarkanā spektroskopija (ATR-IR) un citas mikroskopijas tehnikas. Kā arī metodes, kas jutīgas pret virsmas enerģiju, kā optiskā kontaktleņķa analīzes (Awaja et al., 2009). AFM ir daudzsološa metode materiālu virsmas īpašību pētījumiem nanolīmenī (Broglu et al., 2006). AFM ir piemērota un uzticama metode, lai pētītu adhēzijas fenomenu. AFM metode apvieno ļoti labu izšķirtspēju un tiešus mērījumus robežfāzei starp AFM zondi un paraugu. Lai apstiprinātu ar AFM metodi iegūtos rezultātus, izmanto kontaktleņķa mērījumus, no kuriem aprēķina termodinamisko adhēzijas darbu.

Adhēzijas darba vērtības skaitliski sakrīt gan iegūtajām no AFM, gan no kontaktlēkņu mērījumiem (Gourianova et al., 2005).

Daudzi pētnieki ir vērtējuši tādas virsmas īpašības kā raupjums, polaritāte, ķīmiskais sastāvs un virsmas brīvā enerģija, lai aprakstītu un izskaidrotu adhēzijas fenomenu robežvirsmā, izmantojot augstāk minētās tehnikas. Tiešie adhēzijas mērījumi, kā atslāņošanas tests, atraušanas tests, bīdes un stiepes testi, skrāpējuma testi ir destruktīvas metodes, kurās mēra spēku, kas nepieciešams, lai sagrautu, atplēstu vai atslāņotu virsmas. Kaut arī daudzi tiešie adhēzijas stiprības mērījumi nodrošina kvalitatīvus datus, tādi testi kā atraušanas un atslāņošanas testi nodrošina kvantitatīvus mērījumus. Tomēr daudziem testiem nepieciešams nodrošināt pastāvīgus un savietojamus rezultātus. Tiešās testēšanas metodes nenodrošina fizikālu interpretāciju starp dažādiem adhēzijas mērījumiem. Tiešo adhēzijas mērījumu kombinācija ar virsmas raksturojošajiem mērījumiem, izmantojot XPS, ToF-SIMS un kontaktlēkņa mērījumus, ir optimālākais veids kā pētīt adhēzijas fenomenu (Awaja et al., 2009). Adhēzijas stiprību var noteikt ar vairākām metodēm, piemēram, aksiālu atraušanas testu, bīdes testu ar vērpes sistēmu, bloka bīdes testu un pus-quantitatīvu griešanas vai duršanas ierobežošanas testu. Atraušanas un bīdes testus pielieto, lai noteiktu dažādu veidu līmsavienojumu adhēzijas stiprību (Ozdemir, Hiziroglu, 2007). Aksiālais atraušanas tests ir vispielietotākā metode, ko izmanto pārklājumu adhēzijas stiprības novērtēšanai. Galvenā metodes priekšrocība ir praktiskums un vienkāršais pielietojums dažādām virsmām (Ozdemir, et al., 2009). Mehāniskās īpašības nosaka ar dažādu standartu palīdzību, nosakot robežstiprību liecē (MOR) un elastības moduli (MOE). Testēšanā izmanto arī nedestruktīvās metodes, piemēram, ar ultraskaņu (Pop et al., 2013).

Nepietiekama adhēzija noved pie komponentu atslāņošanās, kas sākas no plaisām un rezultātā līmsavienojums var sagrūt (Williamson et al., 2014; Renner et al., 2010). Adhēzija ietver molekulāro mijiedarbību robežfāzē starp materiāliem (Baldan, 2012; Marshall et al., 2010; Awaja et al., 2009). Bieži vien savienojums ir daudz sarežģītāks un ietver divas vai vairākas robežfāzes. Jebkura robežfāze var ietvert adhēziju un/vai kohēziju. Kohēzija ietver primāro saistīšanos un var ietvert arī spēcīgu sekundāro saistīšanos (ūdeņraža saites). Adhēziju vai kohēziju var iedalīt: fizikālajā, ķīmiskajā un/vai mehāniskajā (Marshall et al., 2010).

1.8. Līmsavienojuma veidošanas ietekmējošie faktori

Adhēzijas kvalitāti ietekmējošie faktori ir virsmas raupjums, līmes iespiešanās dziļums un koksnes virsmas vecums un tās modifikācija. Svarīgākie apkārtējās vides faktori, kas ietekmē līmsavienojuma kvalitāti, ir ūdens (it īpaši koksnei ar paaugstinātu mitrumu līmsavienojuma veidošanā), temperatūra un spriegumi.

1.8.1. Virsmas raupjums

Virsmas kvalitāte ir atkarīga no koksnes heterogēnās struktūras, griešanas procesa kinemātikas apstrādes un citiem apstākļiem. Koksnes apstrādes īpašības ir tieši saistītas ar apstrādes defektiem (saplēstas, izvirzījušās šķiedras) (Malkoçoğlu, 2007). Masīvkoksnes izstrādājuma virsmas kvalitāte, ko raksturo ar virsmas raupjumu, ietekmē tālākos ražošanas procesus, piemēram, apdares vai līmsavienojuma stiprību (Ozdemir, Hiziroglu, 2007; Hendaro et al., 2006; Kilic et al., 2006; Gindl et al., 2004). Koksnes virsmas raupjums spēlē lielu lomu līmes iespiešanās procesā koksnē (Hiziroglu et al., 2014). Tomēr virsmas raupjums var arī negatīvi ietekmēt līmes izplūšanu pa substrāta virsmu, līme nespēj iespiesties koksnē substrātā vai tā jau sacietē pirms paspēj iespiesties koksnē (Baldan, 2012; Marshall et al., 2010). Kopumā adhēzijas stiprība pieaug, palielinoties virsmas raupjumam (Hiziroglu et al., 2014; Ozdemir, Hiziroglu, 2007) - saistīts ar augstāku virsmas smailu, pīķu un ieleju vietu savienošanās spēju

ar līmi (Ozdemir, Hiziroglu, 2007). Molekulārā mērogā visas materiālu virsmas ir raupjas un materiāla virsmas īpašības nekad nav tādas pašas kā materiālam tilpumā (Baldan, 2012).

Koksnes virsmas raupjumu ietekmē gan koksnes faktori (suga, anatomiskā struktūra un tās veidojošie elementi (šķiedras, poras, traheīdas un serdes stari), gadskārtu variācijas un platums, koksnes blīvums, šūnu struktūra un agrīnās/vēlīnās koksnes attiecība, mitrums), gan virsmas apstrādes faktori (metode, griezējinstrumenti, padeves ātrums un griezēju skaits, griešanas virziens, leņķis un dziļums, griezējinstrumentu asums/trulums vai nolietojums) (Kiliç et al., 2008; Malkoçoğlu, 2007; Kilic et al., 2006; Usta et al., 2007). Frēzētas masīvkoksnes virsmas īpašības ir apstrādes kvalitātes funkcija, kas ir tieši saistīta ar griezējnaža atstātajām pēdām uz vienu cm un nevis no griezējgalvas ātruma vien. Savukārt smilšpapīrs atkarībā no graudu izmēra ietekmē virsmas kvalitāti (Kilic et al., 2006). Līmēto materiālu industrijā virsmas raupjums virsmām robežās no 2 līdz 10 µm neprasa papildus slīpēšanu (Gavrilović-Grmuša et al., 2013). Jāmin, ka mehāniskā virsmas apstrāde (slīpēšana, frēzēšana) ne vēlāk kā 24 stundas pirms līmsavienojumu iegūšanas, ļauj iegūt svaigu koksnes virsmu, kas likvidē salīmēšanas problēmas un uzlabo līmes saistīšanos ar koksni. Virsmas jābūt brīvai no putekļiem, gružiem un iekārtu atstātajām pēdām – ieplēstām, šķeldotām šķiedrām (Aydin, 2004).

Koksnes modifikācija un tās parametri arī ietekmē koksnes virsmas raupjumu (Unsal et al., 2011). Daudzas virsmas apstrādes, kas uzlabo adhēziju, ietekmē arī virsmas raupjumu. Piemēram, tādas virsmas apstrādes kā kodināšana ar skābi vai apstrāde ar abrazīvu materiālu ne tikai noņem virsmas vājo slāni un palielina virsmas reaģētspēju, bet arī ietekmē virsmas raupjumu. Tomēr sakarība starp virsmas raupjumu un adhēziju nav lineāra. Virsmas raupjuma palielināšana, palielina virsmas laukumu, tādējādi palielinot starpmolekulārās saites un mehānisko iekļīlēšanos, bet nenodrošina lineāru adhēzīvās stiprības palielināšanos (Baldan, 2012).

Koksnes virsmas raupjumu var noteikt ar vairākām metodēm. Kontaktadatas, optiskā profilometra, attēla analīzes metodes, izmantojot video kameras, pneimatiskās, ultraskaņas un mikroskopija ir dažas no metodēm, ar kurām nosaka koksnes virsmas raupjumu (Kiliç et al., 2008; Malkoçoğlu, 2007; Hendarto et al., 2006; Kilic et al., 2006). Katrai metodei ir savi plusi un mīnusi. Kontaktadatas viena no galvenajām priekšrocībām ir iegūt virsmas faktisko profilu un raupjuma standarta parametrus skaitliski, ko var aprēķināt no profila. Jebkuru virsmas neviendabīgumu un raupjuma asumus var objektīvi un kvantitatīvi noteikt ar šo metodi (Kiliç et al., 2008; Kilic et al., 2006). Tomēr komerciāli nav pieejama neviena metode, kas paredzēta speciāli koksnes virsmas raupjuma noteikšanai. Tas ir tādēļ, ka koksnes raupjums ir atkarīgs arī no ar koksnes sastāvu saistītām īpašībām un koksnes anatomiskās struktūras, ko rada tās neviendabība sugu starpā un pat viena stumbra ietvarā. Otrs ierobežojošais faktors ir tas, ka koksnes virsmas struktūras raupjums līdz galam nav izpētīts (Hendarto et al., 2006). Koksnes virsmas raupjuma izpēti ierobežo fakts, ka grūti atdalīt apstrādes (smilšpapīra, frēznažu) radīto virsmas raupjumu no koksnes anatomiskās variācijas raupjuma, kas ir neatkarīgs no apstrādes radītā raupjuma (Gurāu, 2013; Hendarto et al., 2006). Jebkuras slīpētas virsmas kvantitatīvais novērtējums pieprasa, lai iekārtu radītās kļūdas vai viļņi tiktu filtrēti. Šāda tipa standarti koksnes virsmai nav izstrādāti un Gausa filtri nav piemērojami koksnes virsmai. Lai novērtētu dažādo apstrāžu un to parametru ietekmi uz virsmas raupjumu, anatomiskais koksnes raupjums ir jāizslēdz (Gurāu, 2013; Hendarto et al., 2006). Ir vairākas metodes, kas identificē koksnes anatomisko neviendabību, piemēram, Abbot līkne (ISO 13565-1), attēlu analīze vai nosakot subjektīvo līmeņu robežvērtības. Tomēr atšķirīgo metožu pielietojums neļauj iegūt salīdzināmus rezultātus (Gurāu, 2013).

1.8.2. Iespiešanās dziļums

Līmes iespiešanās dziļumu koksnē ietekmē gan koksnes (suga, anatomiskā struktūra un gadskārtu, šķiedru orientācija, atrašanās vieta stumbrā, šūnu izmēri, mitrums, gaisa saturs

struktūrā, porainība, virsmas enerģija, virsmas apstrāde un tās raupjums), gan līmes (tips, viskozitāte, virsmas enerģija), gan procesa (pieliktais spiediens, laiks un temperatūra) parametri, kā arī mijiedarbība starp koksnes substrātiem un līmi (Knorz et al., 2015; Nordqvist et al., 2013; Hass et al., 2012; Kučerová, 2012; Chandler et al., 2005; Smith et al., 2002). Līmes viskozitāte atkarīga no molekulmasas un šķīduma koncentrācijas. Līmes iespiešanās samazinās, palielinoties tās molekulmasai pat pie konstantas viskozitātes, bet iespiešanās palielinās ar viskozitātes samazināšanos. Viskozitāti var samazināt, samazinot koncentrāciju, samazinot relatīvo molekulmasu un/vai lietojot piemērotus šķīdinātājus. Iespiešanās ir atkarīga no līmes polaritātes un slapēšanas spējas (Kučerová, 2012). Pietiekams līmes iespiešanās dziļums koksnes kapilāru struktūrā ir iespējams, ja sasniegta laba koksnes slapēšana ar līmi. Līmsavienojuma veidošanai jābūt atbilstošam līdzsvaram starp līmes daudzumu līmes šuvē un koksne. Pārāk liela līmes iespiešanās radīs „sausu” jeb plānu līmes šuvi. Nepietiekama iespiešanās savukārt rada minimālu virsmas kontaktu, lai veidotos ķīmiskās saites vai mehāniskā iekļīšanās, un atstāj biezu līmes plēvi uz virsmas. Ideāls līmes iespiešanās daudzums neitralizē radītos virsmas apstrādes bojājumus un nodrošina labāku spriegumu sadalījumu šuvē starp substrātiem un līmi (Nordqvist et al., 2013; Mader et al., 2011; Chandler et al., 2005).

Skujkokiem ar līmi pildītās traheīdas ir redzamas līmsavienojuma savstarpēji saistītajā zonā jeb substrātu saskares plaknē. Līmes iespiešanās dziļumu skujkokos var aprakstīt ar tikai vienā virzienā piepildītām traheīdām līmsavienojumā. Lapkokiem struktūra un līdz ar to situācija ir sarežģītāka, jo ar līmi aizpildītās poras parādās arī izolēti no līmes šuves. Lapkoku gadījumā maksimālais līmes iespiešanās dziļums ir subjektīvs mērījums un ir nepietiekams, lai aprakstītu kopējo iespiešanās raksturu (Hass et al., 2012). Par līmes šuvi pieņem visu reģionu, kurā līmi var atrast. Līmes šuve iekļauj tīro līmes slāni starp diviem substrātiem un reģionu, kurā līme ir iespiējusies koksnes struktūrā (Hass et al., 2012; Chandler et al., 2005). Līmes iespiešanos var noteikt, nosakot līmes daudzumu koksne, koksnes mehānisko īpašību izmaiņas atkarībā no iespiešanās dziļuma vai nosakot koksnes higroskopiskumu. Taču šīs metodes neietver informāciju par kopējo līmes izplatīšanos koksne, ne arī tās izplatības ceļu koksnes struktūrā (Kučerová, 2012). Lai noteiktu līmes izplatīšanos un tās daudzumu koksnes lūmeņos, var izmantot dažādas metodes, piemēram, fluorescences mikroskopiju (Kučerová, 2012; Chandler et al., 2005; Gindl et al., 2004), mikroskopiju (Hass et al., 2012; Kučerová, 2012), molekulāro spektroskopiju (FTIR, ATR-FTIR, Raman spektroskopiju) (I.Kučerová, 2012; Gindl et al., 2004), porozimetriju, neitronu radiogrāfiju, skenējošo termālo mikroskopiju (SThM) (lai noteiktu līmes iespiešanos šūnu sienās) un rentgenstaru tomogrāfijas mikroskopiju (SRXTM). Līmes iespiešanās porainās struktūrās notiek pa ceļu, kurā ir vismazākā pretestība (Hass et al., 2012). Līmes iespiešanos var sadalīt iespiešanās tukšumos un iespiešanās šūnu sienās (Hass et al., 2012; Mader et al., 2011; Gindl et al., 2004). Līme koksne atrodama atvērtajos šūnu lūmeņos un savstarpēji saistītajā tukšumu tīklā, kā arī brīvajā tukšumā starp divām kontaktā esošām raupjām virsmām. Šķidrums plūsmu koksne ierosina gan kapilārā iesūkšanās, gan ārēji pieliktais spiediens. Tomēr kopējais spiediens paraugā paliek nezināms dēļ virsmas raupjuma un spēcīgā koksnes heterogēnuma. Tilpuma iespiešanos, galvenokārt nosaka poru diametrs, blīvums, savstarpējā saistība, kā arī līmes viskozitātes palielināšanās laikā un telpā (Hass et al., 2012). Mijiedarbību starp līmi un koksni makromērogā ir grūti vai pat neiespējami novērtēt augstā robežvirsmas raupjuma un koksnes neviendabīguma dēļ. Izpēti sarežģī arī koksnes ķīmiskā un strukturālā heterogenitāte. Šī iemesla dēļ tiek izmantotas dažādas mikrostruktūras pētniecības metodes. Lai mērītu un salīdzinātu atšķirīgu materiālu robežfāžu adhēziju, izmanto atraušanas spēka minimumu. Laba korelācija starp makroskopiskiem novērojumiem un tiešiem adhēziju mērījumiem nanolīmenī pielietojama multimēroga adhēzijas pētījumiem (Nordqvist et al., 2013).

Līmes iespiešanās vienā gadījumā tā aizņem tikai brīvo tilpumu starp šūnu sienām un notiek sacietējušās līmes mehāniskā iekļīšanās šūnu sienās, bez uzbriešanas vai rukuma. Otrajā gadījumā šķērssaistītais polimēra tīkls iespiežas šūnu sienu brīvajā tilpumā, veidojot ķīmiskās

saites ar šūnu sienu polimēriem. Masas plūsma notiek gan ar augstmolekulāriem, gan zemstmolekulāriem komponentiem, kamēr iespiešanās šūnu sienās notiek tikai ar zemstmolekulāriem komponentiem. Pastāv gadījumi, kad pieaug izturība pret sagrūšanu ar iespiešanās dziļuma pieaugumu (Mader et al., 2011). Nav skaidri zināms, cik lielu līmsavienojuma stiprības daļu veido tiešs robežvirsmu kontakts un cik lielu daļu – līmes iespiešanās šūnu sienās un saistīšanās ar koksnes komponentiem. Līmes iespiešanos šūnu sienās var izskaidrot gan ar mehānisko ieķīlēšanos molekulārā līmenī, gan ar virsmas šūnu sienu struktūru pastiprinājumu, kas saistīta ar polimēra tīkla iespiešanos tajās. Dažas līmes ieplūst arī koksnes šūnu sienās, ko raksturo kā nano līmeņa mehānisko ieķīlēšanos (Frihart, 2006). Iespiešanās šūnu sienās ir nepieciešama, lai veidotu ūdens izturīgus savienojumus. Veidojoties iekšējam iespiešanās tīklam starp koksni un līmi, veidojas augstāka līmsavienojuma stabilitāte – izturība pret hidrolīzi un ilgizturība, kā arī mehāniskā izturība (Gindl et al., 2004).

Eksperimentālos pētījumos atklāts, ka uz šķīdinātāju bāzes alkīda pārklājumi iespiežas priedes koksnes šūnu pirmajos slāņos, kamēr uz ūdens bāzes akrila pārklājumi tikai izplūst pa koksnes virsmu (Xie et al., 2006). Saistvielām bez pigmenta iespiešanās dziļums ir daudz augstāks kā ar pigmentu. Akrila dispersijas un alkīda emulsijas iespiešanas dziļums priedes koksne ir 800-2500 μm. Priedes koksne alkīda sveķi uz šķīdinātāja bāzes iespiešas 7000 μm. Iespiešanās dziļums palielinās, palielinoties koksnes mitrumam. Palielinoties mitrumam, koksnes šūnu sienas ir mazāk spējīgas absorbēt ūdeni vai organiskos šķīdinātājus. Aprēķinātais iespiešanās dziļums saistvielām uz ūdens bāzes ir 5-8 reizes lielāks kā izmērītais – kas apliecina, ka viskozitāti iespiešanās laikā nevar uzskatīt par konstantu, dēļ pieaugošā sausnes satura (de Meijer et al., 2001). Polimēra monomēri ļauj iekļūt koksnes struktūrā un tikai pēc tam sacietē. Polipropilēna līme spēj ieplūst atvērumos, kam diametrs ir 1 μm. PP līme ieplūst parenhīmas šūnās, kuras no līmes šuves ir attālumā līdz pat 180 μm un vairāk, taču līme neiespiežas slēgtos šūnu dobumos (Smith et al., 2002). Līmes iespiešanos koksne ietekmē arī koksnes virsmas apstrāde – frēzēšana vai slīpēšana. Eksperimentos atklājies, ka līme iespiešas tikai 0-2 šūnu dziļumā slīpētā oša koksnes virsmā. Koksnes virsmas apstrāde var arī negatīvi ietekmēt līmes iespiešanos, jo apstrāde bojā šūnas un aizsprosto koksnes poras (Knorz et al., 2015). Savukārt frēzēta papeles koksnes virsma uzrāda viendabīgu līmes šuvi ar iespiešanos ne vairāk kā divu šūnu dziļumā salīdzinājumā ar neapstrādātu virsmu ar iespiešanos līdz trīs šūnu dziļumam (Chandler et al., 2005).

Lai teorētiski un matemātiski aprēķinātu vai prognozētu līmes iespiešanās dziļumu vai ātrumu koksnes struktūrā, ir izstrādāti vairāki modeļi, pie kuriem strādā jau vairāk kā gadsimtu. Tomēr koksne ir dažādu formu un izmēru kapilāri, kuri garumā var mainīt savu formu, kā arī notiek mijiedarbība starp līmi un koksnes šūnu sienām, daļēja absorbcija un/vai viskozitātes maiņa. Pirmie ar kapilāru fiziku attiecināmie ir Bell un Cameron (1906), Lucas (1918) un Washburn (1921) darbi, kuros tika atainota pamata būtība un šobrīd mēs to pazīstam kā Lucas-Washburn vienādojumu (Maggi, Alonso-Marroquin, 2012). Washburn radīja analītisku risinājumu meniska ātrumam kapilāru caurulēs pie noteiktiem apstākļiem (Cito et al., 2012). Washburn aprakstīja menisku kustību vienmērīgi apaļos kapilāros ar homogēniem Ņūtona šķidrumiem pieņemot, ka kustību nosaka tikai spriegumu attīstība šķidruma-gāzes-cietas vielas robežvirsmā, ka gravitācijas un viskozie spēki darbojas uz šķidrumu, un darbojas robežvirsmas spiedieni, bet neiekļāva gāzes fāzes ietekmi un kapilāru iekšējos defektus, kuros veidojas gaisa iekļāvumi pie kapilāra malām. Tomēr Lucas-Washburn vienādojums ir piemērojams plašā diapazonā un gadījumos. Tomēr praksē jāņem vērā, ka plūsmas aprakstīšanai tiek lietots šķidrums ar blīvumu un dinamisko viskozitāti, kas samazinās procesa laikā, ka notiek pietiekami liela paātrināšanās un gadījumos, kad sistēmā ir pieaugošs kapilāra garums, notiek mikrogravitācijas efekti. Šajos gadījumos viskozitātes efekti gāzes un šķidruma fāzēs, inerces un citi izkliedes spēki var būtiski ietekmēt meniska ātrumu kapilārā. Tāpēc sākotnējam Lucas-Washburn vienādojumam ir vairāki uzlabojumi. Eyring (1935) aprakstīja kā kontaktlēkšis trīs fāžu kontaktā mainās, kad menisks pārvietojas kapilārā. Tas mainās kā hiperboliska funkcija atkarībā no meniska ātruma. Lai arī dinamiskais kontaktlēkšis ir plašāk pieņemams pēc

teorētiskiem un praktiskiem pierādījumiem kapilāru procesos, virsmu slapēšanā tā tieša izteiksme nav vēl atrasta. Dreyer (1994) atklāja, ka robežspēki pie kapilāru ieejas ir nelineāri atkarīgi no menisku ātruma un paātrinājuma. Levine (1980) secināja, ka meniska pārvietošanās ātrums ir kapilāru rādiusa, slīdes berzes koeficienta un kontaktleņķa funkcija. Empīriskās pieejas noveda pie dinamisko efektu apraksta uzlabošanas ar vietējās izkliedes spēkiem, bet vairākfāžu efekts tika aizmirsts. Jāņem vērā arī šķidruma-gāzes mijiedarbība. Pieņemts, ka menisks šķidruma-gāzes robežvirsmā pārvietojas kapilārā virsmas spraiguma, gravitācijas, viskozitātes pretestības un robežvirsmas spēku ietekmē (Maggi et al., 2012). Nesen Joos (1990), Van Remoortere (1991) un Radiom (2009) parādīja dinamiskā kontaktleņķa efektu uz meniska pārvietošanās ātrumu un paplašināja Washburn-Lucas vienādojumu. Karnis un Mason pētīja daļiņu uzvedību šķidrumu plūsmā kapilāru caurulē un novēroja, ka daļiņas uzkrājas tieši aiz meniska. Sheng and Zhou atklāja korelāciju starp makroskopisko menisku ātrumu un mikroskopisku parametru kontaktlīnijas un slīdes berzes spēku efektiem (Cito et al., 2012).

Kontaktleņķa izmaiņu, kā laika un meniska pārvietošanās ātruma funkcijas prognozēšana ir sarežģīta. Vairums analītisko un skaitlisko simulāciju pieņem, ka kontaktleņķis ir nemainīgs un tā vērtība atkarīga no sienu hidrofbotātes un šķidruma fizikālajām īpašībām. Plūsmu var iedalīt trīs zonās kā parādīts 1.5. attēlā (Cito et al., 2012).

1.5. att. Shematisks zīmējums trīs zonām jeb plūsmas režīmam kapilāru dzenošanai plūsmā hidrofilos kapilāros. Norādītas arī produkta ķīmiskās reakcijas masas pārejas robežslāņi (Cito et al., 2012)

A – ieejas zona; B – Puazeja zona; C – virsmas vilkšanas zona; D – masas pārnese robežslāņi; L – garums; S – patstāvīgā zona

Pirmo reģionu raksturo no laika atkarīgs ātrums un meniska pārvietošanās paātrināšanās. Otrais reģions ir Puazeja zona, kura aizņem reģionu starp ieejas režīma zonu un virsmas vilkšanas režīma zonu. Plūsma šajā zonā klasiski ir ar pilnīgi attīstītu parabolisko profilu, un ar vidējo ātrumu vienādu ar meniska ātrumu. Lai gan trešajā zonā tiek ņemts vērā kapilāra sienas efekts, šķidruma plūsma šajā zonā nav vienāda ar nulli kā pieņemts neslīdošos apstākļos. Meniska ātrumu četrstūrveida šķērsriezuma mikrokanālam ar lielu malu attiecību var aprēķināt pēc 1.46. vienādojuma (Cito et al., 2012):

$$V_m = \frac{h\gamma\cos\theta}{6\mu L(t)} \quad (1.46.)$$

kur V_m - meniska pārvietošanās ātrums, m s⁻¹;
 h - četrstūrveida mikrokanālu augstums, m;
 γ - virsmas spraigums, N m⁻¹;
 μ - dinamiskā viskozitāte, kg m⁻¹ s⁻¹;
 L - garums, m;
 t - laiks, s.

Tomēr ne Osbourne Reynolds, ne Puazeja vienādojumus nevar piemērot, ja poras nevar uzskatīt atbilstošas cilindriskām porām, vai ja poru šķērsgriezums mainās tās garumā, vai ja porām ir gali vai paplašinājumi. Kopumā šķidruma iespiešanos vai absorbēto tilpumu var noteikt tikai eksperimentālā veidā (Washburn, 1921).

Koksne ir poraina kapilāru vide. Poru struktūru raksturo ar šūnu lumeņiem un šūnu sienu atvērumiem, kas savstarpēji ir savienoti. Šķidruma iesūkšanās primārais ceļš koksne notiek pa šiem kapilāriem, kur ir vismazākā pretestība (Rowell, Banks, 1985). Līmes plūsmu pa koksnes kapilāriem ietekmē daudzi mainīgie: viskozitāte, virsmas spraigums, koksnes suga, līmes veids, koksnes mitrums, līmes sacietēšanas ātrums un koksnes kapilāru diametrs. Lai pētītu šos faktorus sistemātiskā veidā, nepieciešams attīstīt kvantitatīvas mērījumu tehnikas. Pastāv vairākas metodes šādiem mērījumiem. Viena ir statistiskā metode, kas mēra maksimālo līmes iespiešanās dziļumu vienas ass virzienā mikroskopiskā līmenī. Otra metode balstās uz dinamiskiem līmes iespiešanās dziļuma mērījumiem, mērot kontaktleņķi, formu un tilpumu pilienam uz nogludinātas virsmas. Šķidruma plūsmu caur cilindru var aprakstīt ar Hagena-Puazeja likumu (1.47. vienādojums) (de Meijer et al., 2001):

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi p r^4}{8 \eta L} \quad (1.47.)$$

kur V - piliena tilpums, m^3 ;
 t - laiks, s ;
 r - kapilāra rādiuss, m ;
 L - kapilāra garums, m ;
 η - šķidruma viskozitāte, $kg\ m^{-1}\ s^{-1}$.

Vienādojumā netiek ņemts vērā gravitācijas efekts un pretspiediens, kuru rada saspiestais gaiss kapilāros. Virzošais spiediens (p) šķidruma plūsmai ir vienāds ar kapilāru spiedienu (P_c) (1.48. vienādojums) (de Meijer et al., 2001; Rowell, Banks, 1985):

$$P_c = \frac{2\gamma_L \cos\theta}{r} \quad (1.48.)$$

kur P_c - kapilāru spiediens, $N\ m^{-2}$;
 γ_L - šķidruma virsmas spraigums, $N\ m^{-1}$;
 θ - šķidruma kontaktleņķis, $^\circ$.

Spiediena gradients veidojas no spiediena atšķirībām un vai šķidrums kapilāros nonāk piespiedu kārtā vai spontāni. Kad kontaktleņķis ir lielāks par 90° , ārējais spiediens jāpieliek lielāks par P_c , lai piespiestu šķidrumu ieplūst kapilāros. Lai arī koksnes struktūra būtiski atšķiras no vienkārša cilindriskā kapilāru modeļa, pamata principi līmes iespiešanai tās struktūrā paliek, un P_c lielums ir funkcija no kontaktleņķa kosinusa (Rowell, Banks, 1985). Līmei jābūt ar pietiekami zemu viskozitāti un spējīgai izplūst pa substrāta virsmu pielietošanas laikā, kā arī aizpildīt virsmas negludumus vai iespieties substrātā. Tieksmi ieplūst dobumos var izmērīt ar iespiešanās koeficientu (Marshall et al., 2010). Tā kā $\frac{V}{t} = Au$, kur A ir kapilāru laukums (πr^2) un u ir šķidruma iespiešanās ātrums (dL/dt). Abus vienādojumus var pārrakstīt (1.49. vienādojums):

$$LdL = \left(\frac{\gamma_L \cos\theta}{\eta} \right) \left(\frac{r}{4} \right) dt \quad (1.49.)$$

Integrējot vienādojumā iespiešanās dziļumu L laikā t , iegūst Washburn vienādojumu (1.50. vienādojums) (Mader et al., 2011):

$$L = \sqrt{\frac{\gamma_l \cos \Theta r t}{2\eta}} \quad (1.50.)$$

Koksnes impregnēšanas procesā aktuālais šķidruma iespiešanās dziļums ir atkarīgs no koksnes caurlaidības, pielietotās metodes un fiziko-ķīmiskām šķidruma īpašībām. To definē ar Darcija likumu (1.51. vienādojums), kas apraksta šķidruma plūsmu caur porainiem materiāliem ideālos apstākļos, tas ir, ka porainais materiāls ir homogēns, nenotiek mijiedarbība starp šķidrumu un poraino materiālu, caurlaidība nav atkarīga no porainā materiāla garuma plūsmas virzienā.

$$Q = K * \frac{A}{L} * \frac{1}{\eta} * \Delta P \quad (1.51.)$$

kur Q - šķidruma tilpuma plūsma, m^3s^{-1} ;
 K - koksnes īpatnējā caurlaidība, m^2 ;
 A - laukums perpendikulāri pret šķidruma plūsmu, m^2 ;
 L - parauga garums plūsmas virzienā, m ;
 η - šķidruma dinamiskā viskozitāte, Pa s ;
 ΔP - spiediena gradients, Pa .

Kā apraksta Darcija likums:

- koksnes šķidrumu caurlaidība tiek raksturota ar īpatnējās caurlaidības koeficientu koksnei un piesūcinātā objekta ģeometriju (parametrs $K * \frac{A}{L}$);
- spiediena gradients, kas ir iemesls šķidruma iespiešanai koksnē, ir saistīts ar tehnoloģisko piesūcināšanas procedūru (piesūcināšana balstīta uz kapilāru vai ārējo pielikto spiedienu);
- fiziko-ķīmiskās īpašības šķidrumam tiek raksturotas ar šķidruma dinamisko viskozitāti (parametrs $\frac{1}{\eta}$).

Šķidruma caurlaidība ir koksni raksturojoša pazīme, kuru nevar mainīt. Tā būtiski ietekmē šķidruma ieplūšanu koksnē un ietekmē piesūcināšanas procesus (Kučerová, 2012). Darcija likuma piemērošana plūsmai porainā materiālā ir apstrīdama, jo tiek pārkāpti Darcija plūsmas pieņēmumi. Darcija likums pieņem, ka šķidruma plūsmai ir jābūt viskozai un lineārai, taču plūsma koksnē nav lineāra, jo plūsmas ceļu traucē poru sistēma vai virzienu maiņa starp traheīdām. Porainai videi ir jābūt homogēnai, taču koksne nav homogēns materiāls un tās īpašības ir atkarīgas no virziena. Nevar būt mijiedarbības starp šķidrumu un poraino vidi, taču koksne mijiedarbojas ar līmi. Neskatoties uz novirzēm, Darcija likums tradicionāli tiek pielietots plūsmas aprakstīšanai koksnē un tas ir arī vienkāršākais modelis plūsmas aprakstīšanai porainā vidē (Fernandes et al., 2012).

1.8.3. Koksnes virsmas izmaiņu ietekme

Galvenais mērķis virsmas sagatavošanai pirms līmēšanas ir izveidot ciešu substrātu virsmu sakritību, radīt svaigi nogrieztu vai slīpētu un tīru virsmu, kas brīva no iekārtu atstātajām pēdām, virsmas neviendabībām, bojājumiem un ekstraktvielām. Parasti virsmas sagatavošana notiek mehāniski. Molekulārā līmenī tiek sagrautas stiprās kovalentās saites starp koksnes komponentiem. Pirms tam saistītās molekulas veido jaunas un atklātas saistīšanās vietas, kam

piemīt stipri pievilksnās spēki. Jo lielāks daudzums pieejamo saistīšanās vietu, jo lielāks kopējais pievilksnās spēks. Šis pievilksnās spēks ir tas, kas nodrošina svaigi apstrādātai koksnei vēlamu slapējamību. Apstrādes laikā ķīmiskās struktūras izjaukšana var atstāt atlikušos lādiņus uz koksnes virsmas, kas padara virsmu labāk slapējamu, veicina spēcīgu adhēzijas spēku izveidošanos. Diemžēl arī koksnes ekstraktvielas, ūdens, gāzes, mikroskopiski putekli un netīrumu daļiņas kandidē uz atvērtajām saistīšanās vietām. Jo ilgāk svaigi apstrādāta virsma pakļauta atmosfēras iedarbībai, jo vairāk šīs saistīšanās vietas aizņems gāzes un piesārņotāji, un mazāk tās būs pieejamas līmei. Tādējādi koksne ar laiku zaudē slapējamību un virsma kļūst neaktīva. Slikta slapējamība ir neaktīvas koksnes virsmas rezultāts. Karstums var arī mainīt koksnes komponentu ķīmiju, iznīcinot pieejamās saistīšanās vietas (Custódio et al., 2009). Tūlīt pēc virsmas sagatavošanas sākas virsmas deaktivizācija. Koksnes virsmas deaktivizācija ir virsmas fenomens, un tās rezultāts ir saistīšanās spējas zaudēšanā. Deaktivizācijas pakāpe un ātrums ir atkarīgs no koka sugas, koksnes mitruma, temperatūras un temperatūrā pakļautā laika. Koksnes virsmu ķīmiski deaktivizēt var ar ārējiem piesārņojumiem un pašpiesārņošanas. Ārējie piesārņotāji ir gaisā esošie piesārņojumi, oksidācija un pirolīze, piesūcināšana ar aizsarglīdzekļiem, antipirēniem un citām ķīmiskām vielām (Custódio et al., 2009; Aydın, 2004). Pašpiesārņošanās ir virsmas dabiskās deaktivizācijas rezultāts, kurā koksnes hidroforās ekstraktvielas - taukskābes, sveķskābes un to esteri, terpēni, fenoli u.c. - var migrēt uz koksnes virsmu un ar to var ķīmiski reaģēt (Custódio et al., 2009; Wolkenhauer et al., 2009; Aydın, 2004). Tas negatīvi ietekmē slapējamību ar līmēm un pasliktina adhēziju (Wolkenhauer et al., 2009; Broughton, Hutchinson, 2001). Vismaz pieci pašpiesārņošanās mehānismi ir iespējami, kuri notiek vienlaicīgi: 1) eļļu piesaistošu vielu pārdale uz koksnes virsmas, kas rada taukskābju un to esteru, vasku, sterīnu, terpēnu u.c. vielu koncentrāciju, veidojot strukturētu mono- vai vairākmolekulāru slāni ar mazu virsmas enerģiju. Šis slānis ir vairāk izteikts svaigi zāģētām virsmām nevis jau vairākus mēnešus uzglabātiem materiāliem; 2) hidrofilu mazmolekulāru vielu, piemēram, oligosaharīdi, fenoli un tanīni, difūzija uz koksnes virsmu. Pēc līmes reakcijas ar šiem komponentiem, līmsavienojuma stiprība samazinās; 3) pH vērtības samazinājums lignocelulozes koksnes materiālu uzglabāšanas laikā, ko rada no acetil- un metoksilgrupu etiķskābes un metanola atšķelšanās, un pēdējais oksidējoties var veidot skudrskābi; 4) pārgrupēšanās reakcijas koksnes virsmas lignīna molekulās, veidojot virsmu ar zemāku virsmas enerģiju; 5) mikroplaisu veidošanās žūšanas un novecošanās laikā, kas var samazināt līmējuma stiprību ar līmes pārlietu iespiešanos, kā arī palielināt līmes patēriņu (Custódio et al., 2009).

Laika gaitā uz koksnes virsmas notiek sekojoši procesi: virsmas oksidācija it īpaši augstā temperatūrā, ekstraktvielu migrācija uz virsmu, celulozes/lignīna attiecības izmaiņa un virsmas paskābināšanās (Aydın, 2004). Gaisa ietekmē virsmas celuloze, lignīns un ekstraktvielas oksidatīvi degradējas (Winfield et al., 2001). Novecojot un piesārņojoties virsma ar laiku iegūst hidroforiskumu, kas ierobežo apstrādātu virsmu uzglabāšanas un izmantošanas laiku (Awaja et al., 2009). Salīdzinoši īsā laikā (aptuveni 24 stundu laikā) pēc kokmateriāla sazāģēšanas daļa koksnes ekstraktvielu nonāk uz zāģmateriāla virsmas un izplatās pa to, tādējādi bloķējot šūnas un samazinot pārklājuma kontaktu ar substrātu (Winfield et al., 2001). Virsmas apstrāde atver poraino šūnu sistēmu, un tā dod iespēju līmei iespieties materiāla mikrostrukturā, veicinot adhēziju ar celulozes un lignīna komponentiem (Broughton, Hutchinson, 2001). Vispārpieņemta metode, lai nodrošinātu līmes un koksnes labāku saķeri ir ātra virsmas apstrāde pēc materiālu izgatavošanas, piemēram, pēc zāģēšanas vai frēzēšanas, lai izvairītos no koksnes virsmas novecošanās un virsmas atsvaidzināšanas ar slīpēšanu (Wolkenhauer et al., 2009). Koksnes virsmu apstrādā ne vairāk kā 24 stundas iepriekš pirms līmēšanas (Custódio et al., 2009; Aydın, 2004). Svaigi noslīpētai koka virsmai ir lielāka virsmas enerģija, un adhēzijas darbs starp ūdeni un koksni, galvenokārt saistīts ar enerģijas polāro daļu. Novecojošai virsmai samazinās skābekļa/oglekļa (O/C) attiecība, salīdzinot ar svaigi slīpētu virsmu. Tā iegūst lielāku hidroforitāti un samazinātu virsmas enerģijas polāro daļu. Oksidatīvo reakciju laikā var notikt ekstraktvielu un piesārņojošo vielu degradācija. Var notikt celulozes molekulmasas

samazināšanās ķēžu sadalīšanās un oksidēšanās dēļ, veidojot aldehīdgrupas. Šie mehānismi skar gan virsmas ekstraktvielas, gan koksnes galvenās sastāvdaļas, kamēr slīpēšana noņem tikai virsmas ekstraktvielas ar noņemto materiālu (Wolkenhauer et al., 2009). Zāģēšana un slīpēšana var radīt šķiedru atlikumus uz virsmas, kas var samazināt pārklājuma kontaktu ar virsmu un samazināt slapējamību. Radušies atlikumi var arī aizsprostot poras koksnes struktūrā, kavējot pārklājuma iespiešanos koksnē. Labākais virsmas apstrādes veids, kas tuvāks griešanai ar nazi, ir frēzēšana (Winfield et al., 2001).

Koksnes termisko vai ķīmisko modifikāciju izmanto, lai uzlabotu koksnes trūkumus, piemēram, izmēru nestabilitāti, mainoties mitrumam, mazu bioloģisko ilgzturību, izteiktu fotodzelzēšanu vai neapmierinošas mehāniskās īpašības (Unsal et al., 2011; Wang et al., 2011; Gobakken, Westin, 2008; Gindl et al., 2003). Koksnes modifikācijas veidus iedala: termiskā, ķīmiskā (impregnēšana, acetilēšana), virsmas apstrāde (mehāniskā, apstrāde ar plazmu, pārklājumi). Ķīmiskā modifikācija uzlabo izmēru stabilitāti un/vai koksnes izturību pret degradāciju, termiskā koksnes modifikācija uzlabo izmēru stabilitāti, bioloģisko noturību, samazinot ūdens uzsūci (Moghadamzadeh et al., 2011; Unsal et al., 2011; Gobakken, Westin, 2008; Papadopoulos, 2006; Gindl et al., 2003; Winfield et al., 2001).

Īpaša virsmas pirmapstrāde var ievērojami uzlabot līmsavienojuma stiprību (Moghadamzadeh et al., 2011; Erli et al., 2003). Dažas ķīmiskās pirmapstrādes ar ķīmiskiem reaģentiem ieteiktas, lai uzlabotu koksnes virsmas saistīšanās spēju, slapējamību un aktivizētu pirms līmsavienojumu izveidošanas. Funkcionālās grupas uz koksnes virsmas tiek modificētas tā, ka tās var reaģēt un saistīties daudz efektīvāk ar līmes funkcionālajām grupām (Aydin, 2004). Mehānisko pirmapstrādi, piemēram, frēzēšanu un slīpēšanu var piemērot, lai likvidētu virsmas slāņus un pakļautu iedarbībai atklātu un svaigu virsmu, kas novērš saistīšanās problēmas līmsavienojuma izveidē (Moghadamzadeh et al., 2011; Aydin, 2004).

1.8.4. Ūdens ietekme uz līmsavienojumu

Apkārtējā vide, kādā līmsavienojums tiks izmantots, spēlē svarīgu lomu tās ilgzturībā un ekspluatācijā. Mitrums un karstums ir vissvarīgākie faktori, lai noteiktu stiprības zudumu līmsavienojumam, kas pakļauts apkārtējai videi. Ūdens šķidrā vai tvaika formā ir visnelabvēlīgākā apkārtējā vide, kas ietekmē līmes īpašības un robežvirsmu starp līmi un substrātu. Vairums līmēto struktūru, ja pakļautas ūdenim vai mitrumam, zaudē stiprību pēc laika un dažos gadījumos pat sagraust (Custódio et al., 2009; Erli et al., 2003). Koksne pati par sevi nav dimensiāli stabila. Temperatūras izmaiņas un, jo īpaši, mitruma izmaiņas izraisa koksnes uzbrišanu vai rukumu, kas var izraisīt koksnes plaisāšanu vai pārklājuma atslāņošanu (Winfield et al., 2001). Koksnes mitrums koksnē tiecas sasniegt līdzsvaru ar apkārtējās vides mitrumu (Rowell, Banks, 1985). Ir praktiski neiespējami izslēgt ūdeni no līmsavienojuma. Ir vairāki mehānismi kā ūdens iekļūst savienojumā: difūzija caur līmi no atklātās šķautnes; transports pa līmes/substrāta robežvirsmu; migrācija ar kapilāro darbību gar plaisām gan substrātā, gan līmē; difūzija caur caurlaidīgu substrātu, piemēram, koksni (Custódio et al., 2009). Vairums gadījumos notiek gan ūdens masas plūsma šūnu lūmeņos, gan tvaika difūzija šūnu sienās. Eksperimentāli pierādīts, ka ūdens iespiešanās ar masas plūsmu un pēc tam sekojošo difūziju šūnu sienās ir daudz ātrāks process nekā tā tvaika fāzes vai saistītā ūdens difūzija (Rowell, Banks, 1985). Ūdens var pavājināt līmsavienojuma stiprību ar vairākiem atgriezeniskiem un neatgriezeniskiem mehānismiem. Ūdens izraisītais efekts sākumā ir atgriezenisks, it sevišķi, ja ir bijusi laba substrātu virsmas sagatavošana un līmsavienojumam izmanto hidrolītiski stabilas līmes. Atgriezeniska līmes vai koksnes plastificēšanās un uzbrišanas ierosinātie rezultējošie spriegumi paši par sevi nav problēma, ja nodrošināts, ka savienojuma degradācija nenotiek pārāk tālu. Kad savienojums izzūst, līmsavienojums var atgūt daļu no zaudētās stiprības. Tomēr ar laiku neatgriezeniskie procesi kļūst daudz būtiskāki un pastāv kritiskā ūdens koncentrācija, virs kuras līmsavienojuma vājināšana kļūst

neatgriezeniska. Kritiskā ūdens koncentrācija ir atkarīga no izmantotā materiāla (līmes, substrāta), temperatūras un pieliktā sprieguma. Pie augstāka mitruma var parādīties vairāki neatgriezeniski procesi, kas kļūst par nopietniem draudiem savienojuma ilgizturībai ilgtermiņā. Piemēram, ūdens var ķīmiski bojāt līmi, to hidrolizējot. Ūdens klātbūtne var radīt nestabilu līmes/substrāta robežvirsmu, ūdenim iespējoties substrāta virsmā un radot stiprības zudumu substrātam. Spriegumi var pastiprināt šo neatgriezenisko procesa efektu, jo koksnes uzbriešanas radītie iekšējie spriegumi papildina ārēji pieliktos spriegumus līmsavienojumā. Ar šiem mehānismiem radītie bojājumi uzkrājas savienojumā. Tiklīdz sasniegts kritiskais stāvoklis, tas radīs ātru bojājumu izplatīšanos, kas novedīs pie pilnīgas līmsavienojuma sagrūšanas. Kopumā mitrums koksne kombinācijā ar ūdeni līmē ļoti ietekmēs slapēšanu, izplūšanu, iespīšanas un līmes cietēšanu (Custódio et al., 2009). Mitrums ietekmē stiprības īpašības, cietību, ilgizturību un koksnes apstrādājamību (Feilke et al., 2011). Adhēzijas samazināšanās var notikt masas vai starpfāžu efektu dēļ. Pirmais gadījums parasti tiek attiecināts uz spriegumiem, kas rodas no uzbriešanas (samazinās stiprība iekšējo spriegumu uzkrāšanās dēļ) vai mainot līmju reoloģiskās īpašības, dažreiz pat labvēlīgā veidā. Otrajā gadījumā ūdens var uzkrāties robežvirsmā koncentrācijā daudz augstākā nekā līmes tilpumā (Mader et al., 2011). Negatīvu ūdens efektu novēro ne tikai robežvirsmās starp līmi un substrātiem, bet arī pašā koksne vai līmē (Kläusler et al., 2013; Mader et al., 2011). Lai iegūtu labu līmsavienojumu, mijiedarbībai jābūt pietiekami stingrai pat ūdens klātbūtnē. Koksne ir hidrofila, tādēļ, lai saglabātu spēcīgu mijiedarbību, līmei jābūt arī ar hidrofilām grupām. Šajā gadījumā ūdenim būs plastificējoša ietekme (Mader et al., 2011). Izmaiņas mitrumā un iekšējo spriegumu attīstība rada koksnes formas izmaiņas un dažādu veidu deformācijas. Vērpī uzskata par visizplatītāko un visnopietnāko defektu. Vērpe var izraisīt plaisas koksne, tādējādi pasliktinot koksnes vai līmsavienojuma kvalitāti (Eriksson et al., 2004). Tomēr mitruma pieaugumam ir arī daži plusi. Augsts šūnu sienu mitrums, augsts ūdens daudzums sveķos, kas lietoti impregnēšanai un zems ekstraktvielu saturs ir faktori, kas uzlabo sveķu uzņemšanu šūnu sienās. Pieaugot mitruma daudzumam, pieaug līmes iespīšanās dziļums (Gindl et al., 2003). Koksnes uzbriešana rada lielāku virsmu līmsavienojuma veidošanai (Moghadamzadeh et al., 2011).

Ūdens daudzumu koksne izsaka ar mitrumu, ko definē kā attiecību starp ūdens masu koksne un žāvētas koksnes masu (1.52. vienādojums) (van Meel et al., 2011):

$$\theta = \frac{w_m - w_0}{w_0} \times 100 \quad (1.52.)$$

kur θ - mitrums koksne, %;
 w_m - slapjas koksnes masa, kg;
 w_0 - žāvētas koksnes masa, kg.

Izžāvētas koksnes masa ir tās konstanta masa pēc žāvēšanas pie 102 ± 3 °C. Šūnu sienas apmaina mitrumu ar apkārtējo vidi. Vides relatīvais mitrums tiek definēts (1.53. vienādojums) (van Meel et al., 2011):

$$R.H. = \frac{P}{P_0} \times 100 \quad (1.53.)$$

kur $R.H.$ - relatīvais gaisa mitrums, %;
 P - parciālais ūdens tvaika spiediens gaisā, N m⁻²;
 P_0 - piesātinātais tvaika spiediens noteiktā temperatūrā gaisā, N m⁻².

Tā sauktais līdzsvara mitrums palielinās ar relatīvā mitruma palielināšanos līdz šūnu sienas kļūst piesātinātas, kad relatīvais mitrums sasniedz 100 %. Šo punktu sauc par šķiedru piesātinājuma punktu, kas praktiski tiek sasniegts pie 98 % relatīvā mitruma. Daudzām koksnes

sugām šķiedru piesātinājuma punkts atbilst apmēram 30 % mitrumam. Virs šķiedru piesātinājuma punkta, papildus ūdens brīvā formā atrodas lumeņos vai koksnes tukšumos. Koksnes porainība ierobežo maksimālo brīvo ūdens daudzumu (van Meel et al., 2011).

1.6. att. **Mitrums koksnē** (van Meel et al., 2011)

Attēlā (skatīt 1.6. attēlu) parādīti dažādi ūdens sorbcijas koksnē stāvokļi. 1a parāda divas blakus šūnas ar to šūnu sienām un lumeņiem gadījumā, kad koksne ir pilnīgi piesātināta: šūnu sienas un lumeņi ir pilni ar ūdeni (van Meel et al., 2011). Koksnes mitruma palielinājums, tas ir, higroskopiskais mitrums rada tukšumus starp koksnes molekulām, kurus aizpilda ūdens, kas noved pie izmaiņām sienas šūnu izmēros vai koksnes uzbrišanu. Virs šķiedru piesātinājuma punkta ūdens ir brīvs šūnu lumeņos un makrokapilāros. Brīvā ūdens izmaiņas nerada koksnes izmēru izmaiņu. Koksnes izmēru maiņa ir proporcionāla šūnu sienās absorbēto ūdens molekulu skaita izmaiņām vai pieejamo hidrofilo hidroksilgrupu pieejamībai celulozē, hemicelulozēs un lignīnā. Tās ir potenciālās vietas, kur veidoties ūdeņraža saitēm ar absorbētā ūdens molekulām (Popović et al., 2013). Pirmais posms desorbcijai ir, kad lumeņi žūst, lai gan šūnu sienas vēl joprojām ir pilnīgi piesātinātas (1b. attēls). 1c. attēlā lumeņi ir izžuvuši pilnībā, bet šūnu sienas vēl joprojām ir piesātinātas ar ūdeni. Šis ir šķiedru piesātinājuma punkts (van Meel et al., 2011). Higroskopiskais mitrums atrodas koksnes šūnas sienās un tā maksimālais saturs ir šķiedru piesātinājuma punkts, ko ataino koksnes mitrums, pie kura šūnas sienas ir piesātinātas ar ūdeni (Popović et al., 2013; Rowell, Banks, 1985). Sugām, kas satur daudz ekstraktvielas, piesātinājuma punkts ir zem 30 % (Rowell, Banks, 1985). Turpinoties koksnes žūšanai, saistītais ūdens pakāpeniski desorbējas no šūnu sienām un tiek transportēts uz virsmu ar tvaika plūsmu caur lumeņiem un traukiem (1d.). 1e. uzrāda pilnībā dehidrētas šūnas. Šis process pa lielam ir atgriezenisks, lai gan ar histerēzi. Visos koksnes tipos saistītais ūdens tiek transportēts pa šūnu sienām ar difūzijas palīdzību. Mitruma apmaiņa starp blakus šūnu sienām un/vai ar ārējo gaisu notiek ar tvaika plūsmu caur lumeņiem un porām, kas savieno blakus šūnas. Tiešs transports no šūnu sienas uz citas šūnas sienu ir niecīgs, jo šūnu sienu caurlaidība salīdzinoši ir ļoti maza. Brīvais ūdens tiek transportēts atšķirīgi skujkokos un lapkokos (van Meel et al., 2011). Šķidrums ir spējīgs pārvietoties no traheīdas uz traheīdu, nelielā daudzumā no traheīdas uz stariem caur poru sistēmu (Rowell, Banks, 1985). Stari ir svarīgākais ūdens plūsmas ceļš skujkokos salīdzinājumā ar lapkokiem. Priedē sveķu kanāli būtiski veicina plūsmu. Savukārt eglē radiālā caurlaidība ir zema. Trauki ir galvenais plūsmas ceļš lapkokos, bet stari kopumā mazāk ietekmē kopējo plūsmu salīdzinājumā ar skujkokiem. Lapkokiem ir maza atšķirība starp radiālo un tangenciālo caurlaidību (van Meel et al., 2011).

Zem šķiedru piesātinājuma punkta uzbrišana notiek, kad saistītais ūdens šūnās palielinās, kamēr rukums notiek, kad ūdens daudzums samazinās (Hansson, Fjellner, 2013). Koksne ir anizotropisks materiāls, kas uzbriest un sarūk dažādā mērā trīs anatomiskos virzienos – garenvirzienā, tangenciālā, radiālā. Dimensiju izmaiņas garenvirzienā praktiski ir ļoti mazas (Hansson, Fjellner, 2013; Raftery et al., 2009; Rowell, Banks, 1985). Maksimālā tangenciālā uzbrišana un rukums mainās starp 2-15 % atkarībā no koksnes blīvuma. Radiālā virzienā 2-8 %. Uzbrišana rada ļoti lielus spēkus. Stamm (1964) noteica teorētisko uzbrišanas spiedienu koksnei 165.16 kPa. Uzbriestot, radušies spēki var radīt nopietnus bojājumus (Rowell, Banks, 1985). Ja materiāli tiek pakļauti mitruma svārstībām, spriegumi uzkrājas robežvirsmā un var izraisīt savienojumu sagrūšanu (Raftery et al., 2009).

Koksnes šūnu sienas galvenokārt sastāv no polimēriem ar hidroksil- un citām skābekļa saturošām grupām, kas piesaista ūdeni ar ūdeņraža saitēm. Uzbriešana palielinās līdz šūnu sienas ir piesātinātas ar ūdeni - šķiedru piesātinājuma punktam, kas ir robežās no 20-50 %. Celuloze un hemiceluloze ir higroskopiskākas salīdzinājumā ar lignīnu un nosaka mitruma uzņemšanu koksni. Struktūras un pieejamo hidroksilgrupu dēļ celuloze veicina 47 %, hemicelulozes 37 % un lignīns 16 % no ūdens uzsūkspējas. Ūdens pārsvarā tiek uzsūkts celulozes amorfajā daļā un hemicelulozēs. Stamm noteica, ka 65 % no celulozes koksni ir kristāliska un tādējādi nav pieejami ūdenim. Koksnes uzbriešanas lielums ir atkarīgs no koksnes blīvuma (1.54. vienādojums) (Feilke et al., 2011; Rowell, Banks, 1985):

$$V = K_f \rho \quad (1.54.)$$

kur V - koksnes procentuālā tilpuma uzbriešana, %;
 ρ - sausas koksnes blīvums, kg m^{-3} ;
 K_f - šķiedru piesātinājuma punkts.

Vienādojums nosaka aptuveno tilpuma uzbriešanu koksnei no izzāvēta stāvokļa līdz šķiedru piesātinājuma punktam un otrādi. Novirzes piemīt sugām ar lielu ekstraktvielu daudzumu (Feilke et al., 2011; Rowell, Banks, 1985).

Ūdens absorbcija ir difūzijas un caur kapilāriem uzņemtā ūdens masas plūsmas kombinēts process (van Meel et al., 2011). Tvaika molekulu adsorbcija akumulējas virsmā, kamēr sorbcijas mehānismam ir fizikāla vai ķīmiska daba. Ķīmiski saistītais ūdens sablīvējas līdz 1.3 g cm^{-3} blīvumam. Augošos kokos mitrums var sasniegt vairāk nekā 100 %, gan saistītā, gan brīvā ūdens veidā. Pēc koka nociršanas koksne zaudē mitrumu līdz līdzsvara mitruma sasniegšanai ar apkārtējo vidi. Koksnes līdzsvara mitrums pie noteikta relatīvā mitruma ir funkcija no sugas, koksnes veida, vietas koksni, sastāva, ekstraktvielām, vēstures un temperatūras. Zem šķiedru piesātinājuma punkta saistītais ūdens sāk iztvaikot no šūnu sienām (desorbcija žāvējot), un atbilstoši pieaugot relatīvajam mitrumam notiek ūdens uzņemšana šūnu sienās līdz jaunais līdzsvara mitrums tiek sasniegts (absorbcija) (Feilke et al., 2011). Katram konkrētam relatīvajam mitrumam un gaisa temperatūrai ir atbilstošs koksnes līdzsvara mitrums, ko raksturo mitruma uzsūces izoterma (Rowell, Banks, 1985). Pastāv ievērojama atšķirība starp desorbcijas un adsorbcijas izotermu. Desorbcijas līkne atrodas virs adsorbcijas līknes. Šo fenomenu sauc par histerēzi. Pie ļoti zema mitruma koksni brīvās hidroksilgrupas tiek saistītas. Tādējādi nākošajā adsorbcijā pieejamo hidroksilgrupu skaits kopumā ir mazāks. Aplievas koksne uzrāda augstāku mitrumu nekā kodolkoksne. Blīvuma pieaugums rada lielāku pieejamo funkcionālo grupu daudzumu. Hidroksilgrupu attiecību ar piesaistītajām ūdens molekulām pie konstanta relatīvā mitruma neietekmē koksnes blīvums, tā paliek nemainīga. Tā dēļ absolūtais ūdens daudzums korelē ar blīvumu (Feilke et al., 2011). Ekstraktvielas samazina ūdens uzņemšanu, tādēļ kodolkoksnei ir zemāks mitrums salīdzinājumā ar aplievas koksni, jo ūdens vadītspēja caur traheīdām tiek traucēta (Sonderegger, Niemz, 2013; Feilke et al., 2011).

Pēc koka nozāģēšanas vai kodolkoksnes veidošanā, koksne izzūst un poru atvērumi aizveras un bieži pārklājas ar sveķu skābēm, monoterpēniem, taukskābēm un citām ekstraktvielām. Šīs ekstraktvielas nav tikai poru struktūrās, bet atrodas arī šūnu sienās un daļēji šūnu lūmeņos, traucējot šķidrums transportu (Maiet al., 2004).

Ūdens necaurlaidība un dimensiju stabilitāte bieži vien tiek lietoti savienoti un bieži tiek uzskatīti kā viens un tas pats. Tomēr ūdens caurlaidība ir ātruma fenomens un dimensiju stabilitāte ir līdzsvara fenomens (Rowell, Banks, 1985). Lai noteiktu ūdens saturu vai tā izmaiņas laikā ir vairākas metodes, piemēram, ar svēršanu vai rentgenstaru tomogrāfiju. Lai noteiktu mitrumu laikā, to var mērīt gan dinamiski, gan kvantitatīvi, izmantojot atomu magnētisko rezonansi (NMR). Šī metode ļauj nošķirt saistīto ūdeni no brīvā ūdens (van Meel et al., 2011).

Koksnes apstrādes aģentus iedala divās daļās: ūdens atgrūdēji un izmēru stabilizētāji. Bieži tos uzskata par vienu un to pašu, bet tie darbojas atšķirīgi. Ūdens atgrūdēju apstrādes efektivitāti var definēt kā apstrādes spēju novērst vai kontrolēt šķidruma uzņemšanas ātrumu, piemēram, iemērķšana vaskā vai silikona eļļā. Dimensiju stabilizācijas efektivitāti var definēt kā spēju samazināt vai novērst uzbriecšanu un rukumu koksnei. Koksnes dimensiju stabilitāte ir atkarīgāka no uzņemtā ūdens daudzuma, nevis ūdens uzņemšanas ātruma. Piemērota apstrāde samazina šūnu sienu polimēru hidroksilgrupu daudzumu, kas samazina ūdeņraža saišu veidošanās vietas (Rowell, Banks, 1985). Pārklājumi darbojas kā barjeras pret ūdens transportu un samazina ūdens uzsūces ātrumu. Tie var samazināt arī koksnes žūšanas ātrumu. Krāsām un pārklājumiem uz ūdens bāzes ir augstāka ūdens saistības spēja nekā uz šķīdinātāju bāzes. Acetilēta koksne būtiski uzlabo izmēru stabilitāti pie dažādiem mitrumiem, jo acetilgrupas aizņem telpu šūnu sienās, tādējādi samazinot ūdens daudzumu, ko var absorbēt. Uzbriecšanas daudzums ir atkarīgs no modifikācijas līmeņa (van Meel et al., 2011). Īslaicīgu koksnes sasaldēšanu izmanto, lai uzlabotu koksnes īpašības. Iepriekš sasaldēta koksne palielina ūdens caurlaidību, tādējādi samazinot žāvēšanas laiku. Sasaldēšanu izmanto, lai samazinātu koksnes rukumu un tā radītos defektus žāvējot. Tomēr sasaldēšanas efekta iedarbība ir atkarīga no koksnes sugas, dažām samazinot rukumu vairāk kā 20 % (Sonderegger, Niemz, 2013). Hemicelulozes ir galvenās brīvo –OH grupu saturētās un koksnes hidrofilākā ķīmiskā sastāvdaļa. Tomēr to zemās polimerizācijas pakāpes un amorfās un sazarotās struktūras dēļ, hemicelulozes ir jutīgākas pret hidrolīzi. Atkarībā no apstrādes apstākļiem, papildus daļējai hemicelulozes aizvākšanai var notikt: daļēja lignīna aizvākšana, celulozes kristalizācijas samazināšana un polimerizācijas pakāpes izmaiņa un acetilgrupu aizvākšana. Lielāka ūdens uzņemšana apstrādātiem zemā vai vidējā temperatūrā un spiedienā paraugiem var tikt izskaidrota ar porainības palielināšanos apstrādes ietekmē. Augstāka apstrādes temperatūra (120 °C) izraisa lielākas izmaiņas koksnes audu struktūrā (Popović et al., 2013).

1.8.5. Temperatūra

Līmsavienojuma īpašības kopumā pasliktinās, palielinoties temperatūrai un mitrumam. Tomēr, ja tecēšanas robežspriegums materiālam netiek sasniegts, tā stiprība un stingums var atgriezties sākotnējā stāvoklī. Ilgtermiņā līmsavienojumu degradācijas ātrumu nosaka temperatūra, mitruma un spriegumu līmenis. Paaugstinātā vai pazeminātā temperatūrā līmsavienojumā var rasties iekšējie spriegumi atšķirīgo materiālu termisko izplešanās koeficientu dēļ. Polimēri kļūst mīksti paaugstinātā temperatūrā un trausli zemā temperatūrā. Ilgtermiņa paaugstinātā temperatūrā tie var oksidēties vai pirolizēties. Līmsavienojuma servisa temperatūrai jābūt 10-20 °C zem līmes stiklošanās temperatūras (Custódio et al., 2009). Paaugstinātā temperatūrā līmes stingums samazinās, kas ietekmē līmsavienojuma stiepes stiprību. Pieaugot temperatūrai no 20 līdz 70 °C, stiepes stiprība samazinājās par 13-31 % ar PU veidotiem koksnes līmsavienojumiem (Stoeckel et al., 2013).

Atkarībā no līmes veida, līmsavienojuma presēšanas temperatūra ir atšķirīga – istabas un paaugstinātā temperatūrā. D'Amico et al. (2010) konstatēja, ka katrai līmei eksistē maksimālā presēšanas temperatūra, kuru sasniedzot līmsavienojuma stiprības rādītāji samazinās, jo sāk notikt līmes termiskā sagrūšana. Presēšanas temperatūra virs 150 °C rada pārmaiņas ne tikai polimēros (sadalīšanās), viskozitātes samazināšanās, līmes trūkums šuvē, bet arī koksnes virsmā, piemēram, koksnes šūnu deformācija vājo saišu slānī. Presēšanas temperatūrā virs 120 °C notiek koksnes termiskā modifikācija, samazinot koksnes mehāniskās īpašības. Tajā hidroksilgrupas, kas ir visreaģētspējīgākā daļa, tiek pārveidotas. Turklāt koksnes virsma kļūst skābāka (etiķskābes veidošanās no hemicelulozes). Tomēr jāņem vērā arī pakļaušanas laiks – īsam apstrādes laikam nav ievērojams efekts uz līmsavienojuma stiprību, kamēr ilgāks apstrādes laiks (vairākas stundas) un temperatūra virs 150 °C samazina koksnes tehnoloģiskos

parametrus. Temperatūra ietekmē arī koksnes virsmas polaritāti - polaritāte nemainījās zem 100 °C, bet virs tās strauji samazinājās koksnes slapējamība (D'Amico et al., 2010).

1.8.6. Spriegumu veidošanās

Galvenais līmsavienojuma veidošanas mērķis ir spriegumu pārnese no viena konstrukcijas komponenta uz otru. Līmsavienojumos bieži šī pārnese notiek starp atšķirīgiem materiāliem ar atšķirīgām īpašībām. Līmsavienojuma dažādo materiālu stingums ir galvenais faktors spriegumu pārnesei (Custódio et al., 2009). Vairums spriegumu ir iekšēji un būtiski struktūrai (Mader et al., 2011; Custódio et al., 2009). Zināms, ka spriegumu koncentrācija pārlaiduma līmsavienojumiem rodas slogotu galu reģionos. Spriegumu galvenās komponentes ir bīde, kura rodas pie dažādām substrātu deformācijām, un atslāņošanās atraujot no plaknes (Fitton, Broughton, 2005). Kopējo sprieguma maksimumu rada ārēji pieliktais spriegums. Sistēmā spriegumi ir minimāli, ja izmantoti stingrs substrāts (piemēram, tērauds vai ar šķiedrām pastiprināti polimēri) un elastīga līme (dažas akrila un poliuretāna līmes). Savukārt maksimāli spriegumi veidojas, ja izmantoti elastīgi substrāti (piemēram, koksne) un stingas līmes (piemēram, epoksīda līme). Sagrūšanas spriegumi koncentrējas līmsavienojuma galos (vai perimetrā) un līmē. Ja salīmētais laukums ir pietiekams, lai spriegums varētu pārdalīties līmes slānī, tad sprieguma koncentrāciju tālāk ietekmē līmes īpašību izmaiņas. Ūdens var plastificēt līmi un līmsavienojuma perimetru, samazinot stingumu un radot iekšējos spriegumus (Custódio et al., 2009). Koksnes uzbriešana rada iekšējo spriegumu starp koksni un līmi, ierosinot savienojuma priekšlaicīgu sagrūšanu. Līmes iedalās divās klasēs: 1) līmes šuvē polimerizējošas līmes, kuras ir stipri šķērssaistītas, veidotas no stingriem monomēriem; un 2) iepriekš polimerizētas līmes – viegli šķērssaistīti polimēri ar elastīgu pamata ķēdi, bet par lielu, lai iekļūtu šūnu sienās. No tā izriet, ka uz vietas polimerizējošās līmes var veidot izturīgus savienojumus, ja tās var stabilizēt koksnes šūnu sienas, tādējādi izplatot sprieguma gradientu koksne. Iepriekš polimerizētās līmes ir pietiekami elastīgas, lai pārdalītu spriegumu līmes slānī (Frihart et al., 2010). Līmes cietēšanas laikā notiek ūdens vai šķīdinātāja iztvaikošana kā rezultātā rodas tilpuma rukums, un līmes šķīdums sacietē. Līme brīvi var pārvietoties perpendikulāri substrātam, bet ne tam paralēli. Kad līme sāk sacietēt, pie noteikta punkta tā vairs nav spējīga relaksēties un uzglabā elastīgo enerģiju. Sekas tam ir plaisu veidošanās, atslāņošanās vai adhēzijas darba samazināšanās. Pat ja līmei ir laba adhēzija ar koksni, līmsavienojums var sagrūt ekspluatācijas laikā. Spriegumi līmē var rasties ne tikai cietēšanas laikā, bet arī no temperatūras izmaiņām, ūdens absorbcijas vai desorbcijas, apkārtējiem vides apstākļiem un novecošanās. Sekas parasti ir adhēzijas zudums (spriegumu iekšējā enerģija tiek atņemta no adhēzijas darba) un plaisu veidošanās (spriegumu iekšējā enerģija ir lielāka kā kohēzija dažos punktos no veidošanās līdz novecošanai). Spriegumu koncentrācijas var rasties no defektiem vai ģeometriskiem pārtraukumiem. Nevēlama spriegumu pārdale starp līmi un substrātu rodas no kompozicionāliem pārtraukumiem vai saišu veidošanās mehānismiem. Uz vietas polimerizējošās līmes ir zem molekulāras pirms cietēšanas, aizpilda poras un iespiežas šūnu sienās. Pēc sacietēšanas koksnes robežvirsmā tiek dimensionāli stabilizēta pret mitrumu un ir daļēji atvieglota spriegumu koncentrācija. Iepriekš polimerizētas līmes ir ar ļoti lielu molekulārmasu un elastīgas, kas atvieglo spriegumu pārdali līmes slānī. Tilpuma izmaiņas rada iekšējos spriegumus. Tie var rasties no mitruma, temperatūras vai žūšanas un līmes slāņa cietēšanas. Spriegumus daļēji var kontrolēt, kontrolējot reoloģiskos parametrus (Mader et al., 2011). Iespējamās tilpumā pārvirza līmes šuvē radušos spriegumus koksne, lai izvairītos no spriegumu koncentrācijas bojātajās šūnās, kas radušās pēc virsmas apstrādes. Augstas sprieguma zonas var rasties arī pie krasām robežām starp līmi un substrātiem, ja tiem ir atšķirīgi elastības moduļi, bet iespējamās tilpumā var nodrošināt mazāku materiālu gradientu robežvirsmas apgabalā (Paris, Kamke, 2015). Adhēzijas stiprība starp pārklājumu un virsmu ir saistīta ar spriegumiem, kas attīstījušies pārklājumā, un kura samazinās uzkrātās enerģijas dēļ.

Pārklājuma adhēzijas stiprību ietekmē termisko un higroskopisko spriegumu relaksācija un spriegumi, kas attīstījušies sacietēšanas procesa laikā (Ozdemir, et al., 2009).

Daudzie spriegumu izkliedes modeļi parāda, ka biezāka līmes šuve palīdz labāk izkliedēt līmes/substrāta robežvirsmā radušos bīdes spriegumus, kas samazina plaisu rašanos. Tomēr eksperimentālie rezultāti uzrāda, ka stiprība samazinās, pieaugot līmes šuves biezumam. Līmes šuves biezums 0.1 mm eksperimentāli uzrāda visaugstāko līmsavienojuma stiprību (diapazonā no 0.05 līdz 1.0 mm) (Raftery et al., 2009). Galīgo elementu metodes analīze ļauj novērtēt gan līmes daudzuma vai tā sastāva mainīšanu, gan līmes elastības moduļu izmaiņas līmsavienojumos, un to izmanto, lai simulētu spriegumu sadalījumu līmsavienojumos (Fitton, Broughton, 2005). Lai gan galīgo elementu metodes analīze uzrāda, ka maksimālais bīdes un atraušanas spriegums palielinās ar līmes šuves biezuma palielināšanos, tomēr vidējais spriegums samazinās (Raftery et al., 2009). Pētījumos ar mainīgu līmes šuves garumu un biezumu lielas spriegumu koncentrācijas novērotas plānākai līmes šuvei un īsākai līmes šuvei (mazākai par 40 mm). Līmes šuves minimālajam garumam jābūt vismaz 60 mm, lai novērstu pārlietu sprieguma koncentrāciju (Broughton, Hutchinson, 2001).

Spriegumus var samazināt ar piemērotu dizainu, konfigurāciju, ģeometriju, pieliktā virziena un materiālu izvēli (Custódio et al., 2009; Mader et al., 2011). Viena no tehnikām kā samazināt spriegumu koncentrāciju, ir izmantot līmes šuvi ar mainīgiem moduļiem, lai atbrīvotu augstu spriegumu koncentrāciju gala reģionos pārlaiduma paraugiem. Eksperimentāli, izmantojot atšķirīgas līmes ar dažādiem elastības moduļiem vai izlases veidā rūdot līmi pārlaiduma paraugu galos, pierādījies, ka gradētu moduļu līmes šuve palielina savienojuma stiprību. Ir vēlami zemāki spriegumi, tomēr jāņem vērā, ka viena līme var uzrādīt atšķirīgus robežspriegumus un deformācijas salīdzinājumā ar citām. Parasti zema moduļa līmēm ir zemāka robežstiprība. Tādējādi optimālam sprieguma sadalījumam jāņem vērā arī stiprība tāpat kā modulis, lai nodrošinātu, ka viens no līmes reģioniem nesagrūst priekšlaicīgi. No galīgo elementu analīzes var secināt: maksimālie atraušanas spriegumi gala reģionos ir atkarīgi no šajos reģionos esošās līmes moduļa. Augsta moduļa līmes pārejas vietu nevajag veidot reģionā, kur notiek stiepes atraušana, lai novērstu otru maksimālo spriegumu koncentrāciju šajā pārejas punktā. Zema moduļa līmes pārlaiduma paraugiem gala reģionos palielina bīdes spriegumu un samazina bīdes spriegumus, kas radušies augsta moduļa līmēm. Jo līmsavienojumā gala reģionos zemāks līmes modulis, jo vairāk bīdes jāuzņem augsta moduļa līmēm savienojuma vidū (Fitton, Broughton, 2005).

1.9. Koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmēšanas tehnoloģijas

Tradicionāli koksni uzskata par sausu, ja tās mitrums ir zem šķiedru piesātinājuma punkta. Par slapju uzskata koksni, kuras mitrums ir virs šķiedru piesātinājuma punkta. Veidojot līmsavienojumus būvniecībā, koksnes mitrumam jābūt robežās no 12 līdz 18 %. Koksne ar mitrumu robežās no 18 % līdz šķiedru piesātinājuma mitrumam ir koksne ar paaugstinātu mitrumu. Šajās robežās ir apgrūtināta koksnes līmēšana ar plaši pielietotām līmēm (Sterley, 2004). Koksni pēc tās mitruma var iedalīt dažādi, piemēram, sausas koksnes mitrums ir 5-12 % robežās (gaisa sausai koksnei 15-20 %; istabas sausai koksnei 8-12 %); mitras koksnes mitrums parasti ir robežās 30-40 %; svaigi cirstai koksnei mitrums var būt robežās 40 līdz pat 240 %; slapjai koksnei mitrums ir robežās 60-120 % (Kops, 1998). Šobrīd koksnes līmsavienojumu standarti nosaka maksimālo koksnes mitrumu un maksimālo atšķirību starp diviem atsevišķiem tās kopā salīmējamiem gabaliem. Galvenais arguments, kāpēc pieņemts līmēt koksni tikai ar mitrumu zem 18 %, ir tas, ka pārlietu liela līmes iespiešanās var notikt pie koksnes augstāka mitruma un tradicionālās līmes var "izskalot no šuves" vai atšķaidīt ar ūdeni, kas var radīt "sausu" līmes šuvi. Istabas temperatūrā ātri cietējošo līmju ieviešana radīja jaunas iespējas līmēšanas tehnoloģiju attīstībai, samazinot presēšanas laiku. Jaunās līmes ir ar samazinātu mobilitāti un ātru molekulu izmēra palielinājumu cietēšanas laikā. Samazinātā mobilitāte rada

ierobežotu līmes iespīšanas, kas ir svarīgi koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmēšanā (Sterley, 2012).

Salīmējot dēļus pirms žāvēšanas, var ievērojami samazināt slīpēšanas darbus, laiku un naudas līdzekļus. Koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmēšana modernizē zemas kvalitātes koksnes apstrādes procesus, padarot tos efektīvākus ar defektu izzāģēšanu un ķīļtapas savienojumu veidošanu (Serrano et al., 2010).

Ekonomiski un tehniski ir izdevīgi apstrādāt koksni kamēr tā vēl ir dabiskā stāvoklī, slapja un elastīga, bet tradicionālās līmēšanas tehnoloģijas pieprasa, ka koksne jāizžāvē līdz mitrumam no 9 līdz 14 % (skatīt 1.7. attēlu). Paaugstināta mitruma līmēšanas tehnoloģija ir efektīvāka par tradicionālo, jo pieļauj zemas kvalitātes izejmateriālu uzlabošanu (Pommier et al., 2005).

1.7. att. **Standarta tehnoloģijas etapi (pa kreisi) salīdzinājumā ar koksnes ar paaugstinātu mitrumu etapiem (pa labi)** (Pommier et al., 2005)

Sākotnējie koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmēšanas pētījumi (20.gs. 60-70.gadi) balstījās uz tradicionālajām PRF un MUF līmēm ar apsildāmu presēšanu (Mantanis et al., 2009; Sterley et al., 2004). 90os gados līmes sistēma Greenweld® (Jaunzēlande) parādījās tirgū kā ķīļtapas savienojumu veidojoša līme svaigai un nežāvētai koksnei. Sistēma sastāv no modificētiem PRF sveķiem, cietinātāja un amonjaka kā cietēšanas katalizatora. Greenweld® veiksmīgi ieviesa koksnes līmēšanas industrijā Jaunzēlandē, Austrālijā, Apvienotajā Karalistē un ASV (Mantanis et al., 2009; Pommier et al., 2005). Citas līmju sistēmas, ko izmanto mitras koksnes ķīļtapu savienojumiem, ir PRF/tanīns un PRF/soja (Sterley, 2012). Mitras koksnes salīmēšanas tehnoloģijā ieviesa divkomponentu sistēmu SoyBond® (ASV), kas sastāv no hidrolizētiem sojas proteīniem un tradicionālās PRF līmes (Mantanis et al., 2009; Pommier et al., 2005). Greenweld® 2008.gadā bija vienīgā līme tirgū, kas sertificēta nesošām koksnes konstrukcijām. Vairums testos (90 %) sagrūšana mitras koksnes līmsavienojumiem notiek koksnē, lai gan tradicionālajā līmēšanā sagrūšana parasti notiek līmes šuvē (Pommier et al., 2005). Lipke 2005.gadā praktiski izmēģināja Greenweld® tehnoloģiju sienas paneļu karkasu ražošanai no mitras koksnes, izmantojot ķīļtapu savienojumus. Francijā tika izveidota mitras koksnes līmēšanas pilotrūpnīca, apvienojot vairākus industriālās kokrūpniecības uzņēmumus (Mantanis et al., 2009). Mitras koksnes līmēšanai izmanto arī vienkomponta PU līmes, kuras ir piemērotas pateicoties to cietēšanas ķīmijai mitruma ietekmē (Sterley et al., 2004). Ūdens

šajā gadījumā nav šķērslis, bet gan cietēšanas reakcijas ierosinātājs. Šāda tipa līmes ir piemērotas koksnē ar paaugstinātu mitrumu līmēšanai, jo to ir iespējams pielietot gan ķīļtapas savienojumu, gan plakanu savienojumu veidošanai. PRF koksnē līmju sniegums ir ļoti zināms, jo PRF līmes ir apstiprinātas un lietotas koksnē konstrukcijām jau 50 gadus. PU-koksnē līmsavienojuma īpašības turpretī tiek vēl pētītas. Ilgtermiņa ilgizturība, šļūdes izturība, temperatūras atkarīga šļūde PU līmēm vēl joprojām nav ļoti izprasta, lai apsvērtu šīs līmes lietošanu strukturāliem pielietojumiem. Par daudzsoļiem pētījumu rezultātiem koksnē ar paaugstinātu mitrumu ķīļtapu savienojumu veidošanai ziņo vairāki autori Verreault (1999), Lange et al. (2000), Sterley (2004), Karastergiou et al. (2008) un Mantanis (2009). Paplašinātu pārskatu par mitras koksnē līmēšanu autori ir Sterley (2004), Källander et al. (2005), Dunky et al. (2008). Projekti par mitras koksnē līmēšanu realizēti Zviedrijā (Serrano et al., 2011) un Francijā (Pommier et al., 2006; Simon, Bredesen, 2009) (Sterley, 2012). Lai arī pieaug vienkompontu PU līmju izmantošana nesošām koksnē konstrukcijām, joprojām pastāv vairāki ierobežojumi šo līmju izmantošanā. Viens no tiem ir samazināta sagrauve pa koksnī, ja līmsavienojums tiek testēts pie augsta mitruma. Saskaņā ar Ziemeļamerikas standartiem (atkarībā no koka sugas un testēšanas procedūras) līmsavienojuma robežvērtība sagrauvei pa koksnī ir 80 %, testējot bīdes slodzē slapjā stāvoklī garumā vai biezumā līmētas konstrukcijas. Izmantojot vienkompontu PU, sagrauve pa koksnī ir tikai 20 % slapjos apstākļos, 80 % sausos apstākļos. Eiropā nav noteikta robežvērtība sagrauvei pa koksnī slapjos apstākļos. Pamatā trūkst pieejas, lai uzlabotu sagrauvi pa koksnī slapjos apstākļos, jo specifiski iemesli šim fenomenam vēl nav zināmi. PRF un MUF līmes var nodrošināt prasības arī slapjos apstākļos, bet līmju izmantošanu ierobežo formaldehīda emisija. Eiropā stiprība, šļūde un delaminācija ir svarīgākie parametri koksnē līmsavienojumu strukturālās drošības noteikšanai (Kläusler, 2014). Ierobežojums, izmantojot PU līmi ir tas, ka līmes šuvei jābūt pēc iespējas plānākai (≤ 0.3 mm biezai). Plāna līmes šuve nepieciešama, lai novērstu gaisa ieslēgumu veidošanos līmes šuvē. Arī PU veidotiem līmsavienojumiem pastāv no temperatūras atkarīga deformācija ilgtermiņā, tomēr šļūde ir līdzīga PRF līmei. PU līmju augstāks elastīgums var nodrošināt palielinātu šuves stiprību augstākas sagraušanas enerģijas dēļ. Nav iegūtas būtiskas atšķirības starp presēšanas režīmiem: priedes koksnī ar mitrumu pirms līmēšanas 35-130 % (blīvums $410-740 \text{ kg m}^{-3}$), vienkompontu PU līmei Purbond HB110 pie četriem dažādiem spiediena režīmiem 0.5 MPa 60 min un 120 min, 1.0 MPa 60 un 120 min; egles koksnī ar vidējo mitrumu 44 % un blīvumu 450 kg m^{-3} , izmantotā līme Purbond HB 110, spiediena režīms 60 min 1.0 MPa. Pārbaudēs 46 rezultāti no 48 apmierināja līmes šuves standarta minimālās prasības (EN 14080). Neapmierinošus rezultātus ieguva paraugiem ar augstu ekstraktvielu saturu un blīvumu 670 kg m^{-3} . Sākotnējā bīdes stiprība pēc presēšanas ir 22-50 % no beigu stiprības pēc žāvēšanas krāsnī. Neliels stiprības pieaugums iegūts paraugiem pēc 24 stundu izturēšanas salīdzinājumā ar uzreiz pēc presēšanas testētiem paraugiem. Līmes sacietēšana nav notikusi pilnīgi pēc 24 stundām no presēšanas brīža. Gala stiprība vairāk attiecināma uz koksnē stiprību, jo sagraušana notika pa koksnī (78 % gadījumos) (Sterley et al., 2004). Savukārt citos pētījumos PU savienojumu būtiski zemākās stiprības vērtības (10 %) salīdzinājumā ar sausas koksnē izmantošanu par substrātu. Vairāki zinātnieki pierādījuši, ka vienkompontu PU un koksnē ar paaugstinātu mitrumu līmsavienojumos uzlabo stiprību salīdzinājumā ar sausu koksnī (Barboutis, Vasileiou, 2013).

Mitrā līmēšanas tehnoloģijā, izmantojot jūras priedi (*Pinus pinaster*) ar mitrumu virs 30 % ($30 \% < MS < 70 \%$), iegūtais elastības modulis saplāksnim bija augstāks salīdzinājumā ar tradicionālo tehnoloģiju. To var izskaidrot ar stiepes spriegumu koncentrēšanos žāvēšanas procesa laikā slapjajiem paneļiem. Atkarībā no deformācijas virziena relaksācija notiek atšķirīgi: tangenciālā virzienā relaksācija ir vislielākā; garenvirzienā relaksācija nenotiek. Saplāksnis tiek veidots no perpendikulāri orientētām kārtām. Slapjā stāvoklī salīmētiem saplākšņiem relaksācija nav iespējama žāvēšanas laikā. Uzkrājušies spriegumi mitrajā līmēšanas tehnoloģijā dod augstāku moduli, ieguvums 45 % lieces pārbaudēs radiālā un garenvirzienā. Papildus tiek iegūta uzlabota struktūras stabilitāte, jo mitrā līmēšana ļauj

absorbēt sagriešanos un plaisu rašanos (Pommier et al., 2005). Bieži vien, salīmējot vairākus vērptus dēlus ar paaugstinātu mitrumu (20 %) pareizā kombinācijā, var iegūt augstu formas stabilitāti un mazāku plaisu izplatīšanos, tos žāvējot (Eriksson et al., 2004).

Koksnes mitrums līmēšanas procesa laikā ir vissvarīgākais faktors gan ņemot vērā koksnes sugu, gan līmes veidu. Broughton un Hutchinson pētījumā par koksnes mitruma ietekmi uz līmsavienojuma bīdes stiprības rezultātiem izmantoja duglāzijas un ozola masīvkoksni un divas vienkomentu PU līmes. Iegūtie rezultāti pierāda, ka PU ir jutīga pret mitrumu. Līmsavienojumu bīdes stiprība samazinās par 74-77 % (duglāzija) vai 99 % (ozols), pieaugot koksnes mitrumam no 10 % līdz > 22 %. Līmsavienojumu sagrāve notika kohezīvi līmes slānī, kas izskaidrojams ar līmes reakciju ar mitrumu, radot CO₂ un gaisa ieslēgumus (Broughton, Hutchinson, 2001).

Sagraušanas enerģiju G_f definē kā laukumu zem sprieguma-deformācijas līknes un novērtē, atņemot elastīgo deformāciju no iegūtā grafika (skatīt 1.8. attēlu). Tādējādi tikai neelastīgo deformāciju ietver G_f aprēķinā. Līknes nelineārā deformācijas pieaugošā daļa ietver plastisko deformāciju līmei, dažas mikroplaisas līmes šuvei vai koksnes materiālam. Pēc maksimālā sprieguma sasniegšanas līknes dilstošā daļa uzrāda pieaugošo parauga sagraušanu.

Apzīmējumi:

- Līmes šuves sprieguma pret deformāciju līkne, ņemot vērā elastīgo deformāciju
- Līmes šuves sprieguma pret deformāciju līkne, neietverot elastīgo deformāciju

1.8. att. **Sprieguma pret deformāciju līkne līmes šuvei** (Serrano et al., 2010)

Mitri līmētas koksnes stiprība ir augstāka salīdzinājumā ar žāvētas koksnes līmētiem paraugiem. Sagraušanas enerģija zemākā ir masīvkoksnei salīdzinājumā ar mitras un žāvētas koksnes līmsavienojumiem. Paraugu izgatavošanai izmantota vienkomenta, mitrumā cietējoša poliuretāna līme. Iegūtie rezultāti masīvkoksnei: stiepes stiprība 5.26 ± 0.70 MPa, sagraušanas enerģija 302 ± 41 Nm m⁻²; mitras koksnes līmētiem paraugiem stiepes stiprība 5.85 ± 0.56 MPa, sagraušanas enerģija 323 ± 100 Nm m⁻²; žāvētas koksnes līmētiem paraugiem stiepes stiprība 3.88 ± 0.33 MPa, sagraušanas enerģija 489 ± 65 Nm m⁻² (Serrano et al., 2010).

1.10. Nodaļas secinājumi

Līmsavienojuma kvalitāti ietekmē daudzi un dažādi faktori – izmantotie materiāli (koksne, līme) un tā fizikāli-ķīmiskās īpašības, līmēšanas procesa parametri un apkārtējās vides faktori, kā arī šo faktoru mijiedarbība.

Būtiski ņemt vērā paaugstināto koksnes mitrumu, kas var pasliktināt līmsavienojuma izveidošanos un tā kvalitāti. Ūdens var fizikāli bojāt līmi, to hidrolizējot. Tā klātbūtne var radīt nestabilu līmes/substrāta robežvirsmu. Iespiežoties koksnes virsmā, radīt stiprības zudumu pašam substrātam. Savukārt uzbriešanas rezultātā radušies iekšējie spriegumi var pastiprināt procesa efektu, jo tie papildina ārēji pieliktos spriegumus līmsavienojumā.

Līmsavienojumu var pētīt ar dažādām metodēm un kontaktlēkļa mērījumi ir viena no metodēm virsmas enerģijas un adhēzijas veidošanās noteikšanas metodikām. Ķīmiski

heterogēniem materiāliem kā koksnei virsmas brīvās enerģijas raksturošanai iesaka skābes-bāzes metodi, kas sniedz visplašāko informāciju par virsmas enerģiju un tās komponentiem. Tomēr, lai noteiktu koksnes virsmas parametrus, ir jāizmanto vismaz trīs testēšanas šķidrumi kontaktleņķu noteikšanai, no kuriem diviem jābūt polāriem, bet vienam nepolāram.

Divu fāžu mijiedarbību var izskaidrot ar adhēzijas darbu. No iegūtajiem virsmas brīvās enerģijas rezultātiem var aprēķināt termodinamisko adhēzijas darbu. Tomēr termodinamiskā adhēzijas darba izmantošana praksē, lai noskaidrotu korelāciju ar praktisko līmsavienojuma adhēzijas darbu, nav tik vienkārša it sevišķi, ja substrāts ir koksne. Pētījumos maz izziņāts koksnes mitruma ietekme uz koksnes līmsavienojumu termodinamisko adhēzijas kvalitāti un līdz šim nav pierādīta korelācija starp termodinamisko un praktisko adhēzijas darbu koksnes substrātu līmsavienojumiem.

Tā kā adhēzijas veidošanās mehānisms ir sarežģīts, to līdz šim nav izdevies izskaidrot ar vienu vienīgu teoriju. Koksnes līmsavienojuma veidošanos var izskaidrot ar mehāniskā iekļīšanās fenomena, adsorbcijas jeb termodinamiskās, vājā robežslāņa un ķīmisko un molekulāro saišu teoriju kopumu.

Rezultātā nepieciešami pētījumi par koksnes mitruma, koksnes un līmju īpašību ietekmi uz līmsavienojuma termodinamisko adhēzijas darbu un tā saistības ar līmsavienojuma stiprību novērtējums.

2. MATERIĀLI UN METODIKA

Nodaļa satur informāciju par izmantotajiem koksnes materiāliem un līmju īpašībām. Aprakstītas līmsavienojumu iegūšanas metodes un izejmateriālu un līmsavienojumu īpašību pētīšanas metodes.

2.1. Materiāli

2.1.1. Koksnes materiāli

Pētījumiem izmantoja parastās egles (*Picea abies* L.Karst.) un parastās priedes (*Pinus sylvestris* L.) koksnes paraugus. No nežāvētas egles un priedes zāģmateriāla izzāģēja 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. Blīvums parastās egles koksnei $390 \pm 37 \text{ kg m}^{-3}$ un parastās priedes koksnei $509 \pm 15 \text{ kg m}^{-3}$ pie $+(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ temperatūras, $(65 \pm 5) \%$ R.H. Paraugiem blīvums noteikts saskaņā ar standarta ISO 3131:1975 aprēķina metodiku. Ja pētījumiem izmantoti paraugi ar citiem izmēriem, tie norādīti pie konkrētās metodikas.

Metodēs atbilstoši standarta EN 302 prasībām izmantoja standartā noteiktās koka sugas materiālus un paraugu izmērus.

2.1.2. Līmes

Ekspperimentiem izmantotas 6 dažādas koksnes materiālu salīmēšanai paredzētas līmes: četras vienkomponta poliuretāna, viena divkomponentu poliuretāna un viena polivinilacetāta. Tehniskie dati par līmēm no ražotāju tehnisko datu lapām apkopoti 2.1. tabulā. Visas līmes paredzētas koksnes-koksnes līmsavienojumu iegūšanai. 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 līmju ražotāju līmes koksnes-koksnes līmsavienojumiem, kuras deklarētas kā ūdens izturīgas līmes atbilstoši D4 klasei (EN 204).

Izmantoto līmju raksturlielumi

Līmes nosaukums	Bostik 800 PU	Cascol	PURBOND® HB S049	Vilats	PU Timber Max	Silva Aqua
Ražotājs	Bostik AB	Akzo Nobel Bygglim AB	Henkel	Tenachem SIA	Bison International N.V.	Casco Schönox Sweden AB
Darbā piešķirtais apzīmējums	LīmeI	LīmeII	LīmeIII	LīmeIV	LīmeV	LīmeVI
Pielietojums	Vienpusēja līme, lai līmētu koku pie koka, betona, tērauda, alumīnija utt.	Koka-koka, koka-metāla un dažādu plastmasas materiālu līmēšanai	Inženiertehnisko koksnes produktu ražošanai	Putu PS, PU, minerālvates pielīmēšanai pie dažādām virsmām, tai skaitā pie zāģmateriāliem, koksnes plātnēm, metāla, betona, ķieģeļiem un ģipškartona. Citu līmsavienojumu (koks-koks, betons-betons, stikls-stikls, PVC-PVC, metāls-metāls) iegūšanai.	Visu veidu koka salīmēšanai savā starpā vai pielīmēšanai pie laminētām plastmasām, metāla, akmens, betona un dažādiem sintētiskiem materiāliem. Īpaši piemērota konstrukciju līmēšanai un restaurācijai.	Piemērota logu un durvju uzstādīšanai, mēbeļu līmēšanai. Izmanto kokrūpniecībā un mēbeļu rūpniecībā.
Polimēra bāze	Poliuretāns	Poliuretāns	Poliuretāns	Poliuretāns	Poliuretāns	Polivinilacetāts
Vien- vai divkomponentu	Vienkomponenta	Vienkomponenta	Vienkomponenta	Divkomponentu	Vienkomponenta	Vienkomponenta
Cietēšanas mehānisms	Aukstā cietēšana, mitruma ietekmē	Aukstā cietēšana, mitruma ietekmē	Aukstā cietēšana, mitruma ietekmē	Aukstā cietēšana, cietēšana, ķīmiski reaģējot sajauktiem komponentiem	Aukstā cietēšana, mitruma ietekmē	Aukstā cietēšana, iztvaikojot ūdenim

2.1. tabulas nobeigums

Līmes nosaukums	Bostik 800 PU	Cascol	PURBOND® HB S049	Vilats	PU Timber Max	Silva Aqua
Krāsa	Brūni dzeltena	Bezkrāsas	Smilškrāsas	A komponents – gaiši pelēka; B komponents – ar brūnu nokrāsu	Bezkrāsas	Balta
Sajaukšanas attiecība	Nav	Nav	Nav	10:3 (pēc svara)	Nav	Nav
Blīvums, g cm^{-3}	1.25	1.12	1.16	~1.5 pie +23 °C	~1.3	1.09 pie +25 °C
Sauso vielu saturs, %	100	100	100	n.d.	~100	~50
Viskozitāte	6.5-9.5 Pa s, ģeometrija 4, 10 apgr.min ⁻¹ , +20 °C	~2.4 Pa s, +25 °C	24 Pa s, ģeometrija 6, 20 apgr.min ⁻¹	A komp. 48 ± 5 Pa s; B komp ~0.12 Pa s, ģeometrija 20	n.d.	12 Pa s, ģeometrija 6, 20 apgr. min ⁻¹
Patēriņš, g m^{-2}	~ 100	100-300	120-180	750-1500	200	100-250
Montāžas laiks, min	n.d.	< 15	4 pie +20 °C, 65 % R.H.	~60 pie +(23 ± 2) °C	30	< 8 pie +20 °C
Presēšanas laiks, minūtes	120 pie +20 °C un 65 % R.H.	n.d.	10 pie +20 °C, 65 % R.H.	n.d.	240 pie +20 °C	~25
Stiprības pieaugums	Galīgā stiprība pēc 7 dienām pie +18 °C un 60 % R.H.	Galīgā stiprība pēc 24 stundām	n.d.	Galīgā stiprība pēc ~24 stundām	Galīgā stiprība pēc 24 stundām pie +20 °C	n.d.
Bīdes stiprība, MPa	> 10	n.d.	n.d.	≥ 3 (EN 1465)	n.d.	n.d.
Izturība pret mitrumu	D4 klase saskaņā ar EN 204/205	D4 klase EN 204	n.d.	n.d.	D4 klase EN 204	D3 klase EN 204/205

n.d. – nav datu jeb nav dots

2.1.3. Citi materiāli

Testēšanas šķīdumi kontaktleņķa noteikšanai. Kontaktleņķa noteikšanai un virsmas brīvās enerģijas aprēķināšanai izmantoti trīs testa šķīdumus: diiodometānu kā nepolāru šķīdumu (99 +%, tīrs, ražotājs ACROS Organics), un divus polārus: attīrītu ūdeni (filtrēts ar apgriezto osmozi, demineralizēts attīrīšanas sistēmā TKA, 0.2 μ S) un etilēnglikolu (99 +%, īpaši tīrs, ražotājs ACROS Organics) ar zināmām virsmas spraiguma komponentu vērtībām 2.2. tabulā.

2.2. tabula

Testa šķīdumu virsmas brīvās enerģijas parametri (Erbil, 1997)

Testa šķīdums	Virsmas enerģija (γ_L), mN m ⁻¹	Dispersijas komponente (γ_L^D), mN m ⁻¹	Skābes komponente (γ_L^+), mN m ⁻¹	Bāzes komponente (γ_L^-), mN m ⁻¹
Dijodometāns	50.8	50.8	0.0	0.0
Etilēnglikols	48.0	29.0	1.9	47.0
Ūdens	72.8	21.8	25.5	25.5

Piesātināti sāls šķīdumi koksnes mitruma nodrošināšanai. Dažāda koksnes mitruma nodrošināšanai izmantoja 5 sāls šķīdumus (skatīt 2.3. tabulu). Gatavojot šķīdumu, sāli pievienoja par 10–15 % vairāk kā norādīts 2.3. tabulā, lai šķīdumā paliktu neizšķīduši sāls kristāli, kas nodrošina nemainīgu mitrumu eksikatorā, kondicionējot koksni ar mitrumu virs 12 %.

2.3. tabula

Piesātinātu sāls šķīdumu parametri

Izmantotais sāls	Piesātināta sāls šķīduma koncentrācija, g/100 ml	Mitrums virs sāls šķīduma istabas temperatūrā, %
NaCl	26	76
(NH ₄) ₂ SO ₄	75	80
KNO ₃	25	93
K ₂ SO ₄	60	97
H ₂ O	-	100

2.2. Izmantotās iekārtas un mērinstrumenti

Reometrs līmju reoloģisko īpašību noteikšanai. Anton Paar GmbH (Austrija), Modular Compact Rheometer MCR 302 ar kompresoru un gaisa sausinātāju. Izmantots oscilācijas režīms ar konstantu frekvenci 1 Hz un deformāciju 5 %. Testēšanas temperatūra (23 ± 0.2) °C, izmantotā ģeometrija: paralēlā plātne ar Ø 25 mm

Goniometrs kontaktleņķa noteikšanai. DataPhysics Instruments GmbH (Vācija), OCA20 ar elektroniskās dozēšanas iekārtu E-MD. Kontaktleņķa noteikšanas metodika: sēdošā piliena metode ar video reģistrāciju un uzņemto video katru analīzi, izmantojot dinamisko izsekošanas režīmu. Kontaktleņķi noteica ar Laplasa piliena kontūras nogludināšanas un optimizācijas metodi.

Mikrotoms līmēto koksnes paraugu mikroskopijai izgatavošanai. Microm International GmbH (Vācija), HM 315. Paraugu izmēri aptuveni 40 × 20 × 20 mm, paraugu biezums no 10 līdz 20 μ m ar ± 2 μ m precizitāti.

Epifluorescences mikroskops koksnes anatomiskās struktūras un līmes iespiešanās dziļuma noteikšanai. Carl Zeiss Jena GmbH (Vācija), Axioskop 40. Izmantotais palielinājums 16x + 5x.

Profilometri virsmas raupjuma noteikšanai. Izmantoto profilometru raksturlielumi apkopoti 2.4. tabulā.

2.4. tabula

Izmantoto profilometru raksturlielumi

Ražotājs	Mahr GmbH (Vācija)	
Modelis	Mahr Perthometer M2	Marsurf PS1
Mērījuma diapazoni, μm	-	350/180/90 (mainās automātiski)
Mērījuma gājiena garums L_t , mm	5.6	5.6
Mērīšanas spēks, mN	~0.7	~0.7
Mērīšanas veids	tausts	tausts
Noteiktie parametri	R_a	$R_a, R_z, R_{max},$

Atomspēka mikroskops virsmas ģeometrijas noteikšanai. NT-MDT Co., AFM Solver P47-PRO. Paraugu izmēri 20×20 mm un 1–2 mm biezums. Faktiskais skenēšanas laukums no 10×20 μm līdz 20×20 μm .

Iekārta līmsavienojumu stiepes, bīdes, spiedes stiprības noteikšanai. Zwick GmbH & Co. KG, Zwick Roell Z100. Testēšanas temperatūra $+(23 \pm 2)$ °C. Izmantotais testēšanas spēks un pārvietošanās ātrums atkarīgs no nosakāmā parametra un testēšanas metodikas. Parametri norādīti pie konkrētā parametra noteikšanas metodikas.

Prese līmsavienojumu iegūšanai. Gottfried Joos Maschinenfabrik GmbH & Co. KG, JOOS LAP 150. Izmantotais presēšanas spiediens, laiks un temperatūra, kā arī izmantotie paraugu izmēri norādīti pie konkrētās metodikas.

Autoklāvs atslāņošanās stiprības noteikšanai. Autoklāvs, kas spējīgs uzturēt absolūto spiedienu 625 kPa (virsspiedienu 525 kPa) kopā ar vakuuma sūkni, kas spējīgs samazināt spiedienu autoklāvā 20 kPa zem absolūtā (80 kPa zem nominālā atmosfēras spiediena) un iegūt absolūto spiedienu vismaz 600 kPa (virsspiedienu 500 kPa) (skatīt 2.1. attēlu).

2.1. att. Autoklāvs aprīkots ar vakuumsūkni

Pašbūvētā iekārta. Līmsavienojumu izgatavošanai izmantoja pašbūvētu presi no 3×3 cm metāla kvadrātcaurules ar 2 mm sienas biezumu. Paraugu presēšanai izmantoja atsvarus, kas nodrošināja 295 kPa spiedienu. Iekārtas skice dota 2.2. attēlā.

2.2. att. Pašbūvētā prese

P – koksnes paraugs

2.3. Metodikas

2.3.1. Koksnes anatomiskās struktūras noteikšana

No nežāvētas egles un priedes zāģmateriāla izzāģēja 10 paraugus ar aptuveniem izmēriem $50 \times 50 \times 30$ mm attiecīgi šķiedru, tangenciālā un radiālā virzienā. Pēc tam paraugus sazāģēja vēl mazākos (apmēram $40 \times 20 \times 20$ mm) tā, lai tos varētu ievietot mikrotomā un plastificēja vismaz divas dienas etilēnglikola šķīdumā. No plastificētās koksnes ar mikrotomu nogrieza paraugu 10 līdz 20 μm biezumā. Koksnes anatomisko struktūru noteica ar epifluorescences mikroskopu Axioskop 40 (80-kārtīgā ar $16\times + 5\times$ palielinājumā).

2.3.2. Koksnes mitruma noteikšana

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

2.3.3. Virsmas raupjuma noteikšanas metodika

Koksnes un sacietējušas līmes (uzklāta uz polietilēna sloksnes) virsmas raupjumu noteica 3 paralēlajiem paraugiem ar atomspēka mikroskopu un divu veidu profilometriem.

Koksnes paraugu sagatavošana. No nežāvētas egles un priedes zāģmateriāla izzāģēja 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° leņķī. Šāds zāģējums izvēlēts, lai izvairītos no izteiktas koksnes tangenciālā vai radiālā virziena anizotropijas ietekmes. Izzāģētie 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 ripzāģi pārklāto koksnes virsmu nozāģēja 1 līdz 2 mm biezumā. Virsmas raupjumu noteica ar atomspēka mikroskopu AFM Solver P47-PRO (NTMDT Co.) $10 \times 20 \mu\text{m}$

līdz $20 \times 20 \mu\text{m}$ lielai virsmai, izmantojot daļējo kontakta režīmu un taustu NSG10 ar platīna pārklājumu. Mērījumos 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 mērījumiem).

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 (vidējais aritmētiskais raupjums absolūtajām vērtībām) vērtību, ar Mahr Perthometer M2 noteica R_a , R_{max} (maksimālais virsotnes augstums) un R_z (maksimālais attālums starp dziļāko un augstāko vietu desmit punktu augstuma mērījumiem).

2.3.4. Līmju reoloģisko īpašību noteikšana

Līmju reoloģiskās īpašības noteica, izmantojot konstantas frekvences un mainīgas deformācijas oscilācijas testēšanas režīmu viskoelastīgiem šķīdumiem. Elastīgās un viskozās komponentes modulūkus 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 modulūkus 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 analītiskajiem 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.

Pārāk liels vai pārāk mazs paraugs var radīt mērījuma kļūdu (skatīt 2.3. attēlu). Tāpēc uzklāj mazliet lielāku parauga daudzumu, nekā tas ir nepieciešams mērījumam, un pirms mērījuma uzsākšanas noņem lieko daudzumu ar papīra salveti. Nepieciešamais parauga vidējais lielums 0.5-1.0 g.

2.3. att. Pareiza parauga izveidošana

Pēc homogēna maisījuma iegūšanas un paraugu uzlikšanas uz Peltjē plates, nekavējoties uzsāka testēšanu. Attālums starp rotācijas virsmu un Peltjē termostatisko plati jeb līmes slāņa augstums (d) visos mērījumos bija vienāds (0.5 mm).

2.3.5. Līmes iespiešanās dziļuma noteikšana

Līmes iespiešanās dziļumu noteica ar epifluorescences mikroskopu un rentgenstaru tomogrāfu.

Paraugu sagatavošana. Paraugus ievietoja eksikatoros virs piesātināta sāls šķīduma līdz konstanta koksnes mitrums (koksnes parauga masas) iegūšanai. Koksnes mitrums virs 20 % iegūts ar vakuuma sūkņa ILMVAC PGFV 56/4C-11R/0105 (Ilmvac GmbH) un reaktora palīdzību (skatīt 2.4. attēlu). Reaktoru piepildot ar ūdeni, paraugus piesūcināja ar ūdeni, izturot vēl 60 minūtes. Pēc procesa beigām lieko ūdeni notecināja un paraugus izvietoja eksikatoros virs piesātināta K_2SO_4 sāls šķīduma līdz konstantas masas iegūšanai. Koksnes mitrumu zem 20 % ieguva, paraugus izturot virs piesātinātu sāļu šķīdumiem (skatīt 2.3. tabulu).

2.4. att. Vakuuma sūkņa un reaktora iekārtas shēma

V – vakuuma sūknis; R – reaktors paraugu piesūcināšanai

Līmēšana. Līmes iespiešanās dziļuma pētījumiem izmantoja 2 dažādas tehnoloģijas līmsavienojuma izveidošanai. Pirmajā gadījumā līmi uzklāja uz vienas vai abām salīmējamajām virsmām. Līmes patēriņš $100\text{--}400\text{ g m}^{-2}$, saspiešanas spiediens ar līmšpilēm 40 līdz 60 kPa. Līmsavienojumus izturēja istabas temperatūrā ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) 6 stundas. Otrajā gadījumā līmi uzklāja uz abām salīmējamajām virsmām (200 g m^{-2} uz katras virsmas) un presēja ar 295 kPa spiedienu no 0.5 līdz 3 stundām (atkarībā no līmju ražotāju noteiktās specifikācijas) nodrošināts, izmantojot pašbūvētu iekārtu. Konkrētais 295 kPa spiediens izvēlēts, lai modelētu līmēto koksnes konstrukciju (*glulam*) ražošanas tehnoloģiju.

Līmes iespiešanās dziļuma noteikšana ar epifluorescences mikroskopu. Pēc līmes sacietēšanas paraugus sazāģēja mazākos (apmēram $40 \times 20 \times 20\text{ mm}$) paraugos, lai varētu ievietot mikrotomā HM 315. Paraugus plastificēja etilēnglikola un galda biešu sulas (komponentu attiecība 5:1) šķīdumā, turot tos vismaz divas dienas. Biešu sula izmantota kā koksnes iekrāsošanas reaģents. No plastificētās koksnes ar mikrotomu tika nogriezti paraugi 10 līdz $20\text{ }\mu\text{m}$ biezumā. Līmes slāņa biezumu un līmes iespiešanās dziļumu koksne noteica ar epifluorescences mikroskopu Axioskop 40 (80-kārtīgā ar $16\times + 5\times$ palielinājumu), izmantojot UV zilo filtru. Par līmes iespiešanās dziļumu pieņemta līmes šuve kopā ar līmi, kas iespiedusies koksnes substrātos uz abām pusēm no līmes šuves.

Līmes iespiešanās dziļuma noteikšana ar rentgenstaru tomogrāfu. Pēc līmes sacietēšanas paraugus sazāģēja mazākos (apmēram $5 \times 5 \times 20\text{ mm}$). Paraugus skenēja ar Gentes universitātē (Ghent University, Beļģija) konstruētu rentgenstaru tomogrāfu. Izzāģēto paraugu nostiprina uz grafīta stieņa platformas, kas pārbaudes laikā griežas ap savu asi (rotācijas solis 0.18°). Rentgenstaru avota, nanofokusa caurules, fokālais izmērs ir 900 nm. Paraugus skenēja pie 60 kV sprieguma, $14\text{ }\mu\text{A}$ strāvas stipruma un iedarbības laiku 500 ms katram attēlam. Atkarībā no blīvuma skenējamais paraugs daļu staru absorbē vairāk, daļu mazāk un caurejošie stari krīt uz matricas līdzīgi kā fotoaparātā, veidojot melnbaltu attēlu (skatīt 2.5. attēlu). Ar

datorprogrammas filtru palīdzību tiek noņemti fona trokšņi, lai uzlabotu attēlu. Izmantotais rentgenstaru tomogrāfs attēlots 2.6. attēlā.

2.5. att. Rentgenstaru tomogrāfijas pārbaudes shematiskais attēlojums¹

2.6. att. Rentgenstaru tomogrāfs²

No iegūtajiem attēliem noteica līmes iespiešanās dziļumu, lielāko gaisa ieslēgumu lielumu līmes šuvē, agrīnās un vēlīnās koksnes platumu, kā arī lielāko sveķu kanālu lielumu. Kopējais parauga noskenētais attēls sastāv no apmēram 1000 slāņiem. Mērījumu biežums: iespiešanās dziļums ik pēc 10 slāņiem 5 vietās; gaisa ieslēgumu lielums, agrīnās un vēlīnās koksnes platums, sveķu kanālu lielums ik pēc 20 slāņiem 2 vietās.

2.3.6. Kontaktlēnķa noteikšanas metode

Katrai koka sugai un mitrumam izmantoja vismaz divas paralēlo paraugu kopas. Koksnes paraugus kondicionēja eksikatoros virs piesātinātiem sāls šķīdumiem (skatīt 2.3. tabulu) līdz konstantas paraugu masas sasniegšanai. Pēc divām nedēļām kondicionētajiem paraugiem noteica mitrumu ar žāvēšanas metodi. Katram testa šķidrumam un paraugam reģistrēja kontaktlēnķus vismaz 10 pilieniem. Testa šķidruma piliena tilpums 3 μ l. Testa šķidruma pilienus uz parauga virsmas uzlika, izmantojot elektroniskās dozēšanas iekārtas šļirci. Testa šķidruma pilienus 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 kontaktlēnķi noteica ar Laplasa piliena kontūras nogludināšanas un optimizācijas metodi, kas iekļauta DataPhysics OCA20 programmatūrā.

¹ <http://academic.sun.ac.za/saf/services/services8.html>

² <http://www.ugent.be/bw/dfwm/en/research/woodlab/equipment>

2.3.7. Brīvās enerģijas aprēķināšanas metode

Cietu vielu (koksnes un līmes) virsmas brīvo enerģiju, tās Lifšitca van der Valsa, skābes un bāzes komponentes aprēķināja pēc Skābes-Bāzes metodes (Gingl u.c., 2002).

Aprēķinam nepieciešamo kontaktleņķa vērtību katram pilienam ieguva, reģistrētās kontaktleņķa vērtību izmaiņas dinamiku linearizējot un ekstrapolējot uz piliena uzlikšanas momentu.

Virsmas brīvo enerģiju aprēķināja pēc nomērītajām vidējām kontaktleņķa vērtībām katram testa šķidrumam. Virsmas brīvo enerģiju aprēķināja pēc 2.1. vienādojuma, izmantojot 2.2. tabulā dotās testa šķidrumu virsmas spraiguma vērtības un DataPhysics OCA20 programmatūru (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, N m^{-1} ;
 γ^{LW} - virsmas brīvās enerģijas Lifšica van der Valsa komponente, N m^{-1} ;
 γ^{+} - virsmas brīvās enerģijas elektronu-akceptora komponente, N m^{-1} ;
 γ^{-} - virsmas brīvās enerģijas elektronu-donora komponente, N m^{-1} ;
simboli s , l un v pie γ atbilst attiecīgi cietas vielas, šķidruma vai gāzveida fāzei.

Aprēķināto vērtību standartnovirzes un determinācijas koeficientus aprēķināja ar DataPhysics OCA20 programmatūru.

2.3.8. Termodinamiskā adhēzijas darba aprēķināšana

Termodinamisko adhēzijas darbu (W_A) aprēķināja no iegūtajām virsmas enerģijas vērtībām. Virsmas enerģijas polārās un dispersās komponentes vērtības aprēķināja, izmantojot Owens-Wendt-Rabel-Kälbe pieeju, kā arī ņemot vērā ūdens klātbūtni koksnes-līmes sistēmā (Baldan, 2012; Clint, Wicks, 2001). Owens-Wendt-Rabel-Kälbe metode ir iekļauta DataPhysics OCA20 programmatūrā.

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 - cietas vielas vai šķidruma brīvā virsmas enerģija, N m^{-1} ;
pakāpes rādītāji pie γ apzīmē virsmas enerģijas disperso (d) vai polāro (p) komponenti;
apakšējie rādītāji - ūdenim (w), koksnei (s) vai līmei (g).

2.3.9. Līmsavienojuma adhezīvā stiprība stiepē-bīdē

Adhezīvo stiprību stiepē-bīdē noteica saskaņā ar standarta EN 302-1:2013 prasībām, pieliekot spēku paraugiem līmes kārtiņas plaknes virzienā, nosakot bīdes stiprību. Katrai izturēšanas metodei nepieciešami 10 paralēlie paraugi ar 20×150 mm izmēriem. Pēc līmsavienojuma izturēšanas noteiktos apstākļos (skatīt 2.5. tabulu), tos pakļāva bīdes slodzei.

Paraugu izturēšanas laiks un veids pirms bīdes stiprības testēšanas

Izturēšanas metode	Izturēšanas veids un laiks
A1	Izturēšana standarta apstākļos, tas ir, apkārtējā vidē ar temperatūru $+(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ un relatīvo gaisa mitrumu $(65 \pm 5) \% \text{ R.H.}$ (references paraugi).
A2	4 dienu izturēšana aukstā ūdenī $+(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Paraugus testē mitrā stāvoklī pēc izņemšanas no ūdens.
A3	4 dienu izturēšana aukstā ūdenī $+(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Izturēšana standarta apstākļos līdz sākotnējās masas iegūšanai. ^a Paraugus testē sausā stāvoklī.
A4	6 stundu mērcēšana vārošā ūdenī, 2 stundu izturēšana aukstā ūdenī $+(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Paraugus testē mitrā stāvoklī.
A5	6 stundu mērcēšana vārošā ūdenī, 2 stundu izturēšana aukstā ūdenī $+(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Izturēšana standarta apstākļos līdz sākotnējās masas iegūšanai. ^a Paraugus testē sausā stāvoklī.
A6	72 stundu izturēšana paaugstinātā temperatūrā $+(50 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Pirms paraugus ievieto krāsnī, tos ietin alumīnija folijā. Paraugus testē karstā stāvoklī.
A7	72 stundu izturēšana paaugstinātā temperatūrā $+(70 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Pirms paraugus ievieto krāsnī, tos ietin alumīnija folijā. Paraugus testē karstā stāvoklī.
A8	72 stundu izturēšana paaugstinātā temperatūrā $+(90 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Pirms paraugus ievieto krāsnī, tos ietin alumīnija folijā. Paraugus testē karstā stāvoklī.

^{a)} Sākotnējās masas pielāide $+2 \%$, -1% .

Paraugus slogoja stiepē ar testēšanas ātrumu $(2.0 \pm 0.5) \text{ kN min}^{-1}$, līdz tie sagrūst, un nosakot maksimālo pielikto spēku F_{max} . Katram testa paraugam vizuāli novērtēja arī sagrūšanas intensitāti pa koksnes slāni. Bīdes stiprību (f_v) aprēķināja, izmantojot 2.3. vienādojumu:

$$f_v = \frac{F_{max}}{A} \quad (2.3.)$$

kur A - līmsavienojuma laukums, mm^2 (200 mm^2);

f_v - bīdes stiprība, N mm^{-2} ;

F_{max} - maksimālais pieliktais spēks, N .

Bīdes stiprību izteica kā vidējo vērtību no desmit mērījuma rezultātiem, N mm^{-2} . Sagrūšanu pa koksni izsaka kā vidējo no desmit rezultātiem, izteiktu $\%$.

2.3.10. Līmsavienojuma izturības pret atslāņošanas noteikšana

Izturību pret atslāņošanas noteica saskaņā ar standarta EN 302-2:2013 prasībām. Substrātu izgatavošanai izmantoja parastās egles koksni ar blīvumu $(450 \pm 25) \text{ kg m}^{-3}$ pie $(12 \pm 1) \%$ mitruma ar izmēriem $500 \times (150 \pm 5) \times (30 \pm 1) \text{ mm}$. 2 paralēlo paraugu izgatavošanai izmantoja 12 substrātus (viens paraugs sastāv no 6 substrātiem, veidojot 5 līmes šuves). Lai noteiktu līmsavienojuma izturību pret atslāņošanas, līmsavienojumus cikliski piesūcināja un žāvēja. Paraugus piesūcināja ar ūdeni, tos iegremdējot un izturot mainīgā spiedienā autoklāvā. Autoklāvā spiedienu samazināja līdz $(25 \pm 5) \text{ kPa}$ absolūtajam spiedienam un izturēja 15 minūtes. Atvienoja vakuumu un pielika absolūto spiedienu $(600 \pm 25) \text{ kPa}$ vienu stundu. Šīs procedūras ciklu atkārtoja vēl vienu reizi, kopā izturot paraugus ūdenī divus ciklus ar kopējo laiku 2 stundas un 30 minūtes. Pēc tam līmsavienojumu strauji atdzesēja un žāvēja gaisa plūsmā ar zemu mitrumu.

Katram paraugam līmsavienojuma atslāņošanas (D) aprēķina, izmantojot 2.4. vienādojumu:

$$D = \frac{l_1}{l_2} \times 100 \quad (2.4.)$$

kur D - atslāņošanās, %;
 l_1 - kopējais atslāņošanās garums no abām līmsavienojuma pusēm, m;
 l_2 - līmes šuves kopējais nominālais garums, m.

2.3.11. Līmsavienojuma stiprība stiepē perpendikulāri līmsavienojuma plaknei

Stiprību stiepē perpendikulāri līmsavienojuma plaknei noteica saskaņā ar standarta EN 302-3:2013 prasībām. Līmsavienojumu, kas bija novecināts cikliskā temperatūras un mitruma iedarbībā, slogoja stiepē, perpendikulāri līmsavienojuma plaknei. Noteica testēto paraugu sagrūšanas raksturu un stiepes stiprību.

Atsauces un novecināto paraugu testēšanas rezultāta iegūšanai katram izmantoti 8 paralēlie paraugi. Novecināšana ietver 4 ciklus. Katrs cikls ietver 3 secīgus izturēšanas režīmus (skatīt 2.6. tabulu).

2.6. tabula

Cikliskās novecināšanas nosacījumi

Režīms	Izturēšanas ilgums, stundas	Temperatūra, °C	Relatīvais mitrums, %	Izmantotais piesātinātā sāls šķīduma sastāvs gaisa mitruma nodrošināšanai
A	24	50 ± 2	87.5 ± 2.5	KNO ₃ (84.78 ± 2.5) % R.H. pie 50 °C (25 g/100 ml)
B	8	10 ± 2	87.5 ± 2.5	KCl (86.77 ± 0.39) % R.H. pie 10 °C (35.5 g/100 ml)
C	16	50 ± 2	≤ 20	LiCl (11.10 ± 0.22) % R.H. pie 50 °C (83 g/100 ml)

Paraugus slogoja stiepē ar testēšanas ātrumu (5.0 ± 1.0) kN min⁻¹, līdz tie sagrūst. Noteica maksimālo pielikto spēku F_{max} . Stiepes stiprību perpendikulāri līmsavienojumam ($f_{t,90,max}$) aprēķināja, izmantojot 2.5. vienādojumu:

$$f_{t,90,max} = \frac{F_{max}}{A} \quad (2.5.)$$

kur $f_{t,90,max}$ - stiepes stiprība perpendikulāri līmsavienojumam, N mm⁻²;
 F_{max} - maksimālais pieliktais spēks, N;
 A - līmsavienojuma laukums, mm².

2.3.12. Līmsavienojuma adhezīvā stiprība stiepē-bīdē pēc koksnes rukuma

Koksnes rukuma ietekmi uz adhezīvo stiprību stiepē-bīdē noteica saskaņā ar standarta EN 302-4:2013 prasībām 3 paralēlajiem paraugiem. Pirms līmsavienojuma izgatavošanas, paraugus iztur virs KCl piesātinātā sāls šķīduma, lai vidējais mitrums veidojošiem substrātiem būtu (17 ± 1) %. Bīdes stiprību noteica līmsavienojumiem ar 0.5 mm biezu līmes slāni, pieliekot

spiedes spēku bīdes virzienā. Līmsavienojumu pirms tam žāvē līdz 8.5 % koksnes mitrumam, lai noteiktu koksnes rukuma ietekmi uz līmsavienojuma bīdes stiprību.

Paraugus slogoja spiedē ar testēšanas ātrumu $(20.0 \pm 5) \text{ kN min}^{-1}$, līdz tie sagrūst. Noteica maksimālo pielikto spēku F_{max} . Stiprību bīdē (f_v) aprēķināja, izmantojot 2.6. vienādojumu:

$$f_v = \frac{F_{c,max}}{A} \quad (2.6.)$$

kur f_v - bīdes stiprība, N mm^{-2} ;

$F_{c,max}$ - maksimālais pieliktais spiedes spēks, N;

A - līmsavienojuma laukums (20000 mm^2).

2.3.13. Līmsavienojuma ilgizturība

Par līmsavienojuma ilgizturības parametru izvēlēta bīdes stiprība līmsavienojumiem saskaņā ar standarta LVS EN 14080:2013 D pielikuma prasībām. Koksnes paraugi ($50 \times 50 \times 30 \text{ mm}$) pirms līmēšanas izturēti eksikatoros virs piesātinātiem sāls šķīdumiem (2.3. tabula), kā arī izmantota paraugu vakuumēšana reaktorā (skatīt paraugu sagatavošanu 2.3.7. apakšnodaļā). Trīs šuvju līmsavienojumi izveidoti, izmantojot 4 koksnes paraugus un 1 tonnas hidraulisko rokas presi, nodrošinot 0.003 N m^{-2} spiedienu. Līmes patēriņš 200 g m^{-2} uz abām virsmām, izturēšanas apstākļi atkarībā no līmes ražotāja noteiktā presēšanas laika (skatīt 2.1. tabulu). Katram mitrumam un koksnes sugai izgatavoti 3 paralēlie paraugi, no kuriem viens ir references paraugs (uzglabāts istabas temperatūrā), bet pārējie divi paraugi pakļauti atšķirtīgiem ilgizturības cikliem. Salīmētie paraugi slīpēti ar rokas slīpmašīnu, lai noņemtu līmes pārpalikumu un iegūtu paralēlus ģeometriskos izmērus paraugiem.

Ilgizturības cikli izvēlēti saskaņā ar standarta LVS EN ISO 9142:2003 prasībām.

a) Pirmā veida ilgizturības cikls (paraugi uzturēti 2 ciklus):

- (24 ± 1) stundu ilga izturēšana $+(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ temperatūrā pie relatīvā mitruma $\geq 90 \%$. Mitrums nodrošināts paraugus iztuot eksikatoros virs ūdens;
- (24 ± 1) stundu ilga izturēšana $+(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ temperatūrā pie relatīvā mitruma $\leq 30 \%$. Mitrums nodrošināts paraugus iztuot eksikatoros virs piesātināta MgCl_2 sāls šķīduma ($27.77 \pm 0.25 \%$ R.H. pie 70°C temperatūras);
- (72 ± 1) stundu ilga izturēšana $+(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ temperatūrā pie relatīvā mitruma $\geq 90 \%$;
- (48 ± 1) stundu ilga izturēšana $+(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ temperatūrā pie relatīvā mitruma $\leq 30 \%$.

b) Otrā veida ilgizturības cikls (paraugi izturēti 4 ciklus):

- (24 ± 1) stundu ilga izturēšana $-(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ temperatūrā;
- (72 ± 1) stundu ilga izturēšana $+(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ pie relatīvā mitruma $\geq 90 \%$. Mitrums nodrošināts paraugus iztuot eksikatoros virs ūdens.

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} un 2.4. vienādojumu. Iegūtie rezultāti salīdzināti ar istabas temperatūrā izturēto paraugu jeb references paraugu bīdes stiprības rezultātiem.

2.4. Eksperimentu rezultātu datu apstrādes metodes

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 ņemts vērā Stjūdentā kritērijs pie 95 % ticamības (Arhipova, Bāliņa, 2003).

3. PĒTĪJUMA REZULTĀTI UN TO ANALĪZE

Tālāk aprakstīti koksnes līmsavienojuma termodinamiskā adhēzijas darba ietekmējošie faktori (izejvielu raksturojošās īpašības), kontaktleņķu 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 sugas, blīvuma, ķīmiskā sastāva, gadskārtu gredzenu platuma un daudzuma, agrīnās un vēlīnās koksnes). Virsmas raupjuma palielināšana ne vienmēr rada augstāku stiprību, tāpēc, ka līme nespēj iespiesties virsmas dziļajās ielejās, atstāj tukšumus līmes-koksnes robežvirsmā un rada spriegumu koncentrācijas līmsavienojumā (Moghadamzadeh et al., 2011). Bojātās šūnas izraisa plūksnainu un raupju virsmu. Palielinoties kontaktleņķim un virsmas raupjumam, samazinās līmes adhēzija, radot vājākas līmsavienojuma fizikālās un mehāniskās īpašības (Baharoğlu et al., 2012). Samazinot virsmas raupjumu, samazinās kontaktleņķa vērtības. Zemāka kontaktleņķa vērtība liecina par labāku virsmas slapējamību, kas nodrošina augstu līmsavienojuma stiprību. No otras puses līmes iekļīlēšanai substrātā ir nepieciešama virsma ar noteiktu raupjumu.

Virsmas raupjuma ietekmi uz virsmas slapējamību ir pētījuši daudzi autori, izmantojot Wenzela raupjuma faktoru (r). Wenzel pieņēma, ka r vērtība pieaug, pieaugot raupjumam. Šķietamais kontaktleņķis samazinās ar raupjuma pieaugumu (pie $\theta < 90^\circ$). Wenzel parametrs nav atkarīgs no aktuālās virsmas topogrāfijas parametriem. Balstoties uz termodinamisko analīzi, Wenzel ieviesa šķietamo kontaktleņķi (3.1. vienādojums) (Baldan, 2012; Marshall et al., 2010):

$$\theta_w = \cos^{-1}(D_r \cos \theta) \quad (3.1.)$$

kur θ_w - šķietamais kontaktleņķis, $^\circ$;

D_r - attiecība starp vidējo laukumu aktuālai saskarsmes virsmai un tās projicētai daļai.

Pieņemts, ka raupju virsmu šķidrums pilnībā slapē un neslapētās asās gropes tiek ignorētas. Tomēr izmantojot šo teoriju, nevar paredzēt pareizu eksperimentālo kontaktleņķi. Wenzela vienādojums paredz, ka palielinoties virsmas raupjumam, šķietamais kontaktleņķis samazinās gadījumos pie $\theta < 90^\circ$, bet palielinās gadījumos pie $\theta > 90^\circ$ (Baldan, 2012; Marshall et al., 2010).

Aritmētiskais vidējais virsmas raupjums (3.2. vienādojums) (skatīt 3.1. attēlu) (Gavrilović-Grmuša et al., 2013; Baldan, 2012):

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_{x=0}^{x=l_m} |y| dx \quad (3.2.)$$

kur R_a - aritmētiskais vidējais profila novirzījums, m;

l_m - mērītais garums x (horizontālā) virzienā, m;

Citi parametri raupjuma noteikšanai ir R_z – vidējais pīķu-ieleju augstums, R_{max} – maksimālais individuālais pīķu-ieleju augstums. R_z vērtība ir aritmētiskais vidējais pīķa-ielejas augstums no pieciem secīgiem testēšanas garumiem (3.1. attēlā). R_{max} vērtība ir absolūtais maksimālais pīķa-ielejas augstums visā mērīšanas garumā. R_{max} salīdzinājums ar R_z vērtībām nodrošina izpratni

par pīķu augstumu mainīgumu. Salīdzinājums ar attiecību $R_z/2R_a$ nodrošina informāciju par profila viļņa garuma efektu un viļņa formu, tā kā lielāki viļņa garumi un maza augstuma-raupjuma izkļiede šajā viļņa garumā rezultējas ar mazākām R_a vērtībām un lielām $R_z/2R_a$ vērtībām (Baldan, 2012).

3.1. att. Vidējā virsmas raupjuma (R_a), vidējā pīķu-ieleju augstuma (R_z) un maksimālā individuālā pīķa-ielejas augstuma (R_{max}) aprēķins (Baldan, 2012)

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 (skatīt 2.3.3. apakšnodaļu). Izmantotā AFM mērījumu diapazons ir līdz 2 μm , tādējādi daudzi mērījumi veikti ar profilometriem. Paraugiem noteica tādas virsmas raupjuma raksturošos parametrus kā R_a , R_z un R_{max} . Virsmas raupjuma vērtības sacietējušām līmēm apkopotas 3.1. tabulā.

3.1. tabula

Sacietējušu līmju virsmas raupjums

Līme	Virsmas, uz kuras līme uzklāta	Izmantotā iekārta	R_a , μm
LīmeI	PE	AFM	0.001 ± 0.002
LīmeII	PE	AFM	0.097 ± 0.039
LīmeIII	stikls	profilometrs PS1	2.806 ± 1.447
LīmeIV	stikls	profilometrs PS1	0.584 ± 0.702
LīmeV	stikls	profilometrs PS1	0.079 ± 0.080
LīmeVI	stikls	profilometrs PS1	0.183 ± 0.012

Viszemākā vidējā raupjuma vērtība iegūta LīmeiI ($0.001 \mu\text{m}$), bet visaugstākā LīmeiIII ($2.806 \mu\text{m}$). LīmeiIII cietēšanas laikā izteikti veidojās gāzes ieslēgumi, tāpēc arī virsmas raupjums ir vislielākais. AFM virsmas attēli LīmeiI un LīmeiIII redzami 3.2. attēlā. LīmeiI virsma ir izteikti gluda ar atsevišķiem pīķiem.

a)

b)

3.2. att. Ar AFM noteiktais LīmesI (a) un LīmesII (b) virsmas raupjums

Virsmas raupjuma vērtības nepārklātai egles un priedes koksnei apkopotas 3.2. tabulā. Koksnes paraugi izgatavoti ar atvērtām traheīdām un šķiedru virziens attiecībā pret virsmu ir 45° leņķī. Paraugu virsmas tieši pirms pārbaudes apstrādātas, izmantojot saspiestu gaisu, lai noņemtu putekļus, bet nav speciāli apstrādātas ar smilšpapīru vai frēzi.

3.2. tabula

Nepārklātas koksnes virsmas raupjums

Koksne	Izmantotā iekārta	R_a , μm	R_z , μm	R_{max} , μm
Priede (agrīnā koksne)	AFM	0.792 ± 0.271	0.904 ± 0.361	1.338 ± 0.590
Priede (vēlīnā koksne)	AFM	0.426 ± 0.165	0.643 ± 0.277	0.793 ± 0.311
Egle (agrīnā koksne)	profilometrs PS1	13.005 ± 4.648	-	-
Egle (vēlīnā koksne)	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 vēlīnas koksnes virsmas raupjums ir būtiski ($p < 0.05$) mazāks salīdzinājumā ar egles koksni, kā arī mērījumu izkliede ir daudz mazāka. Agrīnās un vēlīnās priedes koksnes AFM virsmas attēli redzami 3.3. attēlā. Priedes koksnes vidējā raupjuma vērtības ir mazākas, salīdzinot ar citu autoru iegūtajiem rezultātiem, jo atšķiras gan šķiedru virziens, gan izmantotās mērierīces. Ozcan et al. (2012) savos mērījumos ieguva priedes koksnei R_a vērtības 4.32-4.90 μm radiālā un 3.60- 4.88 μm tangenciālā virzienā, attiecīgi R_{max} vērtības 25.0-38.8 μm un 29.8-42.3 μm . 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.

a)

b)

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

Ar līmēm pārklātas koksnes virsmas raupjuma rezultāti apkopoti 3.3. tabulā.

3.3. tabula

Ar līmēm pārklātas koksnes virsmas raupjums

Līme, ar kuru pārklāts	Izmantotā iekārta	R_a , μm	R_z , μm	R_{max} , μm
Priedes koksne				
LīmeI	AFM	0.009 ± 0.013	0.068 ± 0.046	0.135 ± 0.092
LīmeII (uz vēlīnās koksnes)	AFM	0.098 ± 0.070	0.793 ± 0.569	1.677 ± 0.881
LīmeII (uz agrīnās koksnes)	AFM	0.115 ± 0.022	0.844 ± 0.686	2.046 ± 0.626
LīmeIV	profilometrs PS1	6.865 ± 2.010	-	-
LīmeV	profilometrs PS1	4.220 ± 3.004	-	-
LīmeVI	profilometrs PS1	7.440 ± 3.599	-	-
Egles koksne				
LīmeI (uz vēlīnās koksnes)	profilometrs M2	2.601 ± 0.949	12.400 ± 6.116	33.840 ± 17.262
LīmeI	profilometrs PS1	7.071 ± 2.722	-	-
LīmeII (uz vēlīnās koksnes)	profilometrs M2	1.418 ± 0.839	10.250 ± 0.366	18.350 ± 4.025
LīmeII (uz agrīnās koksnes)	profilometrs M2	2.510 ± 0.076	14.800 ± 1.892	23.433 ± 8.110
LīmeII	profilometrs PS1	10.092 ± 4.859	-	-
LīmeIV	profilometrs PS1	7.291 ± 3.584	-	-

Līme, ar kuru pārklāts	Izmantotā iekārta	R_a , μm	R_z , μm	R_{max} , μm
LīmeV	profilometrs PS1	6.021 ± 0.393	-	-
LīmeVI	profilometrs PS1	3.463 ± 0.641	-	-

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. LīmeI 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 $0.009 \mu\text{m}$ ar LīmiI pārklātai virsmai līdz $7.440 \mu\text{m}$ ar LīmiVI pārklātai virsmai. R_a vērtības egles koksnei ir robežās no $1.418 \mu\text{m}$ ar LīmiII pārklātai virsmai, nosakot ar PS1 profilometru. LīmesI pārklājuma uz priedes koksnes un LīmesII pārklājuma uz priedes agrīnās koksnes raupjums, kas noteikts ar AFM, redzams 3.4. attēlā.

3.4. att. Ar AFM noteiktais LīmesI (a) pārklājuma uz priedes koksnes un LīmesII (b) pārklājuma uz priedes agrīnās koksnes raupjums

Līmju izplūšanu uz virsmas un virsmas slapēšanu, ieplūšanu koksnes kapilāros nosaka līmju reoloģiskās īpašības. Kā šīs īpašības ietekmē koksnes mitrums aprakstīts nākamajā nodaļā.

3.2. Līmju reoloģiskās īpašības

Līmju reoloģiskās īpašības (bīdes spriegums, bīdes deformācija, viskozitāte, viskozās komponentes un elastīgās komponentes moduļi, gēla veidošanās punkts) var mainīties dažādu apstākļu (iekšēju un ārēju) iedarbības rezultātā, piemēram, mitruma vai temperatūras rezultātā (Sterley et al., 2012). Šādos gadījumos var veidoties mijiedarbība arī starp sistēmas komponentiem. Reoloģiskās īpašības līmsavienojuma veidojošām izejvielām ir galvenās īpašības, kas nosaka to uzvedību līmsavienojuma veidošanas laikā, piemēram, virsmas slapēšanu, izplūšanu uz virsmas, iespiešanos koksnē, kvalitatīva līmsavienojuma veidošanu ar substrātiem, atvērto un slēgto montāžas laiku, procesa temperatūru un spiedienu.

Poliuretāna līmes nevar pienācīgi sacietēt tilpumā vai biezās līmes šuvēs, jo ārējais slānis, kas sacietē ātrāk bloķē mitruma difūziju nesacietējušā līmes tilpumā (Stapf et al., 2013). Kad ūdens piedalās cietēšanas reakcijā, notiek divas papildus reakcijas. Ūdens reaģē ar PU brīvajām izocianāta grupām, veidojot pārmērīgi daudz CO₂ un augsti reaģētspējīgu amīnu, kas tālāk ar izocianātu grupām veido urīnvielas atvasinājumus (Carrera et al., 2014). Pārmērīga CO₂ veidošanās cietēšanas procesā var radīt līmes izspiešanu no līmes šuves, koksnes uzbriekšanu, gāzes ieslēgumus līmē, papildus pretspiedienu, tādējādi veidojot vāju līmsavienojumu. Brīvais ūdens koksnei ar paaugstinātu mitrumu var ietekmēt līmes gēla veidošanās punktu un cietēšanas procesu.

Gēla veidošanās punkts ir svarīgs rādītājs līmes pielietošanā. Gēla veidošanās laiks ir maksimālais laiks, kurā sistēma atrodas pietiekami šķidrā stāvoklī (Desai et al., 2003). Pāreja no šķidras uz cietas vielas struktūru gēla veidošanās punktā ir fenomens pēkšņai polimēra šķidruma sacietēšanai (Lucio, de la Fuente, 2014; Wang et al., 2009). Gēla veidošanās punktā pēkšņi un neatgriezeniski viskozs šķidrums pārvēršas par elastīgu gēlu un materiālam parādās elastīgas īpašības (Lucio, de la Fuente, 2014). Gēla veidošanās notiek noteiktā kritiskā punktā ar noteiktu polimēra koncentrāciju, temperatūru, uzglabāšanas laiku un citiem faktoriem un atkarīga no reaģentu funkcionalitātes, reaģētspējas un stehiometrijas. Dinamiski viskoelastīgās īpašības ir svarīgas, lai saprastu un kontrolētu šķidru vielu pārejas procesu cietā vielā, un noteiktu dažādu efektu mijiedarbību starp kolodijas dispersijas daļiņām cietēšanas reakcijas laikā (Lucio, de la Fuente, 2014; Wang et al., 2009).

Viskozitāte ir šķidruma pretestība plūsmai, ko rada šķidruma iekšējo slāņu berze. Jo lielāka ir berze starp šķidruma slāņiem, jo lielāks spēks ir jāpieliek, lai tos iekustinātu. Šādu iekšējās berzes pārvarēšanas iedarbības veidu raksturo bīde. Pieliekot šķidruma slāņiem spēku (F), veidojas bīdes spriegums uz noteiktu laukuma vienību (A); bīdes ātrums ir šķidruma slāņu ar augstumu (d) nobīde par attālumu (u). Bīdes ātruma attiecība pret bīdes spriegumu ir viskozitāte (3.5. attēls) (Jaganath, 2004).

3.5. att. Bīdes spriegumu, bīdes ātrumu un viskozitāti raksturojošie parametri (Jaganath, 2004)

A – virsmas laukums; d – slāņa augstums; u – slāņa pārvietojums; F – pieliktais spēks

Bīdes spriegums (τ) ir pieliktā spēka (F) un virsmas laukuma (A) attiecība, izteikta paskālos $\left[\frac{N}{m^2} = Pa\right]$ atbilstoši 3.3. vienādojumam (Jaganath, 2004):

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3.3.)$$

Bīdes deformācija (γ) ir slāņa pārvietojuma (u) un slāņa augstuma (d) attiecība, izteikta kā bezdimensiju lielums atbilstoši 3.4. vienādojumam (Jaganath, 2004):

$$\gamma = \frac{u}{d} \quad (3.4.)$$

Bīdes ātrums ($\dot{\gamma}$) ir bīdes deformācijas ($d\gamma$) un laika intervāla (dt) attiecība, izteikta $[s^{-1}]$ atbilstoši 3.5. vienādojumam (Jaganath, 2004):

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (3.5.)$$

Viskozitāte (η) ir bīdes sprieguma (τ) un bīdes ātruma ($\dot{\gamma}$) attiecība, izteikta [$Pa \cdot s$] atbilstoši 3.6. vienādojumam (Jaganath, 2004):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.6.)$$

Pieaugot sistēmas komponentu mijiedarbībai, materiālā veidojas iekšējās struktūras elementi, kuriem piemīt arī cietam ķermenim raksturīgās īpašības, ko, savukārt, raksturo viskoelasticitāte. Viskoelastīgi materiāli vienlaicīgi apvieno cietam un šķidram ķermenim raksturīgās īpašības (Mezger, 2006; Jaganath, 2004). Viskoelastīgo īpašību raksturošanai ir nepieciešami apstākļi, kuros netiek izjaukta materiāla iekšējā struktūra. Piemērojot struktūrai nepārtrauktu bīdi (piemēram, izmantojot rotācijas viskozimetru), struktūra pēc noteikta laika intervāla pakļausies ārējai mehāniskajai iedarbībai un iekšējās struktūras veidojumi tiks izjaukti. Rezultātā cietās daļiņas un šķidrās fāzes komponenti orientēsies pieliktās bīdes virzienā, tādējādi pārvarot tecēšanas robežspriegumu un veidojot plūsmu ar šķidrumam raksturīgām īpašībām. Piemērojot bīdi dinamiski cikliskā formā (piemēram, izmantojot oscilācijas režīmu), ir iespējams deformēt ķermeni līdz stāvoklim, pēc kura tas spēj atjaunot savu sākotnējo formu un struktūru (Kim et al., 2010; Jaganath, 2004; Barnes et al., 1993). Oscilācijas bīdes plūsmas mērīšanas metodika ļauj pētīt materiālus ne tikai šķidrā stāvoklī, bet arī gumijveida un stiklveida stāvoklī, praktiski no cietēšanas procesa sākuma līdz beigām (Lucio, de la Fuente, 2014).

Dinamiski mehāniskās analīzes laikā pētāmais objekts tiek dinamiski deformēts un vienlaicīgi tiek mērīta bīdes sprieguma vērtība dažādos deformācijas stāvokļos atkarībā no nomērītās bīdes sprieguma vērtības attiecības pret bīdes deformācijas lielumu laikā (Han, 2006; Mezger, 2006; Jaganath, 2004). Sinusoidālo nobīdi starp bīdes sprieguma maksimālo vērtību un bīdes deformācijas vērtību raksturo leņķis δ (Kim et al., 2010; Jaganath, 2004; Barnes et al., 1993). Dinamiskā oscilācijas režīmā bīdes sprieguma, bīdes ātruma un bīdes deformācijas matemātiskās izteiksmes tiek pārveidotas, ietverot fāžu leņķa nobīdes vērtību. Komplekso bīdes spriegumu sinusoidālas kustības apstākļos apzīmē ar τ^* , izteikta [Pa]; komplekso bīdes deformāciju ar γ^* un komplekso bīdes ātrumu ar $\dot{\gamma}^*$, izteikta [s^{-1}] (Mezger, 2006; Kim et al., 2010; Stapf et al., 2013). Matemātiskā formā minētos parametrus izsaka 3.7.–3.9. vienādojumi:

$$\tau^* = \tau e^{-i\delta} \quad (3.7.)$$

$$\gamma^* = \gamma e^{-i\frac{\pi}{2}} \quad (3.8.)$$

$$\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma} e^{-i\delta} \quad (3.9.)$$

kur δ - fāžu leņķis jeb sinusoidālā nobīde starp bīdes sprieguma maksimālo vērtību un bīdes deformācijas vērtību, $i = \sqrt{-1}$.

Komplekso bīdes spriegumu τ^* var izteikt tā veidojošajās komponentēs τ'' - elastīgā bīdes sprieguma komponente, to veido sakarība $\tau^* \cos\delta$ un τ' - viskozā bīdes sprieguma komponente, to veido sakarība $\tau^* \sin\delta$. Matemātiski komplekso bīdes spriegumu apraksta 3.10. vienādojums (Kim et al., 2010; Mezger, 2006):

$$\tau^* = \tau' - i\tau'' \quad (3.10.)$$

Elastīga ķermeņa īpašības apraksta Huka likums, kas norāda, ka elastīgam ķermenim piemīt konstants lielums, kas raksturo noturību pret deformāciju. Reoloģijā noturību pret deformāciju raksturo kompleksais modulis G^* un to izsaka ar 3.11. vienādojumu (Stapf et al., 2013; Kim et al., 2010; Mezger, 2006).

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = G' + G'' \quad (3.11.)$$

Kompleksie moduļi G' un G'' raksturo materiāla elasticitāti. G' ir kompleksā moduļa elastīgā komponente, G'' ir kompleksā moduļa viskozā komponente. Vienkāršotā veidā kompleksos elastīgās un viskozās komponentes moduļus var aprakstīt ar 3.12. un 3.13. vienādojumiem (Stapf et al., 2013; Kim et al., 2010; Mezger, 2006).

$$G' = \frac{\tau^*}{\gamma} * \cos\delta \quad (3.12.)$$

$$G'' = \frac{\tau^*}{\gamma} * \sin\delta \quad (3.13.)$$

kur G' - kompleksā moduļa elastīgā komponente, Pa;
 G'' - kompleksā moduļa viskozā komponente, Pa;
 τ^* - bīdes spriegums, Pa;
 γ - bīdes deformācija;
 δ - fāžu leņķis jeb sinusoidālā nobīde starp bīdes sprieguma maksimālo vērtību un bīdes deformācijas vērtību, °.

Vairumam materiālu, piemēram, līmēm piemīt gan viskozā, gan elastīgā komponente (Stapf et al., 2013; Kim et al., 2010; Mezger, 2006). Fāžu leņķis $\delta = 0^\circ$ norāda uz ideāli elastīgu materiālu, $\delta = 90^\circ$ raksturo ideāli viskozu materiālu. Viskoelastīgam materiālam fāžu leņķis mainās robežās $0^\circ < \delta < 90^\circ$ (Stapf et al., 2013).

Pie konstantas amplitūdas un frekvences moduļu G' un G'' vērtības ir konstants lielums. Notiekot ķīmiskām pārvērtībām struktūrā, piemēram, līmju cietēšanas procesā, veidojas oligomēra dimēri, pēc tam polimērs, kas veicina struktūras veidošanos (skatīt 3.6. attēlu) (Han, 2006).

3.6. att. Stāvokļa pārejas diagramma (Han, 2006).

Polimēru cietēšanas procesu var sadalīt vairākās stadijās, notiekošās pārvērtības raksturo komplekso moduļu G' , G'' un fāžu leņķa δ vērtību izmaiņas laikā. A posmā kompozītam ir stabila šķidruma struktūra. Kompleksā moduļa G'' vērtība ir lielāka par G' , un kompozītam piemīt viskoelastīgam šķidrumam raksturīgas īpašības. B posmā kompleksā moduļa G'' vērtības attiecībā pret G' samazinās – notiek oligomēra virknes garuma pieaugums. Palielinās aglomerātu īpatsvars šķidrā fāzē un veidojas gēla struktūra. Gēla veidošanās stadija noslēdzas ar gēla veidošanās punktu (G' un G'' līkņu krustpunkts). C posmā notiek polimēra struktūras sazaršanās, G' vērtība ir lielāka par G'' un materiālam piemīt viskoelastīgam cietam ķermenim raksturīgas īpašības. Polimēra šķērssaistīšanās rezultātā ievērojami pieaug G' vērtība. D posmā

cietēšanas process ir beidzies (Han, 2006). Elastīgās un viskozās komponentes moduļi ir atkarīgi no temperatūras – tie samazinās, palielinoties temperatūrai (García-Pacios et al., 2011).

Saskaņā ar Winter-Chambon kritērijiem, sekojoša spēka likuma (relatīvas izmaiņas vienā parametrā rezultējas ar proporcionālām izmaiņām citā parametrā) uzvedība pastāv gēla punktā (3.14. un 3.15. vienādojums) (Wang et al., 2009; Lucio, de la Fuente, 2014; Chambon et al., 1986):

$$G'(\omega) = G''(\omega) \sim \omega^n \quad 0 < n < 1 \quad (3.14.)$$

$$G''(\omega)/G'(\omega) = \tan\delta = \tan(n\pi/2) \quad (3.15.)$$

kur $\tan\delta$ - zuduma jeb fāžu leņķa tangenss (skatīt 3.7. attēlu);
 n - relaksācijas eksponente gēla punktā.

Fāžu leņķis $\tan\delta$ nav atkarīgs no frekvences gēla punkta tuvumā un šī sakarība ir plaši pētīta polimēru želatinēšanās procesā un pilnveidota, lai noteiktu gēla punktu (Lucio, de la Fuente, 2014; Wang et al., 2009).

3.7. att. **Fāžu leņķa shematisks attēlojums** (Lucio, de la Fuente, 2014; Wang et al., 2009)

Cietēšanas reakcijas sākumā viskozās un elastīgās komponentes moduļi pieaug lēnām un tādēļ $\tan\delta$ neuzrāda sistemātiskas atšķirības atkarībā no frekvences. Eksistē kritisks novecināšanas laiks visiem paraugiem, pie kura $\tan\delta$ nav atkarīgs no frekvences. Tas norāda, ka sistēma ir sasniegusi gēla punktu un frakcijas kopas struktūra ir makroskopiski filtrēta atbilstoši Winter-Chambon kritērijiem (Lucio, de la Fuente, 2014; Wang et al., 2009). Pēc tam elastīgās komponentes modulis, kas vērtības ziņā ir mazāks kā viskozās komponentes modulis, pieaug daudz straujāk kā otra komponente. Šķidrajā fāzē viskozās īpašības ir dominējošās un vairāk enerģija tiek izkliedēta nekā uzglabāta, un $G'' > G'$ (šķidrumam līdzīga struktūra). Cietā stāvoklī, kad reakcija ir notikusi pilnībā, elastīgās īpašības dominē un enerģija vairāk tiek uzglabāta nekā izkliedēta $G' > G''$ (cietai vielai līdzīga struktūra) (de la Fuente, 2014; Chambon et al., 1986). Polimēra cietēšanas reakcijas laikā var notikt divas pārejas. Pirmā ir reāla ķīmiskā želatinēšanās, bet otrā ir mikrofāzes atdalīšanās (šī pāreja parādās kā $\tan\delta$ maksimums). Mikroželatinēšanās var notikt ar lokālu gēla daļiņu veidošanos (Lucio, de la Fuente, 2014).

Pētījuma laikā noteica tādas viskoelastīgās īpašības kā komplekso dinamisko viskozitāti (η'), 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 (skatīt 2.3.4. apakšnodaļu). Gēla veidošanās punkts ir elastīgās un viskozās komponentes moduļu krustpunkts (skatīt 3.8. attēlu).

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

Mērījumu laikā noteica ūdens ietekmi uz līmes cietēšanas procesu, pievienojot līmei ūdens masas daļu no 0.9 līdz 10.0 %. Pievienotais ūdens daudzums modelē plašu koksnes mitrumu: no žāvētas līdz mitrumam virs šķiedru piesātinājuma punkta. Šādu diapazonu savos pētījumos izmantojusi arī Sterley et al. (2012).

Lai arī pētījumā izmantotās līmes (LīmeI un LīmeV) ir vienkomponta 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 3.9. 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 LīmeiI.

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

Vidējais gēla veidošanās punkta laiks LīmeiI un LīmeiV praktiski nav atkarīgs no pievienotās ūdens masas daļas (skatīt 3.10. attēlu). Gēla veidošanās laiks būtiski ($p < 0.05$) ātrāks bija LīmeiI (apmēram 3 reizes), kas nosaka līmsavienojuma īsāku atvērto montāžas laiku, ja izmanto LīmeiI. Tomēr saglabājas 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 īsā laika periodā ar 2.6 un 5.6 % ūdens piedevu. Tomēr virs un zem šīm ūdens satura 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, kas sakrīt ar ražotāja norādīto atvērto montāžas laiku. Līdz ar to pētījumam izmantoja tikai 2 līmes.

3.10. att. Gēla veidošanās laiks atkarībā no pievienotās ūdens masas daļas

Vienkomponenta PU līmju prepolimēru pamata stuktūra sastāv no mīkstajiem (SS) un cietajiem (HS) segmentiem. SS veidojas no polipievienošanās reakcijas starp hidroksilgrupām no vairāk vai mazāk sazarotiem polioliem un metilēndifenildiizocianātu izomēriem (MDI), veidojot uretāna grupas. Līmes cietēšana sākas pēc tās uzklāšanas uz substrāta un procesu tālāk virza neizreaģējušo MDI reaģētspēja un mitrums (no substrāta un apkārtējās vides). Karbamīnskābe veidojas kā šīs reakcijas starpprodukts, kura pēc tam sadalās par pirmējo amīnu un CO₂ gāzi. Sekojoši amīns (vai piemērots ķēdes paplašinātājs) reaģē ar pāri palikušajiem izocianātiem, veidojot urīnvielas saites, kas ir spēcīgs šķērssaistīšanās punkts galējā polimēra tīklā. Sacietējušā PU poliurīnvielas-poliuretāna grupas attiecina uz cietajiem segmentiem (skatīt 3.11. attēlu) (Carrera et al., 2014, Kläusler et al., 2013). Sacietējuša polimēra mehāniskās īpašības, piemēram, stiprība, stingums vai plastiskums ir atkarīgs no SS un HS attiecības un to mijiedarbības ar kovalentajām saitēm šķērssaistīšanās punktā un papildus ūdeņraža saitēm (Kläusler et al., 2013). García-Pacios et al. (2011) pētījumos pierādīja, ka NCO/OH attiecības pieaugums poliuretāna līmēs palielina elastīgās komponentes moduli saistībā ar cieto segmentu pieaugumu un zemāku fāžu atdalīšanās pakāpi. Kā arī palielina izturību pret paaugstinātu temperatūru (García-Pacios et al., 2011).

3.11. att. Urīnvielas saišu veidošanās

Līmes kompleksās viskozitātes mērījumi nodrošina labu novērtējumu viskozitātes izmaiņām līmes cietēšanas laikā līdz gēla veidošanās punktam. Cietēšanas reakcijas sākumā kompleksā viskozitāte ir mazāka kā gēla veidošanās punktā. LīmeiV iegūta vidēji cieša sakarība starp komplekso viskozitāti gēla veidošanās punktā un pievienoto ūdens daļu – viskozitāte palielinās pieaugot pievienotajai ūdens masas daļai (skatīt 3.22. attēlu), bet LīmeiI šāda ietekme praktiski nav novērojama. Tas liecina, ka LīmeiI ūdens neplastificē. Kompleksā viskozitāte LīmeiI ir stabilāka, vienmērīgāka un prognozējamāka salīdzinājumā ar LīmeiV. Viskozitātes izmaiņas norāda, ka ūdens izraisītas līmes molekulu modifikācijas rada būtiskas izmaiņas tikai LīmesV reoloģiskajās īpašībās.

3.12. att. Kompleksā viskozitāte atkarībā no pievienotās ūdens masas daļas

Poliuretāna funkcionalitātes pieaugums palielina sistēmas viskozitāti un cietēšanas ātrumu. Tā samazina laiku, kas nepieciešams gēla veidošanai un pilnīgai sacietēšanai. Tomēr netika atrasta lineāra sakarība starp dinamiski mehāniskās analīzes rezultātiem, stiepes testu un gēla veidošanās laiku (Shaghayeghi et al., 2014). Vlad, Oprea (2001) savos pētījumos secināja, ka viskozitāte lineāri pieaug palielinoties polimēra koncentrācijai šķīdumā. Savukārt polimēra koncentrācijas pieaugums palielina makromolekulu mijiedarbību, kas nosaka ķēžu fragmentu pārklāšanos. Pie pietiekami augstas polimēra koncentrācijas viskozitāte strauji pieaug, palielinoties tā koncentrācijai un bīdes efekts kļūst ievērojams. Pieaugot bīdes spēkam, elementi sāk orientēties paralēli plūsmas virzienam. Mijiedarbība starp elementiem un vidi samazinās, kādēļ viskozitāte samazinās salīdzinājumā ar sākotnējo viskozitāti (Vlad, Oprea, 2001).

Zināms, ka bīdes relaksācijas modulis $G(t)$ prognozējams saskaņā ar spēka likumu relaksācijai gēla punktā (3.16. vienādojums) (Wang et al., 2009):

$$G(t) = S_g t^{-n} \quad (3.16.)$$

kur S_g - gēla stiprība, Pa sⁿ;
 n - relaksācijas eksponente gēla punktā.

S_g ir relaksācijas modulis gēla punktā ar relaksācijas laiku (t) 1 sekunde. Lai izteiktu gēla stiprību kā $S_g = G(t)t^n$, līdzīgu vienādojumu var piemērot moduļiem $G'(\omega)$ un $G''(\omega)$ gēla punktā (3.17. vienādojums) (Wang et al., 2009):

$$G'(\omega) = G''(\omega) / \tan \delta = S_g \omega^n \Gamma(1-n) \cos(n\pi/2) \quad (3.17.)$$

kur $\Gamma(1-n)$ - Γ funkcija.

Nosakot n vērtību, S_g vērtību var aprēķināt no $G'(\omega)$ vai $G''(\omega)$ gēla veidošanās punktā (izmantojot 3.17. vienādojumu) (Wang et al., 2009).

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 3.13. attēlu). Pievienotā ūdens masas daļa būtiski nozīmīgi neietekmē gēla stiprību, kas liecina par līmes īpašību mazo atkarību no koksnes lielā ūdens satura. 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 LīmeiI tā ir ar pretēju tendenci.

3.13. att. **Gēla stiprība atkarībā no pievienotās ūdens masas daļas**

Poliuretāna līmju salīdzinoši lielo fāžu leņķi cietēšanas laikā parasti izskaidro ar CO₂ gāzes ieslēgumu veidošanos līmē (Stapf et al., 2013). Ūdens klātbūtne līmes šuvē nodrošina mitrumā cietējošu līmju cietēšanu, bet tas izraisa arī CO₂ rašanos. Fāžu leņķa pieaugums cietēšanas laikā dots 3.14. attēlā. Fāžu leņķa pieaugums mērījuma laikā norāda, ka notiek CO₂ 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 LīmiV. Abām līmēm fāžu leņķa pieauguma, palielinoties 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. Gāzu ieslēgumu daudzuma pieaugums, pieaugot koksnes mitrumam, nav novērojams arī no iegūto rentgenstaru tomogrāfijas attēlu analīzes. Tas norāda uz LīmesI un LīmesV piemērotību koksnes ar paaugstinātu mitrumu līmēšanai.

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

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 īsu, līme nespēs pietiekami iespieties koksnē un var veidoties vājš līmsavienojums. Pat ja līmes šķērssaistīšanās notiek un izveidojas saites ar koksni, koksnē 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. Iespiešanās dziļums un koksnes anatomiskā uzbūve

Slapējamība ir virsmas nosacījums, kas nosaka cik ātri šķidrums mitrinās un izplatīsies pa virsmu vai to atgrūdīs, un tas neizplatīsies pa virsmu. Līmēm jāslapē, jāplūst 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 molekulas masa 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 molekulasai, pieaug tās kontaktleņķis un tādējādi samazinās virsmas slapējamība (Gavrilović-Grmuša et al., 2013; Gindl et al., 2003).

Līmju iespiešanās dziļums 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 dziļums ir vēl mazāks. Atšķirīgs iespiešanās dziļums vērojams kodolkoksni un aplievas koksni dēļ strukturālās un ķīmiskās atšķirības (Rowell, Banks, 1985). Iespiešanās tilpumā palielina virsmas laukumu, kurā starpmolekulārie spēki un ķīmiskās saites nodrošina adhēziju, sacietējušā līme nodrošina mehānisko iekļīšanos un notur substrātus kopā. Kopumā zemas viskozitātes līmes iespiežas dziļāk 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), nevienmērīgs temperatūras sadalījums (karstās preses

līmēšanas procesā), neprognozējams līmju bīdes ātrums līmēšanas laikā (ko ietekmē mainīgā viskozitāte) (Gindl et al., 2003).

Paralēli līmes iespiešanās dziļuma noteikšanai noteica tādas koksnes anatomiskās struktūras parametrus kā agrīnās un vēlīnās koksnes platumu, traheīdas platumu, biezumu un garumu, sveķu kanālu lielumu (skatīt 2.3.1. apakšnodaļu). Egles un priedes šķēsgriezuma anatomiskā struktūra, kas iegūta ar mikroskopu, attēlota 3.15. attēlā.

3.15.att. Egles (a) un priedes (b) koksnes anatomiskā struktūra

Koksnes anatomiskās struktūras mērījumos iegūtie rezultāti apkopoti 3.4. tabulā.

3.4. tabula

Koksnes anatomiskās struktūras raksturlielumi

Koksnes suga	Gadskārtas daļa	Gadskārtas platums, μm	Traheīdas platums, μm	Traheīdas biezums, μm	Traheīdas garums, μm	Lielāko sveķu kanālu platums*, μm
Priede	Agrīnā koksne	617.5 ± 240.9	35.1 ± 23.2	33.1 ± 8.3	763.3 ± 503.3	236.9 ± 37.5
	Vēlīnā koksne	736.1 ± 189.3	18.7 ± 7.6	12.7 ± 2.3	-	
Egle	Agrīnā koksne	-	27.3 ± 3.7	30.0 ± 8.0	529.3 ± 319.3	251.5 ± 163.1
	Vēlīnā koksne	1325.0 ± 107.1	17.9 ± 2.2	12.5 ± 3.7	-	

* Sveķu kanālu lielums noteikts paraugiem, kas izzāģēti 45° leņķī pret šķiedru virzienu.

Egles agrīnās koksnes gadskārtas platums neietilpst izmantotās metodikas diapazonā. Kā arī traheīdu garumu vēlīnai koksnei ar pētāmajām metodēm nebija iespējams noteikt. Priedes koksnes traheīdu izmēri ir lielāki salīdzinājumā ar egles koksni, tas ir, traheīdu platums par 22 % ($p < 0.05$) un 5 % ($p > 0.05$) attiecīgi agrīnai un vēlīnai koksnei, traheīdu biezums par 9 % ($p > 0.05$) un 1 % ($p > 0.05$) attiecīgi agrīnai un vēlīnai koksnei, traheīdu garums par 31 % ($p < 0.05$). Agrīnās koksnes traheīdu izmēri ir būtiski ($p < 0.05$) lielāki salīdzinājumā ar vēlīno koksni, tas ir, priedes koksnei par 47 % lielāks traheīdu platums un par 62 % lielāks traheīdu biezums, egles koksnei par 35 % - traheīdu platums un par 58 % - traheīdu biezums. Rezultāti ir salīdzināmi ar citu autoru iegūtajiem datiem, piemēram, Trtik et al. (2007) pētījumos egles traheīdu platums un biezums ir attiecīgi 35.3 ± 5.9 un 35.0 ± 6.4 μm . Pēc Irbe et al. (2013)

pētījuma datiem 27 gadīgai priedei traheīdas platums agrīnajā koksne ir $34.7 \pm 1.6 \mu\text{m}$, vēlinajā koksne $29.3 \pm 1.8 \mu\text{m}$; traheīdas biezums agrīnajā koksne ir $37.7 \pm 2.8 \mu\text{m}$, vēlinajā koksne $24.7 \pm 1.3 \mu\text{m}$; traheīdu garums vidēji agrīnajā un vēlinajā koksne ir $2.1 \pm 0.2 \text{ mm}$ (Irbe et al., 2013).

Līmes iespiešanās uzvedību ietekmē dažādie līmes veidi un sastāvi, koksnes anatomija, ķīmija un līmsavienojumu ražošanas parametri. Dažas līmes, kas satur zemmmolekulārus komponentus var iespiesties koksnes šūnu sienās nano vai pat molekulārā līmenī (Paris, Kamke, 2015). Pastāv atšķirība starp virsmām uz kuras ir uzklāta līme un uz kuras nav, tāpēc līmi klāj uz abām virsmām (Hass et al., 2012). Augstāka temperatūra un spiediens nodrošina daudz labāku iespiešanos koksne (Smith et al., 2002). Lai pārbaudītu pēdējos divus apgalvojumus, pētījumiem izmantotas LīmeI un LīmeII. Apgalvojums, ka pastāv atšķirība starp to, vai līmi uzklāj uz vienas vai abām salīmējamajām virsmām pierādījās pētījumos. No iegūtajiem mikroskopijas attēliem acīmredzams, ka līme iespiežas koksne dziļāk vienā substrātā gadījumos, kad līme uzklāta tikai uz vienas līmsavienojuma virsmas. Tas izskaidrojams ar uzklāšanas metodi, kas mākslīgi veicina līmes izplūšanu uz virsmas, ātrāku virsmas slapēšanu un līmes cietēšanas reakciju salīdzinājumā ar otru substrātu un spiediena pielikšanas virzienu. Tādējādi turpmākajos pētījumos līmi uzklāja uz abiem līmsavienojuma substrātiem. Pētījumos nenovēroja lielu atšķirību starp uzklātās līmes daudzumu un iespiešanās dziļumu koksne, tāpēc, lai izslēgtu līmes patēriņa ietekmi uz rezultātiem, līmes patēriņu izvēlējās vienu, tas ir, 200 g m^{-2} . Lai pārbaudītu spiediena ietekmi uz līmes iespiešanās dziļumu, izvēlējās trīs dažādus spiedienus (40, 60 un 295 kPa). Lielākais spiediens izvēlēts, lai atbilstu ražošanas procesā izmantotajam spiedienam. Iegūta vidēji cieša un cieša korelācija (R vērtība diapazonā no 0.670 līdz 1.000) starp līmes iespiešanās dziļumu un izmantoto spiedienu. Palielinoties pieliktajam spiedienam, palielinās līmes iespiešanās dziļums (skatīt 3.5. tabulu). Tādējādi tālākos pētījumos izmantots augstākais spiediens.

3.5. tabula

Sakarība starp pielikto spiedienu un līmes iespiešanās dziļumu

Koksnes suga	Koksnes mitrums, %	Izmantotā līme	Līmes iespiešanās dziļums atkarībā no pieliktā spiediena, μm			Korelācija, R
			40 kPa	60 kPa	295 kPa	
Priode	14.4	LīmeI	114	120	193	1.000
	18.7	LīmeI	96	120	228	0.995
		LīmeII	173	117	196	0.670
Egle	14.7	LīmeI	103	124	298	1.000
		LīmeII	133	156	277	0.997
	18.5	LīmeI	156	183	325	0.997
		LīmeII	86	151	254	0.947

Līmju iespiešanās dziļuma noteikšanas metodika aprakstīta 2.3.5. apakšnodaļā. Atšķirīgās koksnes un līmju struktūras dēļ, etilēnglikola šķīdumā līmes neplastificējās, kas dažreiz apgrūtināja reprezentatīvu paraugu iegūšanu ar mikrotomu, nesagraujot līmsavienojumu. Būtiski iegūt paraugu 15-20 μm biezumā, lai gaisma caurplūstu paraugam, bet tajā pašā laikā pietiekami biezu, lai to varētu pārvietot. Līmsavienojums LīmeIV ar priedes koksnes mitrumu 52.2 % bija tik neizturīgs, ka tas sadalījās zāģēšanas procesā. Šāds mitruma saturs varētu jau plastificēt LīmeIV, kā rezultātā cietēšanas mehānisms tiek izjaukts un neveidojas sasaistīšanās ar koksni. No iegūtajiem attēliem secināts, ka LīmeI fluorescējās vislabāk no visām līmēm (skatīt 3.16. attēlu).

a)

b)

c)

3.16. att. Priedes koksnes līmes šuve ar LīmiI pie 17.9 % (a) un 52.2 % (b) mitruma; egles koksnes līmes šuve ar LīmiII pie 19.4 % (c) mitruma

Līmju iespiešanās priedes koksne dziļuma (līmes šuve kopā ar līmi, kas iespedusies koksnes substrātā uz abām pusēm no līmes šuves) rezultāti atkarībā no līmes un mitruma koksne parādīti 3.17. attēlā.

3.17. att. Līmes iespiešanās dziļums priedes koksne

Līmes iespiešanās dziļums egles koksnes līmsavienojumos atkarībā no koksnes mitruma un līmes veida parādīta 3.18. attēlā.

3.18. att. Līmes iespiešanās dziļums egles koksne

Lai gan egles un priedes koksni uzglabāja vienādos apstākļos (eksikatoros virs piesātinātiem sāls šķīdumiem), iegūtais gala mitrums bija atšķirīgs. Tas skaidrojams ar atšķirīgo anatomisko un ķīmisko uzbūvi, absorbcijas spēju pēc izžūšanas, agrīnās un vēlīnās koksnes sadalījumu, kā arī ar absorbcijas izotermu histerēzes cilpas platumu. Līmes iespiešanās dziļums egles koksne bija dziļāks 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 enerģijas virsmas ir vieglāk slapēt kā zemākas enerģijas, līdz ar to vieglāk iespiesties koksne. Priedes koksnes gadījumā līmes iespiešanās dziļums nav atkarīgs no koksnes mitruma, iegūta vāja korelācija (R diapazonā no 0.240 līdz 0.370, $p > 0.05$). LīmeI 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 līmju viskozitātei - pie zemākas viskozitātes iegūts mazāks iespiešanās dziļums. Līmes iespiešanās dziļums ir robežās no 144 μm (LīmeII, $\eta = 2.4$ Pa s, koksnes mitrums 14.9 %) līdz 356 μm (LīmeI, $\eta = 6.5\text{--}9.5$ 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 pārklājumiem (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 koksne 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 dziļums duglāzijā bija 15.8 μm , MDI līmes - 154 μm ; PVA līmes iespiešanās dziļums 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 dziļāka 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 koksne. 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 trauku (Hass et al., 2012).

Paralēli mikroskopijas datu ieguvei, veica arī līmes iespiešanās dziļuma noteikšanu ar rentgenstaru tomogrāfiju. Lai gan sākotnēji rentgenstaru tomogrāfiju izmantoja tikai medicīnā, 2000.gadu sākumā Steppe un Vetter to sāka izmantot koksnes anatomiskās struktūras un organosilikona iespiešanās noteikšanai koksnē. Rentgenstaru tomogrāfija neprasa sarežģītu paraugu sagatavošanu un tā ir nedestruktīva metode.

Iegūtajos rentgenstaru tomogrāfijas līmes šuves attēlos (3.19. attēls) redzami priedes koksnes paraugi ar mitrumu 18.7 % un egles koksnes paraugi ar 20.9 %.

a)

b)

c)

d)

e)

f)

g)

3.19. att. Rentgenstaru attēli priedes koksnes līmsavienojumiem ar LīmiIII (a), LīmiIV (b), LīmiV (c), LīmiVI (d) un egles koksnes līmsavienojumiem ar LīmiIII (e), LīmiV (f), LīmiVI (g)

Līmes šuvju raksturojums apkopots 3.6. tabulā.

Līmes šuves raksturojums no rentgenstaru tomogrāfijas attēliem

Līme	Koksnes suga	Mitrums, %	Līmes izplatība				Gāzu ieslēgumi šuvē		
			Agrīnajā/vēlīnajā koksņē	Substrātos	Vienmērīgums	Ārpus šuves	Daudzums	Izmērs	Izplatība šuvē
LīmeV	Priede	14.1	Vienmērīgi gan agrīnā, gan vēlīnā	Vienmērīgi abos	Nevienmērīgi parauga platumā un biezumā	Daudz un tālu, kas var liecināt par nepietiekamu līmes daudzumu šuvē	Nedaudz	Mazs līdz vidējs	Nevienmērīgi izkliedēti visā šuves garumā un platumā
LīmeV	Priede	17.9	Vienmērīgi gan agrīnā, gan vēlīnā	Vienmērīgi abos	Nevienmērīgi parauga platumā un biezumā	Jā	Nedaudz	Vidējs	Nevienmērīgi izkliedēti visā šuves garumā un platumā
LīmeIII	Priede	18.7	Dziļāks agrīnajā koksņē	Vienmērīgi abos	Nevienmērīgi parauga platumā un biezumā	Jā, apmēram dubultā attālumā	Nedaudz	Mazs	Nevienmērīgi izkliedēti visā šuves garumā un platumā
LīmeIV	Priede	18.7	Vienmērīgi gan agrīnā, gan vēlīnā	Vienmērīgi abos	Nevienmērīgi parauga platumā un biezumā	Jā	Vidēji daudz	Vidējs	Nevienmērīgi izkliedēti visā šuves garumā un platumā
LīmeV	Priede	18.7	Vienmērīgi gan agrīnā, gan vēlīnā	Vienmērīgi abos	Vienmērīgi parauga platumā un biezumā	Jā	Nedaudz	Mazs līdz vidējs	Nevienmērīgi izkliedēti visā šuves garumā un platumā
LīmeVI	Priede	18.7	-	Nav praktiski iespiedusies koksņē	-	Nē	Daudz	Liels	Nevienmērīgi izkliedēti visā šuves garumā un platumā

3.6. tabulas nobeigums

Līme	Koksnes suga	Mitrums, %	Līmes izplatība				Gāzu ieslēgumi šuvē		
			Agrīnajā/vēlīnajā koksne	Substrātos	Vienmērīgums	Ārpus šuves	Daudzums	Izmērs	Izplatība šuvē
LīmeV	Priede	18.9	Vienmērīgi gan agrīnā, gan vēlīnā	Vienmērīgi abos	Nevienmērīgi parauga platumā un biezumā	Daudz un tālu, kas var liecināt par nepietiekamu līmes daudzumu šuvē	Nedaudz	Vidējs	Nevienmērīgi garumā un platumā. Vietām gari, šauri, kas rada nepietiekamu līmes daudzumu šuvē
LīmeV	Priede	52.2	Izteiktāks agrīnā koksne	Izteiktāks vienā	Vienmērīgi parauga platumā, bet ne biezumā	Jā, apmēram dubultā attālumā	Nedaudz	Vidējs	Nevienmērīgi garumā un platumā
LīmeIII	Egle	20.9	Izteiktāks agrīnā koksne	Vienmērīgi abos	Nevienmērīgi parauga platumā un biezumā	Nē	Vidēji daudz	Neliels	Nevienmērīgi garumā un platumā
LīmeV	Egle	20.9	Izteiktāks agrīnā koksne	Izteiktāks vienā	Nevienmērīgi parauga platumā un biezumā	Jā. Līmes daudzums šuvē nepietiekams	Daudz	Liels	Nevienmērīgi garumā un platumā
LīmeVI	Egle	20.9	Praktiski substrāti nav salīmējušies. Līmes šuve veidojas tikai atsevišķās vietās				Daudz	Liels	Nevienmērīgi garumā un platumā

Līmes iespiešanās dziļums atkarībā no koksnes sugas, līmes veida un mitruma no rentgenstaru tomogrāfijas mērījumiem apkopoti 3.20. attēlā.

3.20. att. Līmes iespiešanās dziļums rentgenstaru tomogrāfijas pārbaudēs

Ar rentgenstaru tomogrāfiju noteiktais līmes iespiešanās koksnē dziļums ir daudzkreiz lielāks (70-85 %) salīdzinājumā ar mikroskopijas pētījumiem. Rentgenstaru tomogrāfijas mērījumiem nav izmantoti tieši tie paši paraugi, kas fluorescences mikroskopijas mērījumiem. Sugas neviendabīgums ietekmē iegūtos rezultātus. Iegūta vidēji cieša korelācija ($R = 0.710$) starp priedes koksnes mitrumu un LīmeV iespiešanās dziļumu. Pieaugot mitrumam, samazinās līmes iespiešanās dziļums. Egles koksnē līmes iespiešanās dziļums ir lielāks salīdzinājumā ar priedes koksni par 16-42 %. Mazākais iespiešanās dziļums iegūts priedes koksnei ar mitrumu 18.7 % un LīmeVI (288 μm), lielākais egles koksnei ar mitrumu 20.9 % un LīmeV (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 kontrastaināk salīdzinājumā ar mikroskopijā iegūtajiem attēliem.

Gāzu ieslēgumu izmērs un daudzums nosaka līmes šuves kvalitāti – pārāk daudz un lieli nozīmē, ka līme līmes šuvē praktiski nav, neveidojas vienmērīga līmes šuve. Gāzu ieslēgumu lielumu rezultāti no rentgenstaru tomogrāfijas attēliem apkopoti 3.7. tabulā.

3.7. tabula

Gāzu ieslēgumu lielums līmes šuvē

Koksnes suga	Koksnes mitrums, %	Izmantotā līme	Gāzu ieslēgumu izmērs līmes šuvē, μm
Priede	14.1	LīmeV	158 ± 99
	17.9	LīmeV	166 ± 139
	18.7	LīmeIII	104 ± 56
	18.7	LīmeIV	160 ± 99
	18.7	LīmeV	161 ± 131
	18.7	LīmeVI	608 ± 301
	18.9	LīmeV	245 ± 195
Egle	52.2	LīmeV	199 ± 136
	20.9	LīmeIII	177 ± 85
	20.9	LīmeV	377 ± 168

Pētījumā redzams, ka PVA līmes līmsavienojums ar priedes koksnī (MS = 18.7 %), ir zemas kvalitātes, ar lieliem gaisa ieslēgumiem (608 μm). Mazākie gāzu ieslēgumi iegūti LīmeiIII (MS = 18.7 %, 104 μm). Līmsavienojums ar egles koksnī (MS = 20.9 %) praktiski vispār neveidojas ar LīmiVI, jo gaisa ieslēgumu ir vairāk kā līme un neveidojas savienots līmes slānis. Tas saistāms ar iegūtajiem bīdes stiprības rezultātiem, kas ir zemākie salīdzinājumā ar citām līmēm pie šī koksnē mitruma. Kopumā gāzu ieslēgumu izmērs līmes šuvē ir lielāks egles koksnē gadījumā salīdzinājumā ar priedes koksnē līmsavienojumiem.

Koksnē virsmas slapējamību un līdz ar to līmes ieplūšanu/iespiešanos koksnē var paredzēt ar dažādām metodēm. Viena no tām ir kontaktleņķa noteikšana un virsmas enerģijas aprēķināšana, pēc kuras vērtībām vieglāk izprast adhēzijas mehānisma veidošanos.

3.4. Kontaktleņķis un virsmas enerģija

Kontaktleņķis jeb trīs fāžu kontaktleņķis ir leņķis starp cietas vielas virsmu un pieskari, kas novilkta triju fāžu (šķidrums, tvaiks un cietas vielas) robežvirsmā. Leņķi Θ 3.21. attēlā, kas veidojas starp cietas vielas virsmu un šķidrums piliena kontūras tangenti sauc par kontaktleņķi jeb slapināšanas leņķi. Trīs starpfāžu enerģijas nosaka šķidrums piliena formu uz cietas virsmas:

- šķidrums virsmas enerģija $\gamma_{lv} = \sigma$;
- šķidrums un cietas vielas robežvirsmas enerģija γ_{sl} ;
- cietas vielas virsmas enerģija γ_{sv} .

3.21. att. Šķidrums piliena uz cietas virsmas kontaktleņķa jeb slapināšanas leņķa veidošanās triju veida virsmas enerģiju līdzsvara ietekmē (Gindl et al., 2001; Baldan, 2012)

Līdzsvara gadījumā (nemainīga šķidrums piliena forma) šī leņķa lielumu nosaka triju mijiedarbošos virsmas enerģiju: šķidrums/tvaiks un cieta viela/tvaiks līdzsvars saskares vietā. Tā vērtība ir fizikāli-ķīmiska vairākfāžu sistēmas īpašība un ir atkarīga no cietas vielas/šķidrums, šķidrums/tvaiks un cietas vielas/šķidrums robežfāžu enerģijām (Nowak et al., 2013; Baldan, 2012; Koopal, 2012; Unsal et al., 2011). Pie konstanta spiediena un temperatūras līdzsvara kontaktleņķis ir saistīts ar starpfāžu enerģijām un aprēķināms, izmantojot Junga vienādojumu (3.18. vienādojums) (Weber, Stanjek, 2014; Nowak et al., 2013; Baldan, 2012; Koopal, 2012):

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lv} - \gamma_{lv} \cos \theta \quad (3.18.)$$

kur θ - līdzsvara kontaktleņķis, °;
 γ_{lv} - šķidrums/tvaiks robežfāzes virsmas brīvā enerģija, N m⁻¹;
 γ_{sv} - cietas vielas/tvaiks robežfāzes virsmas brīvā enerģija, N m⁻¹;
 γ_{sl} - cietas vielas/šķidrums robežfāzes enerģija, N m⁻¹.

Tomass Jungs 1805.gadā pirmais aprakstīja 3.18. vienādojumu, kas nosaka šķidrums pilienam mijiedarbību ar cietu vielu (Weber, Stanjek, 2014; Awaja et al., 2009; Żenkiewicz,

2007; Gardner, 1996). Līdzsvara kontaktleņķis izveidojas, ja šķidruma kohezīvie spēki, kas tiecas samazināt piliena virsmu un adhezīvie spēki starp cietas vielas-šķidrumu robežfāzē un tvaiku-cietas vielu virsmā ir līdzsvaroti. Citiem vārdiem sakot, ja virsma un starpfāžu spēki ir līdzsvarā. Tas nozīmē, ka līdzsvara kontaktleņķi var tikai izmērīt, kad šķidrums ir miera stāvoklī (Nowak et al., 2013; Baldan, 2012).

Junga kontaktleņķis ir unikāls parametrs, lai raksturotu triju fāžu cietas vielas-šķidruma-tvaika sistēmu. Tā vērtība skaitliski atspoguļo patiesās zināšanas par nereaktīvu šķidruma izplūšanu uz līdzenas, nedeformējamās, gludas un ķīmiski viendabīgas virsmas (Eustathopoulos et al., 2005). Kontaktleņķa noteikšana starp cietu vielu un šķidrumu ir visplašāk izmantotā metode, lai raksturotu cietas vielas virsmas īpašības. Kontaktleņķi bieži izmanto, lai novērtētu virsmas hidrofobitāti: lielāks kontaktleņķis nozīmē hidrofobiskāku cietas vielas virsmu un mazāku virsmas enerģiju. Balstoties uz termodinamisko līdzsvaru starp šķidruma pilienu un cietas vielas virsmu, kontaktleņķa noteikšana un šķidruma virsmas brīvā enerģijas analīze sniedz mums attiecīgu informāciju par polāro un dispersijas spēku efektiem (Courard et al., 2010). Sēdošā piliena kontaktleņķa metode ir vienkāršs instruments virsmas slapējamības raksturošanai. Slapēšanu izmanto, lai izskaidrotu adhēzijas procesus (slapēšanas apstākļi uz virsmas, kad ūdens sēdošais pilienis nonāk kontaktā ar cietas vielas virsmu), iespiešanos (slapēšanas apstākļi porās un kapilāros, kad ūdens iespiežas cietas vielas porās ar kapilāru darbību) un izplūšanu (slapēšanas apstākļi, kad ūdens plūst pār cietas vielas virsmu) (Pogorzelski et al., 2012).

Lai piemērotu Junga vienādojumu, substrāta virsmai jābūt gludai, homogēnai, plakanai, inertai, nešķīstošai, nereagējošai ar testēšanas šķidrumiem, bez porām un nedeformējamai (Koopal, 2012; Pogorzelski et al., 2012; Awaja et al., 2009; Chau et al., 2009). Reālos apstākļos šādas ideālas virsmas neeksistē. Praktiski visas virsmas nav ideālas un izmērītais kontaktleņķis ir tikai acīmredzamais (šķietamais) leņķis. Šī vērtība nav unikāla, un vairāk vai mazāk ir plašā intervālā starp pieaugošo (lielāko leņķi pilienam, kura tilpums palielinās) un dilstošo (mazāko leņķi pilienam, kura tilpums samazinās) kontaktleņķi. Šo atšķirību starp abiem leņķiem sauc par kontaktleņķu histerēzi (Chau et al., 2009). Tomēr Junga kontaktleņķis tiek ietverts visos virsmu aprakstīšanas modeļos, kas apraksta slapēšanu ar šķidrumu uz reālām cietām vielām, tas ir, virsmām ar noteiktu raupjumu un neviendabīguma pakāpi (Awaja et al., 2009; Eustathopoulos et al., 2005).

Koksne ir sarežģīts materiāls, un tās slapējamība ir atkarīga no daudziem faktoriem, piemēram, sugas, koksnes veida (vēlīnā, agrīnā koksne, skujkoku, lapkoku un ķīmiskā 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 kontaktleņķu histerēze (Nowak et al., 2013; Gindl et al., 2001). Kontaktleņķa vērtība ir stipri atkarīga no mērīšanas apstākļiem: tehnikas, cietas vielas virsmas kvalitātes, šķidrumu tīrības, izmēra un šķidrās 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).

Kontaktleņķi sacietējušām līmēm un koksnei noteica, izmantojot sēdošā piliena metodi un 3 testēšanas šķidrumus (ūdeni, etilēnglikolu un dijodometānu) (skatīt 2.3.6. apakšnodaļu). Dijodometānu 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 enerģiju pilnībā izplūst pa virsmu. Iegūtās kontaktleņķu vērtības līmju virsmām apkopotas 3.8. tabulā. Līmes vienā kārtā uzklātas uz attaukotas stikla virsmas, ļaujot tām pilnībā sacietēt istabas temperatūrā (20 °C) vismaz 24 stundas. Līmes kārtā veidota pēc iespējas plānāka, lai izvairītos no gaisa ieslēgumu un uzklāšanas pazīmju veidošanās. Pēc tam veikti tām kontaktleņķa mērījumi.

Sacietējušu līmju kārtiņu kontaktleņķu vērtības

Līmes virsma	Kontaktleņķis, °		
	Ūdens	Dijodometāns	Etilēnglikols
LīmeI	73.4 ± 1.7	42.0 ± 1.3	57.5 ± 1.0
LīmeII	80.1 ± 1.1	47.2 ± 1.8	60.6 ± 2.3
LīmeIII	70.3 ± 3.0	35.1 ± 4.4	57.6 ± 2.0
LīmeIV	73.8 ± 6.5	41.1 ± 4.6	57.1 ± 1.5
LīmeV	101.0 ± 35.1	60.8 ± 29.4	65.2 ± 7.3
LīmeVI	61.3 ± 21.1	43.0 ± 5.1	39.5 ± 26.0

Vislielākās kontaktleņķa vērtības sacietējušām līmes kārtiņām iegūtas ar ūdeni, bet mazākās ar diiodometānu, kas raksturo līmju polaritāti. Kopumā lielākās kontaktleņķa vērtības iegūtas LīmeIV, bet mazākās LīmeVI, kas izskaidrojams ar līmju saturošo polimēru atšķirību. LīmeVI veido PVA polimērs, kuras virsmas enerģijas polārā komponente ir lielāka nekā PU polimēram. Lai gan piecas no līmēm ir poliuretāna saturošas līmes, tām nomērītās kontaktleņķa vērtības ir atšķirīgas tāpat kā ražotāju dotie līmju raksturlielumi. Divkomponenta poliuretāna līmes (LīmeIV) kontaktleņķa vērtības ir salīdzināmas ar vienkomenta poliuretāna līmēm, piemēram, LīmeI.

Pētījumos pārbaudīta testēšanas virziena ietekme uz iegūtajām kontaktleņķa vērtībām, mainot pārklātā stikla virzienu uz goniometra statīva. Kontaktleņķis ar ūdeni LīmeI nemainījās atkarībā no testēšanas virziena, savukārt LīmeIII šīs izmaiņas bija būtiskas 6 % ($p < 0.05$), ko varētu izskaidrot ar raupjāku testējamo virsmu un gāzu ieslēgumiem sacietējušā līmē, kā arī paliekošo līmes virsmas deformāciju, to uzklājot. Noskaidrots, ka ir būtiski ļaut sacietēt līmei pilnībā pirms kontaktleņķu mērījumu uzsākšanas, jo rezultāti apmēram pēc 2 h cietēšanas un 24 h cietēšanas atšķiras par 10-15 % LīmeI un 6-8 % LīmeIII ($p < 0.05$), jo sacietējušas līmes sastāvs atšķiras kaut vai CO₂ izdalīšanās dēļ. Gadījumā, ja pēc 2 h cietēšanas testēšana veikta vienai līmes kārtai vai pēc 24 h divām līmes kārtām, atšķirība kontaktleņķu vērtībām LīmeI ir 26 %, bet LīmeIII 17 % ($p < 0.05$). Savukārt nav būtisku ($p > 0.05$) atšķirību (0.3-2.4 %) starp kontaktleņķa vērtībām, kas mērītas pēc 24 h vai nedēļas. Visas polimerizācijas reakcijas līmēs notikušas, un tās pilnībā sacietējušas jau pēc 24 h. Veicot sacietējušu līmju virsmas apstrādi ar smilšpapīru (grauda izmērs P3000) un pēc tam ar saspiektu gaisu, iegūta būtiski ($p < 0.05$) gludāka virsma, kas atspoguļojas ar kontaktleņķa vērtību samazinājumu par apmēram 9 % LīmeI un apmēram 5 % LīmeIII.

Daudzos praktiskos pielietojumos izmantoti dinamiskā kontaktleņķa mērījumi (dilstošā un pieaugošā kontaktleņķa), kad piliena forma un pozīcija robežfāzu saskares līnija mainās laikā. Dinamiskā kontaktleņķa mērījumus izmanto, lai raksturotu substrātam slapējamību neviendabīgai un raupjai virsmai, piemēram, koksnei (Nowak et al., 2013). Izmantojot ARCA funkciju (cikliski mainīgs pieaugošais-dilstošais kontaktleņķis), iegūta, piemēram, tikai 2° starpība LīmeI, kas liecina par ķīmiski homogēnu virsmu ar mazu virsmas raupjumu ($R_a = 0.001 \mu\text{m}$).

Ja līmju testēšanas gadījumā testēšanas šķidrumi savu formu laika gaitā nemainīja, tad koksnes kontaktleņķu noteikšanas gadījumā testēšanas šķidrumi koksnei iesūcās tik strauji, ka bija nepieciešams izmantot video funkciju. Video ātrums 25 kadri sekundē atsevišķos gadījumos, piemēram, ar diiodometānu, bija par mazu, kas apgrūtināja veikt mērījumus. Koksne ir porains materiāls, tādējādi tās slapēšanas procesu var sadalīt trīs periodos: 1) pirmo posmu raksturo piliena diametra pieaugums un vienlaicīgi piliena augstuma samazinājums, kas rezultējas ievērojamā kontaktleņķa samazinājumā. Šī perioda beigās notiek īslaicīga stabilizācija un diametrs kļūst konstants; 2) piliena diametrs paliek konstants, lai gan piliena augstums un kontaktleņķis samazinās. Pieņem, ka šī perioda beigās poras un caurumi koksnes virsmas slānī ir aizpildīti ar šķidrumu; 3) šķidrums pakāpeniski iespiežas koksnei dēļ

kapilārajiem spēkiem un tāpēc piliena diametrs un kontaktleņķis samazinās (Mohammed-Ziegler et al., 2005). Šie efekti nav momentāni un tie veido kontaktleņķa izmaiņas laikā ($d\theta/dt$).

Piliena iesūkšanās ātrums, un tāpēc piliena tilpuma izmaiņa, ir tuva lineārai, tādējādi kontaktleņķa samazināšanās dinamika arī ir lineāra (3.22. attēls). Konkrēto dinamisko kontaktleņķa vērtību nosaka virsmas enerģijas konstantā komponente, kas raksturo virsmu, un šķidruma piliena iesūkšanās ātruma mainīgā komponente, kas samazina kontaktleņķi (Rubina et al., 2009).

3.22. att. Ūdens piliena kontaktleņķa dinamika laikā uz egles koksnes substrāta un tā lineārā ekstrapolēšana

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

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

3.9. tabula

Priedes un egles kontaktleņķu vērtības

Virsmā	Mitrumš, %	Kontaktlēņķis, °		
		Ūdens	Dijodometāns	Etilēnglikols
Tangenciāls virziens				
Priede	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	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

Virsmā	Mitrumš, %	Kontaktl��ķis, �		
		�dens	Dijodomet��ns	Etilēnglikols
45� virziens				
Priede	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	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 kontaktleņķi paraugiem ar tangenciālu šķiedru virzienu, novērots testēšanas šķidrums lēnāks iesūkšanās ātrums salīdzinājumā ar 45° pret šķiedru virzienu, jo nav kapilārās iesūkšanās dominance kontaktleņķa 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 kontaktleņķa vērtības ir atkarīgas no koksnes sugas, šķiedru virziena un koksnes mitruma. Arī Winfield et al. (2009) savos pētījumos secināja, ka virsmas tekstūra un absorbcijas īpašības porainām virsmām ietekmē kontaktleņķa mērījumus. Koksnes virsmas īpašības var atšķirties atkarībā no sugas, agrīnās vai vēlīnās koksnes, apstrādes metodes un virziena kādā tā sagriezta, jo atvērums forma un virziens mainās atkarībā no griezumplaķes (Winfield et al., 2001).

Kopumā tangenciālā virzienā kontaktleņķa vērtības ir nebūtiski ($p > 0.05$) lielākas salīdzinājumā ar 45° šķiedru virzienu par 24-29 % priedei ar ūdeni, par 8-49 % ar diiodometānu, par 8-55 % ar etilēnglikolu. Savukārt egles koksnes tangenciālās virsmas kontaktleņķu vērtības ir lielākas par 8-41 % ar ūdeni, par 3-58 % ar diiodometānu, par 31-33 % ar etilēnglikolu. Priedes koksnes virsmas ir hidrofilāka ($p > 0.05$) jeb nomērītie kontaktleņķi 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 kontaktleņķa vērtībām un pieaugošo koksnes mitrumu. Korelācijas koeficienta vērtības apkopotas 3.10. tabulā.

3.10. tabula

Kontaktleņķu vērtību un koksnes mitruma korelācija

Šķiedru virziens	Koksne	Ar ūdeni	Ar diiodometānu	Ar etilēnglikolu
Tangenciāls	Priede	-0.955	0.974	0.945
Tangenciāls	Egle	-0.803	0.874	-0.54
45°	Priede	-0.600	-0.694	-0.5930
45°	Egle	-0.592	0.949	-0.6289

Saskaņā ar Vogler (1998) hidroforām virsmām kontaktleņķis ar ūdeni ir lielāks par 65°, bet hidrofilas virsmas uzrāda mazāku par 65°. Saskaņā ar šo pieņēmumu priede, ir hidrofila (Soumya et al.; 2013; Abed et al., 2012). Šis apgalvojums sakrīt ar pētījumā iegūtajiem rezultātiem.

Hidrofilo komponentu summa koksnei ir apmēram 70 % no sausnes masas, un to var uzskatīt par spēcīgi hidrofilu. Ekstraktvielas ir tikai daži procenti no koksnes masas. Tās mainās gan daudzumā, gan sastāvā atkarībā no sugas un pat sugas ietvaros un to klātbūtne ietekmē

koksnes slapējamību. Ekstraktvielas deaktivizē koksnes virsmu un samazina slapējamību (A.Baldan, 2012; Santoni, Pizzo, 2011). Lai arī priedes koksne ekstraktvielu ir vairāk nekā egles koksne (Santoni, Pizzo, 2011), mērījumos iegūtās kontaktleņķu vērtības kopumā lielākas bija eglei. Koksnes virsmas novecošanās gadījumā (ne svaigai virsmai) virsmas enerģijas polārā komponente samazinās (oglekļa procentuālais daudzums palielinās, bet skābekļa daudzums samazinās) un palielinās hidrofoobās virsmas īpašības (Wolkenhauer et al., 2009).

Slapējamība ir pamata īpašība, lai veidotos laba adhēzija starp koksni un līmi. Koksnes slapējamības kvalitāti ietekmē vairāki faktori, ieskaitot makroskopiskās īpašības (porainība, virsmas raupjums, koksnes virsmas polaritāte, pH vērtība, mitrums, šķiedru orientācija, ekstraktvielu daudzums un veids), koksnes virsmas kvalitāte (tīrība, virsmas apstrāde un virsmas novecošanās), apstrādes temperatūra un līmes īpašības (pH, reoloģiskās īpašības) (Unsal et al., 2011). Reālas virsmas slapējamību nozīmīgākie ietekmējošie faktori ir virsmas raupjums un virsmas heterogenitāte. Cietas virsmas raupjums būtiski ietekmē makroskopisko kontaktleņķa vērtību un ir būtisks faktors slapējamības un izplūšanas procesos (Chau et al., 2009; Wolkenhauer et al., 2009; Gindl et al., 2001). Lielo kontaktleņķu izkliedi koksnei attiecina uz tās ķīmisko un topogrāfisko dažādību, pirmais attiecas uz lignīna, celulozes, hemicelulozes dažādību, otrais uz virsmas raupjumu (Fuentes et al., 2011). Zināms, ka virsmas raupjums ietekmē kontaktleņķa mērījumu histerēzi, bet nav skaidri redzama korelācija starp virsmas raupjumu un kontaktleņķa histerēzi un Wenzela vienādojuma viennozīmīgums ir apšaubāms. Tika pierādīts, ka pilienu kontaktleņķu vērtības uz raupjām virsmām bija vienādas ar gludu virsmu (pretrunā ar Wenzela vienādojumu). Secināts, ka kontaktlaukumam nav nozīmes virsmas slapējamībā un kontaktleņķis un histerēze ir funkcija no kontaktlīnijas struktūras, tādējādi drīzāk piliena kustību kinētika nevis termodinamika nosaka slapējamību. Piesārņojumu adsorbcija un/vai putekļu daļiņu nogulsnešanās var homogēnas virsmas pārvērst heterogēnās virsmās. Attīrīšanas tehnikas vai virsmas apstrādes veids būtiski ietekmēs iegūtās gala virsmas heterogenitāti. Secināts, ka virsmas raupjuma vērtības $< 0.1 \mu\text{m}$ neietekmē virsmas slapējamību. Citi autori arī secinājuši, ka virsmas, kuru raupjums mazāks par $0.1 \mu\text{m}$, dominējošie faktori, kas ietekmē slapējamību, ir ķīmiskā mijiedarbība un virsmas heterogenitāti (Chau et al., 2009).

Pēc iegūtajiem virsmas raupjuma rezultātiem priedes koksnes virsma ir gludāka salīdzinājumā ar egles koksnes virsmu, bet pretrunā ar Wenzel vienādojumu kontaktleņķa vērtības iegūtas zemākas. Pretrunu var izskaidrot ar uz virsmas migrējošajām ekstraktvielām, kuru ietekme dominē pār virsmas raupjuma efektu. Gindl et al. (2003) pētījumos secināja, ka kontaktleņķis ar ūdeni ir mazāks agrīnai koksnei nekā vēlīnai, kas norāda uz agrīnās koksnes labāku slapējamību. Tomēr pēc ekstraktvielu ekstrakcijas ievērojami uzlabojas tās slapējamība (Gindl et al., 2003). Arī Rehn et al. (2013) pētījumi apstiprināja, ka paneļiem ar gludāku virsmu, iegūts mazāks kontaktleņķis. Secināts, ka lielāks mitrums nodrošina gludāku paneļu virsmu (Rehn et al., 2003).

Iegūtās kontaktleņķa vērtības var atšķirties atkarībā no pielietotās metodes un piliena parametriem. Izmantojot piliena formas metodi, iegūts, ka kontaktleņķa vērtības atšķiras mazāk par 1.6 % salīdzinot rezultātus no virskata un no sānu skata punkta. Salīdzinājumā iegūtās vērtības ar Owens-Wendt un Neumanna metodi atšķiras par 3 % (Mazzola et al., 2012). Piliena projekcija uz koksnes virsmas nav riņķa līnija, bet gan deformēta elipse. Kontaktleņķa vērtības piliena kontūrai šķiedru virzienā ir daudz mazākas salīdzinājumā ar perpendikulāri šķiedrām iegūtajām. Pētījumā variējot piliena lielumu, salīdzinātas iegūtās vērtības ar 3 un $10 \mu\text{l}$ lielu testēšanas šķidruma pilienu egles un priedes koksnei. Rezultātā ar $10 \mu\text{l}$ testēšanas šķidruma pilienu iegūtās vērtības bija mazākas par aptuveni 3° . Lielāks piliens dod iespēju ilgāku laiku noteikt kontaktleņķa vērtības, bet dod arī lielākas atšķirības starp secīgi iegūtajām kontaktleņķa vērtībām. Tas saistāms ar to, ka piliens savus izmērus samazina lēcienveidā un šīs izmaiņas starp secīgiem mērījumiem ir lielākas. Lai iegūtās vērtības varētu vieglāk salīdzināt ar citu autoru datiem, izvēlēts saglabāt testēšanas šķidruma piliena izmēru $3 \mu\text{l}$. Salīdzinot divas kontaktleņķa mērījumu metodes – tangensa un Laplasa-Junga, iegūti atšķirīgi rezultāti.

Pārbaudei izmantoti priedes koksnes paraugi ar 45° šķiedru virzienu, kas pārklāti ar LīmiI un LīmiII. LīmesI gadījumā kontaktleņķa vērtības atkarībā no testēšanas šķidruma būtiski ($p < 0.05$) atšķirās par 9-16°, LīmesII gadījumā par 5-8°. Ar Laplasa-Junga metodi iegūtās vērtības bija lielākas. Pētījumā dati iegūti ar Laplasa-Junga metodi. Tangensa metodē mēra kontaktleņķi piliena abās pusēs. Atšķirība starp labo un kreiso kontaktleņķi ir nebūtiskas ($p > 0.05$) ar ūdeni pārklātiem priedes koksnes paraugiem ir 0.1-12.0 % robežās ar LīmiI un 0.04-12.8 % ar LīmiII. Kontaktleņķu atšķirības abās piliena pusēs izskaidrojamas ar koksnes virsmas raupjumu.

Ideālā gadījumā koksnes virsma būtu jāpārklāj ar līmi tūlīt pēc mehāniskās virsmas apstrādes. Tomēr ražošanas apstākļos to ir grūti nodrošināt. Pētījumā par pieaugošu koksnes virsmas vecumu un kontaktleņķu vērtībām izmantota priedes koksne ar 45° šķiedru virzienu un mitrumiem 15.3 % un 21.2 %. Kontaktleņķa ar ūdeni vērtības pēc nedēļas palielinājās par 9-10 %, ar etilēnglikolu par 20-22 %, bet ar diiodometānu samazinājās par 7-8 %. Palielinoties koksnes virsmas vecumam palielinās kontaktleņķa vērtības ar ūdeni un etilēnglikolu, bet samazinās ar diiodometānu. Iegūtās vērtības sakrīt ar Santoni, Pizzo (2011) pētījumiem par svaigu un novecojušu (pēc 24 stundām) virsmu. Frēzētas egles virsmas kontaktleņķis pēc 24 stundām palielinājās par 18 %, frēzētas egles virsmas kontaktleņķis palielinājās par 13 %. Savukārt slīpētas egles virsmas kontaktleņķis pēc 24 stundām palielinājās par 70 % un priedes virsmas kontaktleņķis par 21 % (Santoni, Pizzo, 2011).

Virsmas enerģija. Fāžu virsmas vienmēr atšķiras no fāzes tilpuma, dēļ straujām strukturālām atšķirībām pie un tuvu pie fāžu robežām. Spēki, kuri darbojas molekulu tilpumā ir līdzsvarā, bet molekulā pie virsmas spēki nav līdzsvarā. Nelīdzsvarotie spēki rada lieku enerģiju jeb virsmas brīvo enerģiju, kas tiek definēta kā enerģija, kura nepieciešama, lai veidotu jaunas virsmas laukuma vienību, vai kā nepieciešamā enerģija molekulu pārvietošanai no tilpuma uz virsmu. Pārpalikusī enerģija var tikt minimizēta, mazinot virsmas laukumu. To šķidrai vielai un tvaikam sauc par virsmas spraigumu. Virsmas brīvā enerģija var tikt minimizēta arī ar dažādu komponentu segregāciju, veidojot virsmu (adsorbēciju). Adhēzija starp līmi un substrātu rodas no tā, ka visiem materiāliem ir pievilkšanās spēki, kas darbojas starp to atomiem un molekulām un tiešs mērījums šiem starpatomu un starpmolekulu spēkiem ir virsmas spraigums. Virsmas slāņa brīvā enerģija ir materiāla tilpuma pievilkšanās rezultāts un šī pievilkšanās noved pie molekulu daudzuma samazināšanās virsmas apgabalā, kas rezultējas ar robežmolekulu attāluma samazinājumu (virsmas saspiešanu). Enerģijas palielinājums prasa darba rašanos, lai nonāktu atpakaļ līdzsvara stāvoklī. Tas izskaidro, kāpēc brīvā enerģija pastāv un kāpēc ir virsmas brīvā enerģija. Visizplatītākie fizikālie pievilkšanās spēki ir van der Valsa spēki un tos attiecina uz dispersijas spēkiem, kas rodas no iekšējo elektronu kustības, kas ir neatkarīgi no dipola momenta, un polārajiem spēkiem, kas rodas no pastāvīgo elektrisko dipolu orientācijas un patstāvīgo dipolu indukcijas efekta molekulās. Pamata jēga virsmas brīvai enerģijai ir tā, ka tā ir pārpalikuma enerģija, ko saista ar virsmas klātbūtni, un to attiecina uz laukuma vienību. Virsmas brīvo enerģiju var saukt arī par Gibbsa enerģiju G vai Helmholtza F brīvo enerģiju. Virsmas enerģija un virsmas spraigums ir skaitliski viens un tas pats lielums tikai ar atšķirīgām mērvienībām (Baldan, 2012; Courard et al., 2010). Adhēzijai nepieciešams tuvs kontakts starp materiāliem. Tā kā materiāla virsma ir atšķirīga no tā tilpuma, saprašana par materiāla virsmas raksturlielumiem ir pamats, lai izprastu un uzlabotu adhēziju. Vielas kristāliskā struktūrā iekšējo atomu savstarpējā mijiedarbība ar starpatomu spēkiem ir līdzsvarā, kas nav spēkā virsmu veidojošiem atomiem. Ietekmētais virsmas slānis parasti ir vismaz 5 atomu biezumā (Marshall et al., 2010).

Skābes-bāzes metode ir vispiemērotākā, lai noteiktu koksnes virsmas enerģiju. Skābes-bāzes/Lifšica van der Valsa metode uzrāda vislielāko ticamību, lai aprēķinātu koksnes virsmas enerģijas komponentus salīdzinājumā ar vidējo harmonisko vienādojumu, jo tiek izmantoti vairāki testēšanas šķidrumi. 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: Lifšitca van der Valsa komponents (γ^{LV}) un skābes-bāzes komponents (γ^{AB}) (Ženkiewicz, 2007; Clint, Wicks, 2001). Skābes-bāzes komponentu savukārt sadala γ_i^+ skābes-bāzes virsmas enerģijas elektronu-akceptorā (Levisa skābes) komponentā un γ_i^- skābes-bāzes virsmas enerģijas 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 3.19. vienādojuma (skatīt 2.3.7. apakšnodaļu):

$$(1 + \cos \theta)\gamma_{lv} = 2 \left(\sqrt{\gamma_{sv}^{LV} \gamma_{lv}^{LV}} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+} \right) \quad (3.19.)$$

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

Sacietējušu līmju un koksnes virsmas enerģijas un to komponentu vērtības, izmantojot skābes-bāzes metodi apkopotas 3.11. tabulā.

3.11. tabula

Sacietējušu līmju virsmas enerģijas vērtības

Līmes virsma	Virsmas enerģija, mN m ⁻¹	Lifšitca van der Valsa komponente, mN m ⁻¹	Skābes komponente, mN m ⁻¹	Bāzes komponente, mN m ⁻¹
LīmeI	38.3 ± 0.1	34.7 ± 0.1	0.3 ± 0.0	10.5 ± 0.1
LīmeII	35.4 ± 0.2	33.1 ± 0.1	0.2 ± 0.0	7.7 ± 0.2
LīmeIII	39.5 ± 0.6	39.5 ± 0.6	0.0	13.4 ± 1.1
LīmeIV	37.8 ± 1.2	37.8 ± 1.2	0.0	11.8 ± 0.5
LīmeV	33.6 ± 6.5	33.2 ± 11.2	0.2 ± 0.9	0.5 ± 1.2
LīmeVI	43.0 ± 6.7	38.0 ± 0.1	0.6 ± 1.9	15.5 ± 21.1

Tāpat kā kontaktleņķa vērtības arī virsmas enerģijas vērtības katrai līmei ir atšķirīgas. Augstāko virsmas enerģiju, kā arī bāzes-skābes komponenti un Lifšitca van der Valsa komponenti uzrāda LīmeVI jeb PVA līme. Viszemāko vērtību uzrāda LīmeV. Divkomponentu PU līmes virsmas enerģija un tās komponenti ir salīdzināmi ar vienkomentu PU līmēm. Iegūtie rezultāti sakrīt ar citiem literatūrā pieejamajiem datiem, piemēram, divkomponentu PU līmju virsmas enerģija ir tuvu 40 mN m⁻¹ (Sengupta, Schreiber, 2012), PU polimēru virsmas enerģija nepārsniedz 40 mN m⁻¹ (Król, Król, 2012). Ja līmes virsmas enerģija ir mazāka par substrāta enerģiju, tā labi slapēs virsmu un veidos labu līmsavienojumu (Baldan, 2012).

Aprēķinātās virsmas enerģijas vērtības tangenciālā un 45° virzienā priedes un egles koksnes paraugiem dotas 3.23. un 3.24. attēlos.

3.23. att. Priedes koksnes virsmas enerģijas komponenti atkarībā no mitruma un šķiedru virziena

3.24. att. Egles koksnes virsmas enerģijas komponenti atkarībā no mitruma un šķiedru virziena

Virsmas enerģijas vērtības ar skābes-bāzes metodi aprēķinātas, izmantojot DataPhysics OCA20 programmatūru. Kontaktleņķu nomērītās vērtības virsmām bija ar lielāku izkliedi koksnes gadījumā salīdzinājumā ar līmi, jo koksnes heterogēnākās virsmas kontaktleņķu vērtības ietekmē vairāk faktoru. Tas ietekmēja arī aprēķinātās virsmas enerģijas vērtības - korelācijas koeficients starp nomērītajām kontaktleņķa vērtībām, aprēķinot virsmas enerģijas vērtības, augstāks bija līmju virsmas enerģiju gadījumā salīdzinājumā ar koksnes virsmas enerģiju (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 hidrofofisko īpašību palielināšanās. Sablīvēšanas process ievērojami samazina kopējo virsmas enerģiju un koksnes virsmas polaritāti (Kutnar et al., 2008). Pētījumā iegūtās kontaktleņķa vērtības nav iegūtas uz svaigas virsmas, koksnes virsmas vecums > 24 stundām, tādējādi iegūtās vērtības ataino reālo situāciju ražošanā. Priedes koksnei virsmas enerģijas 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 enerģija 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 cieša korelācija starp virsmas enerģijas 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 absorbciju uz virsmas un palielinātu hidrofilītāti. Iegūtās koksnes virsmas enerģijas sakrīt ar citu autoru rezultātiem, piemēram, Källbom et al. (2015) žāvētām egles koksnes šķiedrām virsmas enerģija ir 38-42 mN m⁻¹.

Saskaņā ar Soumya et al. (2013) un Abed et al. (2012) bāzes komponents (γ^-) var arī būt daļēji kvantitatīvs mērījums materiāla spējai piesaistīt ūdens molekulas. γ^- vērtība ≤ 25.5 mN m⁻¹ norāda uz hidroforu virsmu neatkarīgi no nepolārā komponenta vērtības. γ^- vērtība starp 25 un 35 mN m⁻¹ tiek uzskatīta, ka hidrofobitāte ir atkarīga no nepolārā komponenta. Soumya et al. (2013) un Abed et al. (2012) pētījumos iegūtā bāzes komponenta vērtība priedei ir 26 mN m⁻¹, tāpēc tā uzskatāma par hidroforu. Šie rezultāti atšķiras no tiem, kas iegūti ar ūdens kontaktleņķa vērtībām, pēc kurām priedes koksnes virsmu uzskata par hidrofilu. Virsma ir hidrofila, ja γ^{LW} vērtība ≤ 45 mN m⁻¹ un hidrofora, kad γ^{LW} vērtība ≥ 46 mN m⁻¹. Saskaņā ar šiem kritērijiem priede ir hidrofora (48 mN m⁻¹). Šajā pētījumā iegūtā bāzes komponente priedes koksnei atkarībā no koksnes mitruma ir robežās no 0.52 līdz 87.42 mN m⁻¹ tangenciālā virzienā un no 5.75 līdz 53.93 mN m⁻¹ 45° šķiedru virzienā. Līdz ar to tangenciālā virzienā priedes koksni var uzskatīt par hidroforu ar mitrumu no 14.1 līdz 18.9 %, kas ir pretrunā ar iegūtajām kontaktleņķa vērtībām. Tādējādi ir svarīgi interpretēt visus virsmas komponentus.

Oss (1988) pieejā hidrofobitātes pakāpe materiāliem tiek izteikta kā brīvā enerģija mijiedarbībai starp jebkuru vielu (i) un ūdeni (w), kad tas iemērīts ūdenī: ΔG_{iwi} . Ir iespējams noteikt absolūto hidrofobitātes pakāpi jebkurai vielai (i) pret ūdeni (w), kuru var izteikt ar 3.20. vienādojumu:

$$\Delta G_{iwi} = -2\gamma_{iw} = -2[(\gamma_i^{LW})^{0.5} - (\gamma_w^{LW})^{0.5} + 2(\gamma_i^+ \gamma_i^-)^{0.5} + (\gamma_w^+ \gamma_w^-)^{0.5} - (\gamma_i^+ \gamma_w^-)^{0.5} - (\gamma_w^+ \gamma_i^-)^{0.5}] \quad (3.20.)$$

Ja mijiedarbība starp divām virsmām ir stiprāka nekā mijiedarbība starp jebkuras virsmas mijiedarbību ar ūdeni, materiāls tiek uzskatīts par hidroforu ($\Delta G_{iwi} < 0$), hidrofilam materiālam tā ir virs nulles. Ņemot vērā ΔG_{iwi} , priede ir hidrofora (-10 mN m⁻¹) (Soumya et al., 2013; Abed et al., 2012). Pētījumā iegūtās ΔG_{iwi} visas vērtības priedes un egles koksnei ir negatīvas, tāpēc uzskatāmas par hidroforām vielām un ir pretrunā ar iegūtajām kontaktleņķa vērtībām. ΔG_{iwi} vērtības ir diapazonā no -2.93 mN m⁻¹ līdz -15.35 mN m⁻¹ (skatīt 3.12. tabulu).

3.12. tabula

Priedes un egles koksnes hidrofobitātes pakāpe

Koksne	Koksnes mitrums, %	ΔG_{iwi} , mN m ⁻¹
Priede	14.1	-3.98
	14.4	-3.98
	17.9	-4.13
	18.7	-8.04
	18.9	-2.96
	21.2	-2.93
	52.2	-4.25
Egle	14.7	-4.39
	14.9	-3.90

Koksne	Koksnes mitrums, %	ΔG_{iwi} , mN m ⁻¹
Egle	18.5	-3.87
	19.4	-3.57
	20.9	-3.44
	58.8	-15.35

Gan priedes, gan egles koksne pie visiem mitrumiem vairāk ir elektrona-donors kā elektrona-akceptors, kas sakrīt ar Soumya et al. (2013) un Abed et al. (2012) pētījumiem un priedes koksnei iegūtās vērtības γ^- ir 24.2 mN m⁻¹, γ^+ ir 2 mN m⁻¹). Maza kontaktleņķa vērtība nosaka virsmas hidrofilās īpašības, ko būtiski nosaka lielas elektrona-donorā komponenta vērtības. Kamēr hidrofoabās īpašības saista ar elektrona-akceptora komponenta vērtībām (Gérardin et al., 2007).

Zinot koksnes un līmju virsmas enerģijas 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-ķīmiskām īpašībām, hidrofoabiskuma, virsmas lādiņa un elektrona-donorām, elektrona-akceptorām īpašībām (Soumya et al., 2013). Enerģiju, 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 (Baldan, 2012). Neumann pieņēma, ka robežfāžu adhēzijas darbs (W_{sl}) ir vienāds ar cietas vielas kohezīvo darbu (W_{ss}) un testēšanas šķidruma kohēzijas darbu (W_{ll}): $W_{sl} = (W_{ss}W_{ll})^{0.5}$. Pieņemot, ka $W_{ss} = 2\gamma_s$, $W_{ll} = 2\gamma_l$, un izmantojot Duprē vienādojumu, robežfāžu vidējo ģeometrisko adhēzijas darbu var aprēķināt (3.21. vienādojums) (Weber, Stanjek, 2014; Baldan, 2012; Żenkiewicz, 2007):

$$W_{sl} = W_A = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (3.21.)$$

kur W_{sl} - cietas vielas/šķidruma robežfāzes adhēzijas darbs, N m⁻¹;
 W_A - termodinamiskais adhēzijas darbs, N m⁻¹.

Termodinamisko adhēzijas darbu līmei mijiedarbībā ar koksni, kurā iesaistītas 2 robežvirsmas un ūdens, var izteikt ar 3.22. vienādojumu (Clint, Wicks, 2001):

$$W_A = 2 \left(\gamma_w^d + \gamma_w^p + \sqrt{\gamma_s^d \gamma_g^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_g^p} - \sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_s^p \gamma_w^p} - \sqrt{\gamma_g^d \gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_g^p \gamma_w^p} \right) \quad (3.22.)$$

kur γ - virsmas brīvā enerģija, N m⁻¹;
ar indeksiem apzīmēti d - dispersā komponente; g - gāze/tvaika fāze; p - polārā komponente;
 s - cietas vielas fāze; w - ūdens fāze

3.23. vienādojums iegūts, izsakot adhēzijas darba aprēķina vienādojumu (3.22. vienādojums) ar Junga vienādojumu:

$$W_A = \gamma_{gw}(1 + \cos\theta) \quad (3.23.)$$

kur γ_{gw} - gāzes/ūdens robežfāzes virsmas brīvā enerģija, N m⁻¹

un virsmas spraigumu izsakot ar dispersijas un polāro spēku komponentu summu. Robežfāžu enerģiju starp divām fāzēm α un β izsaka kā divu komponentu katras fāzes virsmas enerģiju un tās polāro un disperso komponenti (3.24. vienādojums) (Weber, Stanjek, 2014):

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - 2\sqrt{\gamma_\alpha^d \gamma_\beta^d} - 2\sqrt{\gamma_\alpha^p \gamma_\beta^p} \quad (3.24.)$$

Attiecīgs vienādojums adhēzijai gaisā ir 3.25. vienādojums (Clint, Wicks, 2001):

$$W_{gas} = 2 \left\{ \sqrt{\gamma_s^d \gamma_g^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_g^p} \right\} \quad (3.25.)$$

Ūdens ķīmiskais potenciāls (μ_w) raksturo tā spēju mijiedarboties vai difundēt (3.26. vienādojums) (Clint, Wicks, 2001):

$$\mu_w = \mu_w^0 nRT \ln(\alpha_w) \quad (3.26.)$$

Ūdens aktivitāte α_w ir ūdens tvaika spiediena virs porainām un cietām virsmām (koksne) un šķīdumiem (p) un ūdens tvaika spiediena virs tīra ūdens (p_0) attiecība, ko izsaka 3.27. vienādojums (Clint, Wicks, 2001):

$$\alpha_w = \frac{P}{P_0} = \phi \quad (3.27.)$$

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 pārkums šķīdumā vienmēr nodrošina piesātinājumu, šķīdumam absorbējot ūdeni no slapjas koksnes vai vides vai pretēji. Koksnes paraugus klāj adsorbētas ūdens molekulas un gaiss. Tādējādi 3.22. vienādojumu var pārrakstīt, ņemot vērā absorbētā ūdens ietekmi uz adhēzijas darbu (3.28. vienādojums):

$$W_A = 2 \left(\phi \gamma_w^d + \phi \gamma_w^p + \sqrt{\gamma_s^d \gamma_g^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_g^p} - \sqrt{\gamma_s^d \phi \gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_s^p \phi \gamma_w^p} - \sqrt{\gamma_g^d \phi \gamma_w^d} - \sqrt{\gamma_g^p \phi \gamma_w^p} \right) \quad (3.28.)$$

Pēc eksperimentāli noteiktajām virsmas enerģijas vērtībām aprēķinātā termodinamiskā adhēzijas darba lielums LīmesI (pēc 3.22., 3.25. un 3.28. vienādojuma) un egles koksnes līmsavienojumiem atkarībā no šķiedru virziena un koksnes mitruma parādīta 3.25. attēlā.

3.25. att. Termodinamiskais adhēzijas darbs, kas aprēķināts pēc vienādojumiem 3.22., 3.25. un 3.28., izmantojot eksperimentāli noteiktas virsmas brīvās enerģijas tangenciālai un 45° pret šķiedru virzienu egles koksnes virsmai un LīmesI līmsavienojumiem

Savukārt aprēķinātā termodinamiskā adhēzijas darba lielums LīmesI (pēc 3.22., 3.25. un 3.28. vienādojuma) un priedes koksnes līmsavienojumiem atkarībā no šķiedru virziena un koksnes mitruma parādīta 3.26. attēlā.

3.26. att. Termodinamiskais adhēzijas darbs, kas aprēķināts pēc vienādojumiem 3.22., 3.25. un 3.28., izmantojot eksperimentāli noteiktas virsmas brīvās enerģijas tangenciālai un 45° pret šķiedru virzienu priedes koksnes virsmai un LīmesI līmsavienojumiem

Aprēķinātās termodinamiskā darba vērtības atšķiras atkarībā no izvēlētās aprēķina metodikas, koksnes sugas, mitruma un šķiedru virziena. Termodinamiskā adhēzijas darba vērtības būtiski ($p < 0.05$) atšķiras starp 3.22. un 3.25.vienādojuma metodikām par 40-104 % egles un par 63-111 % priedes tangenciālā virzienā; par 51-99 % egles un 52-101 % priedes 45° šķiedru virzienā. Būtiski atšķiras starp 3.22. un 3.28. vienādojuma metodikām par 42-105 % egles un par 73-112 % priedes tangenciālā virzienā; par 52- 101 % egles un 68-94 % priedes 45° šķiedru virzienā. Bet nebūtiski ($p > 0.05$) starp 3.25. un 3.28. vienādojuma metodikām par 0-37 % egles un par 0-27 % priedes tangenciālā virzienā; par 0-43 % egles un 0-22 % egles 45° šķiedru virzienā. Iegūtās vērtības ir augstākas gadījumā, ja ūdens ietekme netiek ņemta vērā. Zemākās vērtības iegūtas, ja izmantots 3.27. vienādojums jeb ņemts vērā ūdens tvaika spiediens.

Nebūtiski ($p > 0.05$) atšķiras starp tangenciālo un 45° virzienu par 5-7 % eglei un 7-11 % priedei. Nebūtiskas rezultātu atšķirības iegūtas arī starp priedes un egles termodinamiskā adhēzijas darba vērtībām.

Ūdens molekulu monoslānis uz koksnes substrātu virsmas ir sastopams vienmēr, tādējādi ir būtiski aprēķinu metodikā ņemt vērā ūdens klātbūtni ūdens tvaika veidā. 3.13. tabulā apkopoti iegūtie termodinamiskā adhēzijas darba (skatīt 2.3.8. apakšnodaļu) rezultāti tangenciālā virzienā atkarībā no koksnes, mitruma un līmes veida, izmantojot 3.28. vienādojumu.

3.13. tabula

Termodinamiskā adhēzijas darba vērtības priedes un egles koksnes līmsavienojumiem

Mitums, %	Termodinamiskais adhēzijas darbs, mN m^{-1} (tangenciālā virzienā)					
	LīmeI	LīmeII	LīmeIII	LīmeIV	LīmeV	LīmeVI
Priedes koksne						
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						
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

3.14. tabulā apkopoti iegūtie termodinamiskā adhēzijas darba rezultāti 45° šķiedru virzienā atkarībā no koksnes, mitruma un līmes veida, izmantojot 3.28. vienādojumu.

3.14. tabula

Termodinamiskā adhēzijas darba vērtības priedes un egles koksnes līmsavienojumiem

Mitums, %	Termodinamiskais adhēzijas darbs, mN m^{-1} (45° šķiedru virziens)					
	LīmeI	LīmeII	LīmeIII	LīmeIV	LīmeV	LīmeVI
Priedes koksne						
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						
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 kļūst 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 jutīga polārās virsmas enerģijas vērtībai. Pieaugot virsmas polārajai komponentei, adhēzijas darbs samazinās. Ja adhēzijas darbs kļūst negatīvs, tad līmei nevajadzētu uzrādīt nekādu adhēziju. Ņemot vērā virsmas enerģijas komponentu ietekmi uz adhēzijas stiprību, skaidrs, ka virsmas ķīmiskā modifikācija var ļaut 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 adhēzīvās 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. Atslāņošanas laikā notiek līmes un substrāta plastiskā deformācija, tādēļ ir grūti izdalīt patieso adhēzijas enerģiju no izmērītās kopējās enerģijas. Izmērītais ir praktiskais adhēzijas darbs W_{ap} jeb starpfāžu stingums (3.29. vienādojums):

$$W_{ap} = W_a + U_f + U_s + U_{fric} \quad (3.29.)$$

kur U_f un U_s - plastiskajā deformācijā patērētā enerģija līmei un substrātam;
 U_{fric} - enerģijas zudums berzes rezultātā.

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 plaisas enerģijas G_c vērtība nav vienāda ar enerģiju, kas attiecināta uz iekšējo līmes sagraušanas stiprību. G_c vērtība ietver arī viskoelastīgo un plastisko deformāciju, kas notiek plaisas tuvumā. Tādējādi G_c vērtība parasti ir vairākas kārtas lielāka par iekšējo adhēzijas spēku enerģiju. Vērtību ietekmē arī atslāņošanas ātrums, laiks un temperatūra. Kad atslāņošanas ātrums samazinās un sasniedz nulli, ko praktiski nevar realizēt, viskoelastīgā deformācija ir niecīga un tādā gadījumā pirmajā tuvinājumā izmērīto lūzuma enerģiju G (G_0) var uzskatīt par teorētiski vienādu ar adhēzijas enerģiju W . Praktiski adhēzijas testu pie ļoti zemiem ātrumiem ir grūti nodrošināt. Tādēļ praktiskā plīsuma enerģija 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 (references paraugi no 2.3.13. apakšnodaļā aprakstītās metodikas), parādīts 3.27. attēlā. Praktiskā adhēzijas darba vērtības iegūtas no bīdes stiprības pārbaudēm, izmantojot 3.30. vienādojumu. Testēšanai

(bīdes stiprības, ilgizturības noteikšanai) izmantoti līmsavienojumi ar mazāko, vidējo un maksimālo mitrumu koksnes paraugiem izgatavošanas brīdī.

3.27. att. Priedes koksnes līmsavienojumu termodinamiskā un praktiskā adhēzijas darba salīdzinājums

Praktiskais adhēzijas darbs ir maksimāli pieliktais spēks un nobīde jeb pārvietojums līmsavienojuma substrātiem testa laikā:

$$W_{ap} = F_{max}u \quad (3.30.)$$

Egles koksnes līmsavienojumu termodinamiskā adhēzijas darba un praktiskā adhēzijas darba salīdzinājums parādīts 3.28. attēlā.

3.28. att. Egles koksnes līmsavienojumu termodinamiskā un praktiskā adhēzijas darba salīdzinājums

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 atkarībai no līmes veida. Korelācija praktiskā adhēzijas darba gadījumā priedes koksnei robežās no 0.041 (LīmeiI) līdz 0.420 (LīmeiV), egles koksnei robežās no 0.232 (LīmeiVI) līdz 0.990 (LīmeiV). Korelācija termodinamiskā adhēzijas darba gadījumā priedes koksnei robežās no 0.524 (LīmeiV) līdz 0.566 (LīmeiI), egles koksnei robežās no 0.367 (LīmeiV) 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, atslāņošanas 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 atslāņošanās “plaša” 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 kontaktleņķi 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 daļiņu 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 pārbaudžu 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 LīmeiIII. Testēšanas metodes izvēlētas atbilstoši līmēto nesošo koka konstrukciju pārbaudes prasībām. Testēšanas metodikas aprakstītas 2.3.9. – 2.3.12. apakšnodaļās. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.15. tabulā.

Līmētu nesošo koka konstrukciju pārbaūžu rezultāti

Līme	Testēšanas metodes standarts	Izturēšanas apstākļi	Iegūtais rezultāts	Atsauces vērtība saskaņā ar LVS EN 15425:2008	Sagrāve pa koksni, %
LīmeIII	EN 302-1	Klimatiskā iedarbe A1	12.06 ± 4.71	10 MPa	25
LīmeIV			7.44 ± 3.92		0
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A2	4.79 ± 1.83	6 MPa	0
LīmeIV			2.74 ± 2.11		0
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A3	7.96 ± 3.57	8 MPa	5
LīmeIV			4.53 ± 2.51		0
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A4	3.30 ± 2.00	6 MPa	0
LīmeIV			1.70		0
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A5	8.31 ± 6.73	8 MPa	30
LīmeIV			3.60 ± 1.85		0
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A6	14.55 ± 1.45	nav prasību	35
LīmeIV			6.22 ± 3.28		0
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A7	14.40 ± 2.48	8 MPa	90
LīmeIV			8.21 ± 4.27		5
LīmeIII		Klimatiskā iedarbe A8	12.34 ± 3.34	nav prasību	40
LīmeIV			7.21 ± 4.22		0
LīmeIII	EN 302-2	Izgatavošana pēc 1. veida	2.8	< 10 % no kopējās līmes šuves	-
LīmeIV			89.0		-
LīmeIII		Izgatavošana pēc 2. veida (paaugstināts līmes patēriņš)	1.4	< 5 % no kopējās līmes šuves	-
LīmeIV			28.3		-
LīmeIII	EN 302-3	References paraugi	1.56 ± 0.59	≥ 2.0 MPa (EN 301)	10
LīmeIV			0.62 ± 0.78		10
LīmeIII		Pēc cikliskās apstrādes	1.52 ± 0.91	≥ 80 % no references vērtības	20
LīmeIV			0.93 ± 0.64		30
LīmeIII	EN 302-4	-	1.64 ± 1.44	≥ 1.50 MPa	45
LīmeIV		-	1.38 ± 1.08		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 izžūt, stiprība tiek atjaunota. LīmeIV salīdzinājumā ar LīmeIII 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 atslāpošanās izturība vidēji par 96 %. Lai tehnoloģiski LīmeIV 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.

Varodi et al. (2013) pētījumā izmantoja egles koksni un auksti cietējošu UF, UF un furāna līmes maisījumu un furāna līmi. Saskaņā ar EN 302-3 standartu iegūtie rezultāti visām līmēm references paraugiem ir augstāki salīdzinājumā ar LīmiIII un LīmiV: auksti cietējošai UF līmei par 13 % salīdzinājumā ar LīmiIII un par 65 % salīdzinājumā ar LīmiV, UF un furāna līmes maisījumam par 20 % salīdzinājumā ar LīmiIII un par 68 % salīdzinājumā ar LīmiV, furāna līmei par 42 % salīdzinājumā ar LīmiIII un par 77 % salīdzinājumā ar LīmiV. Savukārt pēc cikla auksti cietējošā UF, UF un furāna līmes maisījuma un furāna līmes līmsavienojumi uzrādīja samazinātas vērtības salīdzinājumā ar references paraugiem. Rezultātus pēc cikliskās apstrādes salīdzinot ar LīmesIII un LīmesV līmsavienojumu rezultātiem, auksti cietējošā UF līmes līmsavienojums uzrāda slīktākus rezultātus par 47 % salīdzinājumā ar LīmiIII un par 14 % salīdzinājumā ar LīmiV. Abu pārējo līmju līmsavienojumi uzrāda labākus rezultātus. Saskaņā ar EN 302-4 standartu furāna līmes līmsavienojumi vienīgi uzrāda augstākas vērtības salīdzinājumā ar LīmiIII (par 3 %) un LīmiV (par 18 %). Auksti cietējošās UF līmes un UF un furāna līmes maisījuma līmsavienojuma rezultāti uzrāda zemākas vērtības par LīmesIII un LīmesV līmsavienojumiem. No iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka vienīgi Varodi et al. (2013) pētījumā izmantoto furānu līmi var izmantot nesošo konstrukciju līmsavienojumu izgatavošanai.

3.7. Ilgizturība

Līmsavienojumu stiprība un kalpošanas ilgums galvenokārt ir atkarīgs no līmes un substrāta starpmolekulāro spēku dinamikas. Substrāta slapējamība ar līmi ir izšķirošs process labam rezultātam un ietver sevī augstu stiprību starpmolekulu spēkiem pāri visai robežvirsmi (Silva et al., 2010). Ilgizturības pārbaudes metodes iedala paātrinātā un dabiskā novecināšanā, tādējādi prognozējot līmsavienojuma uzvedību dažādu apstākļu ietekmē īsākā vai garākā laika posmā. Atkarībā no izmantošanas jomas un vietas līmsavienojumus var testēt sausus, izžāvētus pēc iemērķšanas ūdenī vai izturēšanas augstā mitrumā. Papildus var testēt paaugstinātā vai pazeminātā temperatūrā. Katra līme konkrētos apstākļos uzvedas atšķirīgi. Tāpat būtiski ir noteikt to raksturojošo īpašību, pēc kuras nosaka līmsavienojuma stabilitāti, piemēram, mikroorganismu ietekmi, bīdes vai stiepes stiprība, deformācija u.c. kvalitātes raksturojošās īpašības. Piemēroti izturēšanas apstākļi kopā ar mikroskopijas pētījumiem sniedz vērtīgu informāciju par līmsavienojumu ilgizturību. Ja līme plastificējas pie noteiktiem izturēšanas apstākļiem bez sagraušanas, tas dod spriegumu relaksāciju un labāku spriegumu sadalījumu līmsavienojumā, tādējādi paildzinot līmsavienojuma ekspluatāciju.

Līmsavienojuma bīdes stiprības noturības noteikšanai izmantotas divas atšķirīgas ilgizturības ciklu kopas ar radikāli atšķirīgiem temperatūras diapazoniem (skatīt 2.3.13. apakšnodaļu). Cikli pēc iespējas vairāk imitē krasus āra apstākļus (paaugstināts mitrums, sals, paaugstināta temperatūra). Stiprības vērtības salīdzinātas 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 žūšanas ātrumu. Pētījumā nav izmantota LīmeII. Bīdes stiprības rezultāti atkarībā no koksnes mitruma references priedes koksnes paraugiem attēloti 3.29. attēlā.

3.29. att. Priedes koksnes bīdes stiprības rezultāti references paraugiem

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. LīmeI reoloģiskie 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 LīmeIII un LīmeIV. LīmeV gēla stiprība un gēla veidošanās punkts no reoloģiskajiem mērījumiem palielinās, pieaugot pievienotajam ūdens daudzumam. Ar to var izskaidrot arī līmsavienojuma bīdes stiprības pieaugumu. Divkomponentu poliuretāna līmes bīdes stiprība salīdzinājumā ar vienkomenta 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 3.29. attēlu), to pilnībā izpilda tikai LīmeIII, kas pēc ražotāju sniegtās informācijas ir vienīgā līme nesošām konstrukcijām.

Priedes koksnes līmsavienojumu sagrūšanas raksturs references paraugiem atkarīgs no izmantotās līmes un koksnes mitruma (skatīt 3.16. tabulu). Pie augstākā koksnes mitruma līmsavienojuma sagrāve pa koksni samazinās un tā ir vairāk pa pašu līmi. Vislabākos rādītājus pie visiem koksnes mitrumiem uzrāda LīmeIII, vissliktākos – LīmeIV.

3.16. tabula

Priedes koksnes līmsavienojumu sagrūšanas raksturs

Koksnes mitrums, %	Sagrāve pa koksni, %				
	LīmeI	LīmeIII	LīmeIV	LīmeV	LīmeVI
14.4	50	50	-	5	80
18.7	30	100	5	55	90
52.2	5	50	0	35	-

Bīdes stiprības rezultāti atkarībā no koksnes mitruma priedes koksnes paraugiem pēc 1.veida ilgizturības cikliem attēloti 3.30. attēlā.

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

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, LīmeiI (par 9-45 %) un LīmeiIV (4-9 %). To varētu izskaidrot ar līmes tālāku cietēšanu vai šķērssaišu veidošanos testa apstākļos paaugstinātā temperatūrā. Ja kā atsaucēs 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 3.31. attēlā.

3.31. att. Priedes koksnes bīdes stiprības rezultāti 2.cikla paraugiem

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 LīmeiIII (par 13-64 %) un LīmeiVI (14-19 %). Ja par atsaucēs vērtību izvēlamies LVS EN 14080 noteikto bīdes stiprības vērtību ≥ 4 MPa (skatīt attēlu), to pilnībā nesasniedz neviena no līmēm. Pazemināta temperatūra negatīvi ietekmē bīdes stiprību līmsavienojumiem.

Saskaņā ar standarta LVS EN 13354 prasībām priedes koksnes un LīmesV līmsavienojumu stiprība radiālā un tangenciālā virzienā samazinās, pieaugot koksnes mitrumam. Pie 14 % mitruma radiālā virzienā bīdes stiprība bija 7.21 ± 1.56 MPa un tangenciālā virzienā 7.45 ± 0.82 MPa, bet pie 21 % mitruma iegūts samazinājums par 26 % radiālā virzienā un 7 % tangenciālā virzienā. Tangenciālā šķiedru virzienā bīdes stiprību mazāk ietekmē mitruma pieaugums nekā radiālā virzienā. Tas varētu būt skaidrojams ar koksnes spēju uzbrīst ūdenī tangenciālā virzienā vairāk nekā radiālā virzienā, neietekmējot stiprības rādītājus.

Bīdes stiprības rezultāti atkarībā no koksnes mitruma references egles koksnes paraugiem attēloti 3.32. attēlā.

3.32. att. Egles koksnes bīdes stiprības rezultāti references paraugiem

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 vienkomenta 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.

Egles koksnes līmsavienojumu sagrūšanas raksturs references paraugiem atkarīgs no izmantotās līmes un koksnes mitruma (skatīt 3.17. tabulu). Tāpat kā priedes koksnes gadījumā pie augstākā koksnes mitruma līmsavienojuma sagrāve pa koksni samazinās un tā ir vairāk pa pašu līmi. Vislabākos rādītājus pie visiem koksnes mitrumiem uzrāda LīmeIII, bet vissliktākos – LīmeIV.

Egles koksnē līmsavienojumu sagrūšanas raksturs

Koksnē mitrums, %	Sagrāve pa koksnē, %				
	LīmeI	LīmeIII	LīmeIV	LīmeV	LīmeVI
14.7	50	100	-	5	45
20.9	20	100	15	50	20
58.8	20	90	0	40	10

Bīdes stiprības rezultāti atkarībā no koksnē mitruma egles koksnē paraugiem pēc 1.veida ilgizturības cikliem attēloti 3.33. attēlā.

3.33. att. Egles koksnē bīdes stiprības rezultāti 1.cikla paraugiem

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

Mitruma klātbūtne izraisa pieaugošu kustību polimēra plēvē, polimēra plastifikāciju un samazinātu stiklošanās temperatūru, kas savukārt samazina stiepes stiprību. Augsts mitrums polimērā var veicināt cieto un mīksto segmentu pārvietošanos, radot ūdeņraža saišu zudumu vai atjaunošanos un mainīt polimēra polaritāti. Kläusler et al. (2013) pētījumi par mitruma ietekmi uz stiepes stiprību, izmantojot PU līmju plēves 150 μm biezumā, parādīja, ka stiepes stiprība samazinājās par 44 % (Purbond® HB S 309) un par 32 % (Purbond® HB S 709), pieaugot apkārtējā vides mitrumam no 5 līdz 95 %. Izžāvējot plēvi, stiepes stiprību var atgūt, kas ir spēcīgs indikators par ūdeņraža saitēm polimērā, sašķelšanos ar ūdens molekulām un pēc tam atjaunošanos pēc žāvēšanas. Var notikt arī pēc-šķērssaistīšanās reakcijas, kuras izraisa pārpalikušās izocianātu grupas polimēra plēvē, tām reaģējot ar iekļuvušo mitrumu.

Bīdes stiprības rezultāti atkarībā no koksnē mitruma egles koksnē paraugiem pēc 2.veida ilgizturības cikliem attēloti 3.34. attēlā.

3.34. att. Egles koksnes bīdes stiprības rezultāti 2.cikla paraugiem

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 LīmeIII ($R^2 = 0.977$), un samazinās bīdes stiprība LīmeVI ($R^2 = 0.995$). Pēc 2. ilgizturības cikla bīdes stiprība samazinās LīmeI un LīmeIII par 10-46 %, LīmeIV par 43-63 % un LīmeVI par 1-81 %. Egles koksnes paraugiem izteikts bīdes stiprības samazinājums pēc 2.cikla izturēšanas jeb negatīvas ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) temperatūras ietekmes. Pizzo et al. (2003) savos pētījumos atrada, ka pēc paaugstinātās 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 šļūdes izturībai pēc 10 gadu statistiskās slodzes izturēšanas. Ir iespējams palielināt koksnes līmsavienojumu stiprību, izmantojot elastīgākas līmes, pat ja šim savienojumam ir (nedaudz) zemāka stiprība (Sterley, 2012).

Saskaņā ar LVS EN 13354 standartu, izmantojot egles koksni un LīmeV, iegūtie rezultāti bīdes stiprībai radiālā un tangenciālā virzienā samazinās, pieaugot koksnes mitrumam un iegūtie rezultāti ir zemāki salīdzinājumā ar priedes koksni par 13 % radiālā virzienā un par 6 % tangenciālā virzienā. Pie 14 % mitruma radiālā virzienā bīdes stiprība bija 6.31 ± 0.64 MPa un tangenciālā virzienā 7.01 ± 0.99 MPa, bet pie 21 % mitruma iegūts samazinājums par 20 % radiālā virzienā un 8 % tangenciālā virzienā. Tangenciālā šķiedru virzienā bīdes stiprību mazāk ietekmē mitruma pieaugums nekā radiālā virzienā.

Arī Uysal et al. (2010) iegūtie egles koksnes līmsavienojuma bīdes stiprības rezultāti (EN 204) atšķiras atkarībā no izmantotās līmes, izturēšanas apstākļiem un ilguma. Pieaugot temperatūrai no $40-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ un vides iedarbības dienu skaitam no 30-90, samazinās līmsavienojuma bīdes stiprība par 20 % līmsavienojumiem ar PVA līmi un par 17 % līmsavienojumiem ar vienkomponenta PU līmi. Šķērssaišu blīvums un attālums starp polimēra ķēdēm nosaka relatīvo elastīgumu stingrām tīklu struktūrām. Šķērssaištie polimēri ir izturīgāki pret karstumu, šķīdinātājiem un ķīmiskām vielām salīdzinājumā ar lineāriem polimēriem. PVA līmsavienojumu stiprība samazinās augstākā temperatūrā, jo tam piemīt termoplastisks raksturs. Jo augstāka polimēra vidējā molekulārmasa, jo mazāka temperatūras ietekme uz stiprības zudumu (Uysal et al., 2010).

3.8. Pētījumu rezultātu kopsavilkums

Balstoties uz 3.1. – 3.7. nodaļās apkopotajiem pētījuma rezultātiem var secināt:

Virsmas raupjums. Vidēja raupjuma vērtība viszemākā iegūta LīmeiI ($0.001 \pm 0.002 \mu\text{m}$), bet visaugstākā LīmeiIII ($2.806 \pm 1.447 \mu\text{m}$). LīmeiIII cietēšanas laikā izteikti veidojās gāzu ieslēgumi, tāpēc arī virsmas raupjums vislielākais. Priedes agrīnās un vēlīnās koksnes virsmas raupjums ir būtiski ($p < 0.05$) zemāks salīdzinājumā ar egles koksni, kā arī mērījumu izkliede ir daudz zemāka. Priedes agrīnās koksnes R_a vērtības $0.79 \pm 0.27 \mu\text{m}$, vēlīnās koksnes $0.43 \pm 0.17 \mu\text{m}$. Egles agrīnās koksnes R_a vērtības $13.01 \pm 4.65 \mu\text{m}$, vēlīnās koksnes atkarībā no izmantotās metodikas no $1.22 \pm 1.37 \mu\text{m}$ līdz $13.35 \pm 15.47 \mu\text{m}$. R_z vērtības egles vēlīnai koksnei no $1.17 \pm 1.34 \mu\text{m}$ līdz $13.60 \pm 4.64 \mu\text{m}$, R_{max} vērtības no $2.70 \pm 2.67 \mu\text{m}$ līdz $18.97 \pm 8.57 \mu\text{m}$. LīmeI un LīmeII ieplūst priedes koksnes porās, tādējādi nogludinot virsmu samazinot 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 $0.009 \pm 0.013 \mu\text{m}$ ar LīmeI pārklātai virsmai līdz $7.440 \pm 3.599 \mu\text{m}$ ar LīmeVI pārklātai virsmai. R_a vērtības egles koksnei ir robežās no $1.418 \pm 0.839 \mu\text{m}$ ar LīmeII pārklātai vēlīnās koksnes virsmai līdz $10.092 \pm 4.859 \mu\text{m}$ ar LīmeIII pārklātai virsmai.

Līmju reoloģiskās īpašības. 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 pievienotā ūdens daudzuma katrai līmei ir atšķirīgs. Kopumā gēla veidošanās punkts LīmeIV ir būtiski ($p < 0.05$) vēlāks salīdzinājumā ar LīmeI un ir par apmēram 10-40 Pa augstāks. Testa laiks, kad LīmeI un LīmeV sasniedz gēla veidošanās punktu, pētījumā nav atkarīgs no pievienotā ūdens daudzuma. Gēla veidošanās laiks būtiski ($p < 0.05$) īsāks bija LīmeiI (apmēram 3 reizes), kas nosaka līmsavienojuma mazāku atvērto montāžas laiku. Diemžēl LīmesIII cietēšanas laiks bija ļoti īss, tāpēc nebija iespējams veikt mērījumus ar izvēlēto metodi. Līmes kompleksās viskozitātes mērījumi nodrošina viskozitātes izmaiņu līmes cietēšanas laikā līdz gēla veidošanās punktam novērtējumu. Cietēšanas reakcijas sākumā kompleksā viskozitāte ir mazāka kā gēla veidošanās punktā. LīmeIV iegūta vidēji cieša sakarība starp komplekso viskozitāti gēla veidošanās punktā un pievienoto ūdens daļu – viskozitāte palielinās pieaugot pievienotā ūdens daļai, bet LīmeiI šāda ietekme praktiski nav novērojama. Tas liecina, ka LīmeiI ūdens neplastificē. Gēla stiprība atkarībā no pievienotā ūdens daudzuma uzrāda ļoti zemu sakarību. LīmesI gēla stiprības vērtības ir būtiski ($p < 0.05$) augstākas salīdzinājumā ar LīmeV. Pievienotais ūdens daudzums būtiski neietekmē gēla stiprību. Ātrāk veidojošais gēls uzrāda augstāku gēla stiprību salīdzinājumā ar lēnāk cietējošo LīmeIV. Fāžu leņķa pieaugums mērījuma laikā norāda, ka notiek CO_2 veidošanās 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, bet tās nav atkarīgas no pievienotā ūdens daudzuma, kas norāda uz LīmesI un LīmesV piemērotību koksnes ar paaugstinātu mitruma saturu līmēšanai. Izmantotajām līmēm nav būtisku īpašību izmaiņu atkarībā no pievienotā ūdens daudzuma.

Iespējamās dziļums un koksnes anatomiskā struktūra. Priedes koksnes traheīdu izmēri ir lielāki salīdzinājumā ar egles koksni, tas ir, traheīdu platums par 22 % ($p < 0.05$) un 5 % ($p > 0.05$) agrīnai un vēlīnai koksnei attiecīgi, traheīdu biezums par 9 % ($p > 0.05$) un 1 % ($p > 0.05$) agrīnai un vēlīnai koksnei attiecīgi, traheīdu garums par 31 % ($p < 0.05$). Agrīnās koksnes traheīdu izmēri ir būtiski ($p < 0.05$) lielāki salīdzinājumā ar vēlīno koksni, tas ir, priedes koksnei par 47 % traheīdu platums un par 62 % traheīdu biezums, egles koksnei par 35 % traheīdu platums un par 58 % traheīdu biezums. Iegūtie rezultāti priedes koksnes traheīdu platumam un biezumam attiecīgi ir $35.1 \pm 23.2 \mu\text{m}$ un $33.1 \pm 8.3 \mu\text{m}$ agrīnajai koksnei, bet $18.7 \pm 7.6 \mu\text{m}$ un $12.7 \pm 2.3 \mu\text{m}$ vēlīnajai koksnei. Egles koksnes traheīdu platums un biezums attiecīgi ir $27.3 \pm 3.7 \mu\text{m}$ un $30.0 \pm 8.0 \mu\text{m}$ agrīnajai koksnei, bet $17.9 \pm 2.2 \mu\text{m}$ un $12.5 \pm 3.7 \mu\text{m}$

vēlīnājai koksnei. Traheīdu garums priedes koksnei ir $763.3 \pm 503.3 \mu\text{m}$, bet egles koksnei $529.3 \pm 319.3 \mu\text{m}$ egles.

Iespiešanās dziļums koksne ir atkarīgs arī no izmantotās līmes un tās ķīmiskā sastāva. Iespiešanās uzvedību ietekmē dažādie līmes veidi un sastāvi, koksnes anatomija, ķīmija un līmsavienojumu ražošanas parametri. Pastāv atšķirība starp to, vai līmi uzklāj uz vienas vai abām salīmējamajām virsmām, kas pierādījās pētījumos. Līme iespiežas koksne dziļāk tikai vienā substrātā, ja līme uzklāta tikai uz vienas līmsavienojuma virsmas. Iegūta vidēji cieša un cieša sakarība (R^2 vērtība diapazonā no 0.670 līdz 1.000) starp līmes iespiešanās dziļumu, un līmējot pielikto spiedienu. Palielinoties pieliktajam spiedienam, palielinās līmes iespiešanās dziļums.

Līmes iespiešanās dziļums egles koksne bija dziļāks salīdzinājumā ar priedes koksni. Priedes koksnes gadījumā līmes iespiešanās dziļums nav atkarīgs no koksnes mitruma, iegūta vāja sakarība (R^2 diapazonā no 0.240 līdz 0.370, $p > 0.05$). LīmesI gadījumā līmes iespiešanās dziļums variē no $30 \mu\text{m}$ (pie $MS = 52.2 \%$) līdz $228 \mu\text{m}$ (pie $MS = 18.9 \mu\text{m}$). Arī egles koksnes gadījumā līmes iespiešanās dziļums nav atkarīgs no koksnes mitruma – iegūta ļoti vāja sakarība ($R^2 = 0.003$ un 0.004 , $p > 0.05$). Līmes iespiešanās dziļums atkarīgs no līmes viskozitātes un ir robežās no $144 \mu\text{m}$ (LīmeII, koksnes mitrums 14.9%) līdz $356 \mu\text{m}$ (LīmeI, koksnes mitrums 14.9%).

Ar rentgenstaru tomogrāfiju iegūtie rezultāti ir daudzkreiz lielāki ($70\text{--}85 \%$) salīdzinājumā ar mikroskopijas pētījumiem, jo pētījumiem nav izmantoti vieni un tie paši paraugi un līme un koksne atšķiras kontrastaināk salīdzinājumā ar mikroskopijā iegūtajiem attēliem. Iegūta vidēji cieša sakarība ($R^2 = 0.7096$) starp priedes koksnes mitrumu un LīmesV iespiešanās dziļumu, pieaugot mitrumam, samazinās līmes iespiešanās dziļums. Egles koksne līmes iespiešanās dziļums ir lielāks salīdzinājumā ar priedes koksni par $16\text{--}42 \%$. Mazākais iespiešanās dziļums iegūts priedes koksnei ar mitrumu 18.7% un LīmiVI ($288 \mu\text{m}$), lielākais egles koksnei ar mitrumu 20.9% un LīmiV ($1530 \mu\text{m}$).

Gāzu ieslēgumu izmērs un daudzums nosaka līmes šuves kvalitāti – pārāk daudz un lieli gāzu ieslēgumi nozīmē, ka līme līmes šuvē praktiski nav, neveidojas vienmērīga līmes šuve. PVA līmes līmsavienojums ar priedes koksni ($MS = 18.7 \%$), ir zemas kvalitātes, ar lieliem gaisa ieslēgumiem ($608 \pm 301 \mu\text{m}$). Mazākie gāzu ieslēgumi iegūti LīmeiIII ($MS = 18.7 \%$) $104 \pm 56 \mu\text{m}$. Līmsavienojums ar egles koksni ($MS = 20.9 \%$) praktiski vispār neveidojas ar LīmiVI, jo gaisa ieslēgumu ir vairāk kā līme un neveidojas nepārtraukts līmes slānis. Tas sakrīt ar zemākajiem bīdes stiprības rezultātiem salīdzinājumā ar citām līmēm pie šī koksnes mitruma. Gāzu ieslēgumu izmērs līmes šuvē kopumā ir lielāks egles koksnes gadījumā salīdzinājumā ar priedes koksnes savienojumiem.

Kontaktlēnķis un virsmas enerģija. Vislielākās sacietējušas līmes kārtiņas kontaktlēnķa vērtības iegūtas ar ūdeni, bet mazākās ar dijodometānu, kas raksturo līmju polaritāti. Kopumā lielākās kontaktlēnķa vērtības iegūtas LīmeiV, bet mazākās LīmeiVI, kas izskaidrojams ar līmju saturošo polimēru atšķirībām. Lai gan piecas no līmēm ir poliuretāna saturošas līmes, tām nomērītās kontaktlēnķa vērtības ir atšķirīgas. Divkomponenta poliuretāna līmes kontaktlēnķa vērtības ir salīdzināmas ar vienkomenta poliuretāna līmēm, piemēram, LīmiI. Noskaidrots, ka ir būtiski ļaut sacietēt līmei pilnībā pirms kontaktlēnķu mērījumu uzsākšanas, jo rezultāti apmēram pēc 2 h vai 24 h cietēšanas atšķiras par $10\text{--}15 \%$ LīmeiI un $6\text{--}8 \%$ LīmeiII ($p < 0.05$). Gadījumā, ja pēc 2 h cietēšanas testēšana veikta vienai līmes kārtai vai pēc 24 h divām līmes kārtām, atšķirība kontaktlēnķu vērtībām LīmeiI ir 26% , bet LīmeiII 17% . Atšķirības kontaktlēnķu vērtībās dažāda ilgumā sacietējušām virsmām liecina par izmaiņām līmes ķīmiskajā struktūrā sacietējot.

Kopumā tangenciālā virzienā koksnes kontaktlēnķa vērtības ir nebūtiski ($p > 0.05$) lielākas salīdzinājumā ar 45° šķiedru virzienu par $24\text{--}29 \%$ priedei ar ūdeni, par $8\text{--}49 \%$ ar dijodometānu, par $8\text{--}55 \%$ ar etilēnglikolu. Savukārt egles koksnes tangenciālās virsmas kontaktlēnķu vērtības ir lielākas par $8\text{--}41 \%$ ar ūdeni, par $3\text{--}58 \%$ ar dijodometānu, par $31\text{--}33 \%$ ar etilēnglikolu. Priedes koksnes virsma ir hidrofilāka ($p > 0.05$), jo tai nomērītie kontaktlēnķi

ir zemāki salīdzinājumā ar egli par 11-35 % tangenciālā virzienā un par 11-25 % 45° šķiedru virzienā. Iegūta mērena līdz cieša korelācija ($p > 0.05$) starp kontaktleņķa vērtībām un palielinošo koksnes mitrumu.

Tāpat kā kontaktleņķa vērtības arī virsmas enerģijas vērtības katrai līmei ir atšķirīgas. Augstāko virsmas enerģiju, kā arī bāzes-skābes komponenti un Lifšitca van der Valsa komponenti uzrāda LīmeVI jeb PVA līme. Viszemāko vērtību uzrāda LīmeV. Divkomponentu PU līmes virsmas enerģija un tās komponenti ir salīdzināmi ar vienkomentu PU līmēm.

Skābes-bāzes metode ir piemērotākā, lai noteiktu koksnes virsmas enerģiju un tās komponentes. Priedes koksnei virsmas enerģijas 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 enerģijas Lifšitca van der Valsa komponente ir lielāka priedei 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 cieša korelācija starp virsmas enerģijas komponentes vērtību un koksnes mitrumu iegūta tikai atsevišķos gadījumos, piemēram, bāzes komponente priedes koksnei tangenciālā virzienā ($R^2 = 0.698$), Lifšitca van der Valsa komponente egles koksnei tangenciālā virzienā ($R^2 = 0.801$), bāzes komponente egles koksnei tangenciālā virzienā ($R^2 = 0.552$). Pārējos gadījumos korelācija nav iegūta (korelācijas koeficients diapazonā no 0.021 līdz 0.303).

Termodinamiskais adhēzijas darbs. Aprēķinātās termodinamiskā darba vērtības atšķiras atkarībā no izvēlētās aprēķina metodikas, koksnes sugas, mitruma, šķiedru virziena. 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, palielinoties mitrumam. Pie koksnes mitruma satura 52.2 % iegūst jau negatīvas termodinamiskā adhēzijas darba vērtības. 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. 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 $p > 0.05$).

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 robežās no 0.041 (LīmeiI) līdz 0.420 (LīmeiV), egles koksnei robežās no 0.232 (LīmeiVI) līdz 0.990 (LīmeiV). Korelācija termodinamiskā adhēzijas darba gadījumā priedes koksnei robežās no 0.524 (LīmeiV) līdz 0.566 (LīmeiI), egles koksnei robežās no 0.367 (LīmeiV) līdz 0.393 (LīmeiI).

Līmētu nesošo koka konstrukciju pārbaužu metožu rezultāti. Testējot LīmiIII un LīmiIV atbilstoši EN 302 sērijas standartiem secināts, 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. LīmeIV salīdzinājumā ar LīmiIII uzrāda būtiski 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 atslāņošanās izturība vidēji par 96 %.

Ilgizturība. Gan priedes, gan egles koksnes paraugiem nav vienota tendence visām līmēm, palielinoties koksnes mitrumam. No rezultātiem iegūta vāja līdz cieša sakarība starp bīdes stiprību un koksnes mitruma pieaugumu. Pieaugot priedes koksnes mitrumam, bīdes stiprība samazinās paraugiem ar LīmiI, LīmiIV un LīmiVI. LīmesI reoloģiskie mērījumi uzrādīja, ka tās gēla veidošanās laiku un gēla stiprību neietekmē pievienotais ūdens saturs. 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 reoloģiskajiem mērījumiem palielinās, pieaugot pievienotajam ūdens daudzumam. Ar to var izskaidrot arī līmsavienojuma bīdes stiprības pieaugumu. Ja salīdzina divkomponentu poliuretāna līmes bīdes stiprību ar vienkomenta līmēm, tās ir zemākas. 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. 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. Paaugstināta temperatūra 1.ilgizturības cikla nodrošina līmes tālāku cietēšanu vai šķērssaišu veidošanos, tādējādi novērojams stiprības pieaugums. Savukārt negatīva temperatūra jeb 2.ilgizturības cikls samazina bīdes stiprību līmsavienojumiem, izteiktāk egles koksnes paraugiem.

Veicot daudzfaktoru analīzi starp koka sugu, šķiedru virzienu, traheīdu platumu un garumu, koksnes mitrumu, virsmas raupjumu, koksnes virsmas enerģiju, termodinamisko adhēzijas darbu, līmes veidu un viskozitāti, līmes virsmas enerģiju, līmes iespiešanās dziļumu, iegūtas savstarpējās sakarības un cieša korelācija: starp traheīdu garumu un platumu, traheīdu garumu un virsmas raupjumu, traheīdu platumu un virsmas raupjumu ($R = 1$), vidēji cieša starp starp koksnes sugu un līmes iespiešanās dziļumu (kopējais ņemot vērā visus datus $R = 0.764$, LīmeiII $R = 0.943$), koksnes mitrumu un koksnes virsmas enerģiju ($R = 0.585$), koksnes mitrumu un līmes iespiešanās dziļumu (LīmeiI $R = 0.644$, LīmeiVI $R = 1$), līmes iespiešanās dziļumu un viskozitāti ($R = 0.640$), līmes iespiešanās dziļumu un traheīdu platumu ($R = 0.764$), traheīdu garumu ($R = 0.764$), līmes iespiešanās dziļumu un koksnes virsmas raupjumu ($R = 0.764$), līmes iespiešanās dziļumu un koksnes virsmas enerģiju ($R = 0.548$, LīmeiI $R = 0.830$, LīmeiIII $R = 0.957$), koksnes virsmas enerģiju un termodinamisko adhēzijas darbu ($R = 0.634$, LīmeiI $R = 0.639$, LīmeiII $R = 0.641$, LīmeiIII $R = 0.643$, LīmeiIV $R = 0.646$, LīmeiV $R = 0.653$, LīmeiVI $R = 0.707$), praktisko adhēzijas darbu un koksnes sugu (LīmeiI $R = 0.580$, LīmeiIII $R = 0.684$, LīmeiIV $R = 0.540$, LīmeiVI $R = 0.607$), praktisko adhēzijas darbu un koksnes mitrumu (LīmeiIII $R = 0.545$), praktisko adhēzijas darbu un līmes iespiešanās dziļumu (LīmeiI $R = 0.773$, LīmeiIII $R = 0.961$), praktisko adhēzijas darbu un traheīdu izmēru (LīmeiI $R = 0.580$, LīmeiIII $R = 0.684$, LīmeiIV $R = 0.540$, LīmeiVI $R = 0.607$), praktisko adhēzijas darbu un termodinamisko adhēzijas darbu (LīmeiIV $R = 0.812$, LīmeiVI $R = 0.641$).

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 izmantojamās 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 vienkomentu PU līmēm, bet tā iegūta tikai LīmeiIV un LīmeiVI;
4. koksnes ar paaugstinātu mitrumu un sacietējušas līmes kārtiņas kontaktleņķa mērījumi, un no tām aprēķinātās virsmas enerģijas vērtības izmantojamās 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 vienkomenta 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 piemērota nesošu konstrukciju līmsavienojumiem, saskaņā ar EN 302 sērijas standartiem, bet salīdzināšanai izvēlēta divkomentu PU līme LīmeIV tam nav izmantojama;
7. līmju reoloģiskie 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. vienkomentu PU līme LīmeIII uzrāda augstākus rezultātus ne tikai atbilstoši EN 302 sērijas standartu testēšanas rezultātiem, bet arī bīdes stiprības un ilgzturības pārbaudēs salīdzinājumā ar citām izmantotām līmēm. Virsmas enerģijas un termodinamiskā adhēzijas darba visaugstākās vērtības uzrāda LīmeV, viszemākos rezultātus – LīmeVI, savukārt divkomentu PU līmes (LīmeIV) rezultāti ir salīdzināmi ar pārējām vienkomenta līmēm.

Pamatojoties uz iegūtajiem rezultātiem un izdarītajiem secinājumiem, promocijas darba mērķis ir sasniegts, 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 vienkomenta PU līmēm, bet gan tikai LīmesIV un LīmesVI gadījumā. Tas liecina par līmes sastāva ietekmi uz rezultātu. Pie liela koksnē mitruma iegūtās bīdes stiprības zemās vērtības LīmeiIV un LīmeiVI atbilst aprēķinātajām termodinamiskā darba negatīvajām vērtībām, un iegūta vidēji cieša korelācija starp termodinamisko un praktisko adhēzijas darbu ($R_{LīmeiIV} = 0.812$, $R_{LīmeiVI} = 0.641$).

REKOMENDĀCIJAS

1. Koksnei ar paaugstinātu mitrumu vienkomponenta 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 dziļumu nepieciešams kontrolēt ar pielikto spiedienu, nepieļaujot „sausas” šuves 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 reoloģisko 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 CO₂ pastiprinātu veidošanos izmantotajai līmes kārtiņā, 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 komplekso viskozitāti gēla veidošanās punktā un pievienoto ūdens daļu – viskozitāte palielinās pieaugot pievienotā ūdens daļai, bet LīmeiI 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 3.18. tabulā.

Darbā pētīto līmju rekomendējamās izvēles prioritātes¹

Līme	Līmes izvēles prioritāte ²						
	Pēc gēla punkta veidošanās laika ³	Pēc gēla stiprības	Pēc kompleksās viskozitātes izmaiņas	Pēc fāžu leņķa izmaiņām	Pēc termodinamiskā adhēzijas darba vērtības ⁴	Pēc bīdes stiprības	Kopējais pēc piemērotības koksnei ar mitrumu 18-21 %
LīmeI	Vidējs	A	A	B	C	B ⁵	B
LīmeIII	Īss	Nevarēja noteikt	Nevarēja noteikt	Nevarēja noteikt	B	A ⁵	A
LīmeV	Lēns	B	B	A	A	C ⁶	C

Apzīmējumi: ¹rekomendācijas balstītas uz darbā pētīto īpašību rezultātiem un pirms līmju pielietošanas praksē, ieteicams izgatavot un pārbaudīt testa paraugu; ²A apzīmē primāro izvēli; ³gēla punkta veidošanās tendence sakrīt ar ražotāja norādīto atvērto montāžas laiku; ⁴termodinamiskā adhēzijas darba maksimālā vērtība iegūta pie 18.7 % mitruma priedei un 20.4 % eglei; ⁵nav būtisks bīdes stiprības samazinājums pētītajā koksnes mitruma diapazonā; ⁶bīdes stiprība samazinās priedes koksnei pie mitruma satura 52 %, egles koksnei nav vērtību samazinājuma pētītajā diapazonā

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Abed S. E., Ibsouda S. K., Latrache H. (2012) Comparative study of physic-chemical characterization and microbial adhesion of oak wood with other wood species. **In:** *Oak: Ecology, Types and Management*. Chuteira C.A., Grão A.B. New York, USA: Nova Science Publishers, p. 219-230.
2. Acda M. N., Devera E. E., Cabangon R. R., Ramos H. J. (2012) Effects of plasma modification on adhesion properties of wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 32, p. 70-75.
3. Arhipova I., Bāliņa S. (2003) *Statistika ekonomikā. Risinājumi ar SPSS un Microsoft Excel*. Rīga: Datorzinību Centrs. 349 lpp.
4. Aydin I. (2004) Activation of wood surfaces for glue bonds by mechanical pre-treatment and its effects on some properties of veneer surfaces and plywood panels. *Applied Surface Science*, Vol. 233, p. 268-274.
5. Awaja F., Gilbert M., Kelly G., Fox B., Pigram P. J. (2009) Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, p. 948-968.
6. Baharoğlu M., Nemli G., Sari B., Bardak S., Ayrilmiş N. (2012) The influence of moisture content of raw material on the physical and mechanical properties, surface roughness, wettability, and formaldehyde emission of particleboard composite. *Composites: Part B*, Vol. 43, p. 2448-2451.
7. Baldan A. (2012) Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 38, p. 95-116.
8. Baltrušaitis A., Aleinikovas M. (2012) Early-stage prediction and modelling strength properties of lithuanian-grown Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *Baltic Forestry*, Vol. 18, Issue 2, p. 327-333.
9. Barboutis I., Vasileiou V. (2013) Strength of finger-jointed beech wood (*Fagus Sylvatica*) constructed with small finger lengths and bonded with PU and PVAC adhesives. *Pro Ligno*, Vol. 9, Issue 4, p. 359-364.
10. Barnes H. A., Hutton J. F. K., Walters F. R. S. (1993). *An Introduction to Rheology*. Amsterdam, Netherland: Elsevier B. V. 199 p.
11. Brokāns A. (2013) The effect of timber properties on the behaviour of bending elements under loading. *Research for rural development*, Vol. 2, p. 128-134.
12. Brogly M., Noel O., Awada H., Castelein G., Schultz J. (2006) A nanoscale study of the adhesive contact. *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 9, p. 99-110.
13. Broughton J. G., Hutchinson A. R. (2001) Adhesive systems for structural connections in timber. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 21, p. 177-186.
14. Carrera V., Cuadri A. A., García-Morales M., Partal P. (2014). Influence of the prepolymer molecular weight and free isocyanate content on the rheology of polyurethane modified bitumens. *European Polymer Journal*, Vol. 57, p. 151-159.
15. Carré A. (2007) Polar interactions at liquid/polymer interfaces. *Journal of Adhesion Science Technology*, Vol. 21, p. 961-981.
16. Chambon F., Petrovic Z. S., MacKnight W. J., Winter H. H. (1986) Rheology of model polyurethanes at the gel point. *Macromolecules*, Vol. 19, p. 2146-2149.
17. Chandler J. G., Brandon R. L., Frihart C. R. (2005) Examination of adhesive penetration in modified wood using fluorescence microscopy. **In:** *Adhesive and sealant council*, April 17-20, 2005, Columbus, USA, 10 p.
18. Chau T. T., Bruckard W. J., Koh P. T. L., Nguyen A. V. (2009) A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 31, p. 127-134.

19. Cito S., Pallares J., Fabregat A., Katakis I. (2012) Numerical simulation of wall mass transfer rates in capillary-driven flow in microchannels. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Vol. 39, p. 1066-1072.
20. Clauss S., Dijkstra D. J., Gabriel J., Kläusler O., Matner M., Meckel W., Niemz P. (2011) Influence of the chemical structure of PUR prepolymers on thermal stability. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 31, p. 513-523.
21. Clint J. H., Wicks A. C. (2001) Adhesion under water: surface energy considerations. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 21, p. 267-273.
22. Courard L., Michel F., Martin M. (2010) The evaluation of the surface free energy of liquids and solids in concrete technology. *Construction and Building Materials*, Vol. 25, Issue 1, p. 260-266.
23. Custódio J., Broughton J., Cruz H. (2009) A review of factors influencing the durability of structural bonded timber joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 29, p. 173-185.
24. D'Amico S., Hrabalova M., Müller U., Berghofer E. (2010) Bonding of spruce wood with wheat flour glue – Effect of press temperature on the adhesive bond strength. *Industrial Crops and Products*, Vol. 31, p. 255-260.
25. De Meijer M., Thurich K., Militz H. (2001) Quantitative measurements of capillary coating penetration in relation to wood and coating properties. *Holz als Roh- und Werkstoff*, Vol. 59, p. 35-45.
26. Desai S. D., Patel J. V., Sinha V. K. (2003) Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 23, p. 393-399.
27. Erbil H. Y. (1997) Surface Tension of Polymers. **In:** *CRC Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. Birdi K.S. Boca Raton: CRC Press, p. 265-312.
28. Erli H. J., Marx R., Paar O., Niethard F. U., Weber M., Wirtz D. C. (2003) *Surface pretreatment for medical application of adhesion* [tiešsaiste] [skatīts 2016. g. 21. septembrī]. Pieejams: <http://biomedical-engineering-online.biomedcentral.com/articles/10.1186/1475-925X-2-15>
29. Eriksson J., Ormarsson S., Peterson H. (2004) An experimental study of shape stability in glued boards. *Holz als Roh- und Werkstoff*, Vol. 62, p. 225-232.
30. Eustathopoulos N., Sobczak N., Passerone A., Nogi K. (2005) Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature. *Journal of Material Science*, Vol. 40, p. 2271-2280.
31. Feilke T., Zimmer K., Fromm J., Larnøy E. (2011) Sorption behaviour of scots pine in northern Europe. **In:** *Proceedings of the 7th meeting of the Nordic-Baltic Network in Wood Material Science & Engineering (WSE)*, October 27-28, 2011, Oslo, Norway, p. 131-137.
32. Fernandes J., Kjellow A. W., Henriksen O. (2012) Modeling and optimization of the supercritical wood impregnation process – Focus on pressure and temperature. *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 66, p. 307-314.
33. Fitton M. D., Broughton J. G. (2005) Variable modulus adhesives: an approach to optimised joint performance. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 25, p. 329-336.
34. Fuentes C. A., Tran L. Q. N., Dupont-Gillain C., Vanderlinden W., de Feyter S., van Vuure A. W., Verpoest I. (2011) Wetting behaviour and surface properties of technical bamboo fibres. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 380, p. 89-99.
35. Frihart C. R. (2006) Wood structure and adhesive bond strength. **In:** *Characterization of the cellulosic cell wall*. Stokke D. D., Groom L. H. USA: Blackwell Publishing, p. 241-253.

36. Frihart C. R., Hunt C. G., Moon R. J. (2010) New technology for wood adhesives and coatings. **In:** *Proceedings of the international conference on wood adhesives*, September 28-30, 2009, Madison, USA, p. 467-473.
37. Gardner D. J. (1996) Application of the Lifshitz-van der Waals acid-base approach to determine wood surface tension components. *Wood and Fiber Science*, Vol. 28, Issue 4, p. 422-428.
38. García-Pacios V., Costa V., Colera M., Martín-Martínez J. M. (2011) Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings. *Progress in Organic Coatings*, Vol. 71, p. 136-146.
39. Gasim, Harjoko A., Seminar K. B., Hartati S. (2013) Image blocks model for improving accuracy in identification systems of wood type. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, Vol. 4, Issue 6, p. 48-53.
40. Gavrilović-Grmuša I., Djiporović-Momčilović M., Popović M., Popović J., Medved S. (2013) Wetting properties of beech, fir and poplar interacting with different molar-mass urea-formaldehyde resins. *Pro Ligno*, Vol. 9, Issue 4, p. 133-143.
41. Gérardin P., Petrič M., Petrisans M., Lambert J., Ehrhardt J. J. (2007) Evolution of wood surface free energy after heat treatment. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, p. 653-657.
42. Gindl M., Sinn G., Gindl W., Reitner A., Tschegg S. (2001) A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 181, p. 279-287.
43. Gindl W., Teischinger A. (2002) Axial compression strength of Norway spruce related to structural variability and lignin content. *Composites: Part A*, Vol. 33, p. 1623-1628.
44. Gindl W., Zargar-Yaghubi F., Wimmer R. (2003) Impregnation of softwood cell walls with melamine-formaldehyde resin. *Bioresource Technology*, Vol. 87, p. 325-300.
45. Gindl W., Schöberl T., Jeronimidis G. (2004) The interphase in phenol-formaldehyde and polymeric methylene di-phenyl-di-isocyanate glue lines in wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 24, p. 279-286.
46. Gobakken L. R., Westin M. (2008) Surface mould growth on five modified wood substrates coated with three different coating systems when exposed outdoors. *International Biodeterioration and Biodegradation*, Vol. 62, p. 397-402.
47. Gourianova S., Willenbacher N., Kutschera M. (2005) Chemical force microscopy study of adhesive properties of polypropylene films: influence of surface polarity and medium. *Langmuir*, Vol. 21, Issue 12, p. 5429-5438.
48. Gurău L. (2013) Analysis of roughness of sanded oak and beech surfaces. *Pro Ligno*, Vol. 9, Issue 4, p. 749-758.
49. Han C. D. (2006) *Rheology and Processing of Polymeric Materials*. New York, Oxford University Press. 736 p.
50. Hansson L., Fjellner B. (2013) Wood shrinkage coefficient and dry weight moisture content estimations from CT-images. *Pro Ligno*, Vol. 9, Issue 4, p. 557-561.
51. Hass P., Wittel F. K., Mendoza M., Stapanoni M., Herrmann H. J., Niemz P. (2012) Adhesive Penetration in Beech Wood. *Wood Science and Technology*, Vol. 46, p. 243-256.
52. Hendarto B., Shayan E., Ozarska B., Carr R. (2006) Analysis of roughness of sanded wood surface. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 28, p. 775-780.
53. Hiziroglu S., Zhong Z. W., Ong W. K. (2014) Evaluating of bonding strength of pine, oak and nyatoh wood species related to their surface roughness. *Measurement*, Vol. 49, p. 397-400.
54. Irbe I., Sable I., Treimanis A., Jansons A., Grinfelds U. (2013) Variation in the tracheid dimensions of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and Lodgepole pine (*Pinus contorta* Dougl. var. *latifolia* Engelm) trees grown in Latvia. *Baltic Forestry*, Vol. 19, Issue 1, p. 120-127.

55. Jaganath N. (2004) *The Application of Rheological Techniques in the Characterisation of Semisolids in the Pharmaceutical industry*: doctoral dissertation. Nelson Mandela Metropolitan University. 288 p.
56. Ji Z., Ma J. F., Zhang Z. H., Xu F., Sun R. C. (2013) Distribution of lignin and cellulose in compression wood tracheids of *Pinus yunnanensis* determined by fluorescence microscopy and confocal Raman microscopy. *Industrial Crops and Products*, Vol. 47, p. 212-217.
57. Joffre T., Neagu R. C., Bardage S. L., Gamstedt E. K. (2014) Modelling of the hygroelastic behaviour of normal and compression. *Journal of Structural Biology*, Vol. 185, p. 89-98.
58. Källbom S., Wålinder M., Segerholm K., Jones D (2015) Surface energy characterization of thermally modified spruce using inverse gas chromatography under cyclic humidity conditions. *Wood and Fiber Science*, Vol. 47, Issue 4, p. 410-420.
59. Kifetew G., Thuvander F., Berglund L., Lindberg H. (1998) The effect of drying on wood fracture surfaces from specimens loaded in wet condition. *Wood Science and Technology*, Vol. 32, p. 83-94.
60. Kilic M., Hiziroglu S., Burdurlu E. (2006) Effect of machining on surface roughness of wood. *Building and Environment*, Vol. 41, p. 1074-1078.
61. Kiliç M., Hiziroglu S., Güllü C., Sezgin Z. (2008) Influence of steaming on surface roughness of beech and sapele flooring material. *Journal of Materials processing Technology*, Vol. 199, p. 448-451.
62. Kim S. (2009) Environment-friendly adhesives for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce formaldehyde and TVOC emission. *Bioresource Technology*, Vol. 100, p. 744-748.
63. Kim M. H., Min S. H., Ferrecane J., Lee I. (2010) Initial dynamic viscoelasticity change of composites during light curing. *Dental Materials*, Vol. 26, p. 463-470.
64. Kläusler O., Clauß S., Lübke L., Trachsel J., Niemz P. (2013) Influence of moisture on stress-strain behaviour of adhesives used for structural bonding of wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 44, p. 57-65.
65. Knorz M., Neuhaeuser E., Torno S., Kuilen J. W. (2015) Influence of surface preparation methods on moisture-related performance of structural hardwood-adhesive bonds. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 57, p. 40-48.
66. Koopal L. K. (2012) Wetting of solid surfaces: Fundamentals and charge effects. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 179-182, p. 29-42.
67. Kops L. (1998) *Būvkoks*. Rīga: Mācību Apgāds, 188 lpp.
68. Król P., Król B. (2012) Surface free energy of polyurethane coatings with improved hydrophobicity. *Colloid and Polymer Science*, Vol. 290, Issue 10, p. 879-893.
69. Kučerová I. (2012) Methods to measure the penetration of consolidant solutions into `dry` wood. *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 135, p. 5191-5195.
70. Kutnar A., Kamke F. A., Petrič M., Sernek M. (2008) The influence of viscoelastic thermal compression on the chemistry and surface energetics of wood. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 329, p. 82-86.
71. Lucio B., de la Fuente J. L. (2014) Rheological cure characterization of an advanced functional polyurethane. *Thermochimica Acta*, Vol. 596, p. 6-13.
72. Mader A., Schirò A., Brischetto M., Pizzo B. (2011) Interactions and penetration of polymers and nanolatexes into wood: An overview. *Progress in Organic Coatings*, Vol. 71, p. 123-135.
73. Maggi F., Alonso-Marroquin F. (2012) Multiphase capillary flow. *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 42, p. 62-73.
74. Mai C., Kües U., Militz H. (2004) Biotechnology in the wood industry. *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 63, p. 477-494.
75. Malkoçoğlu A. (2007) Machining properties and surface roughness of various wood species planed in different condotions. *Building and Environment*, Vol. 42, p. 2562-2567.

76. Mantanis G., Karastergiou S., Barboutis I. (2009) Finger jointing of green Black pine wood (*Pinus nigra* L.). *European Journal of Wood and Wood Products*, Vol. 69, p.155-157.
77. Marshall S. J., Bayne S. C., Baier R., Tomsia A. P., Marshall G. W. (2010) A review of adhesion science. *Dental Materials*, Vol. 26, p. 11-16.
78. Mayo S. C., Chen F., Evans R. (2010) Micron-scale 3D imaging of wood and plant microstructure using high-resolution X-ray phase-contrast microtomography. *Journal of Structural Biology*, Vol. 171, p. 182-188.
79. Mäkinen H., Hynynen J. (2012) Predicting wood and tracheid properties of Scots pine. *Forest Ecology and Management*, Vol. 279, p. 11-20.
80. Mezger T. G. (2006) *The Rheology Handbook*. Hannover, Vincentz Network. 299 p.
81. Mishra D., Sinha V. K. (2010) Eco-economical polyurethane wood adhesives from cellulosic waste: Synthesis, characterization and adhesion study. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 30, p. 47-54.
82. Moghadamzadeh H., Rahimi H., Asadollahzadeh M., Hemmati A. R. (2011) Surface treatment of wood polymer composites for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 31, p. 816-821.
83. Mohammed-Ziegler I., Hörvölgyi Z., Forsling W., Holmgren A. (2005) Wettability and spectroscopic characterization of surface modified wood samples prepared by different silylating agents – towards protection of wood. **In:** *Proceeding of the 8th Polymers for Advanced Technologies*, September 13-16, 2005, Budapest, Hungary, p. 932-939.
84. Móczó J., Fekete E., Pukánszky B. (2002) Acid-base interactions and interphase formation in particulate-filled polymers. *The Journal of Adhesion*, 78, pp. 861-875.
85. Müller C. (1998) *Entwicklung des Holzleimbauens unter besonderer Berücksichtigung der Erfindungen von Otto Hetzer - ein Beitrag zur Geschichte der Bautechnik*: Dissertation. Berlin. 138 p.
86. Na B., Pizzi A., Lu X. (2005) Green wood gluing by traditional honeymoon PRF adhesives. *Holz als Roh- und Werkstoff*, Vol. 63, p. 473-474.
87. Nordqvist P., Nordgren N., Khabbaz F., Malmström E. (2013) Plant proteins as wood adhesives: Bonding performance at the macro- and nanoscale. *Industrial Crops and Products*, Vol. 44, p. 246-252.
88. Nowak E., Combes G., Hugh Stitt E., Pacek A. W. (2013) A comparison of contact angle measurement techniques applied to highly porous catalyst supports. *Powder Technology*, Vol. 233, p. 52-64.
89. Obersriebnig M., Konnerth J., Gindl-Altmutter W. (2013) Evaluating fundamental position-dependent differences in wood cell wall adhesion using nanoindentation. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 40, p. 129-134.
90. Ozcan S., Ozcifci A., Hizirpoglu S., Toker H. (2012) Effects of heat treatment and surface roughness on bonding strength. *Construction and Buildings Materials*, Vol. 33, p. 7-13.
91. Ozdemir T., Hiziroglu S. (2007) Evaluation of surface quality and adhesion strength of treated solid wood. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 186, p. 311-314.
92. Ozdemir T., Hiziroglu S., Malkocoglu A. (2009) Influence of relative humidity on surface quality and adhesion strength of coated medium density fiberboard (MDF) panels. *Materials and Design*, Vol. 30, p. 2543-2546.
93. Özçifçi A., Yapici F. (2008) Structural performance of the finger-jointed strength of some wood species with different joint configurations. *Construction and Building Materials*, Vol. 22, p. 1543-1550.
94. Örs Y., Atar M., Keskin H. (2004) Bonding strength of some adhesives in wood materials impregnated with Imersol-Aqua. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 24, p. 287-294.
95. Pahkasalo T., Aurenhammer P., Gaston C. (2012) Value-added wood products markets. **In:** *Forest Products Annual Market Review 2011-2012*. Rojas-Briales E., Alkalaj S. New York and Geneva: United Nations Publications, p. 129-140.

96. Palacín J. (2015) Overview of forest products markets and policies. **In:** *Forest Products Annual Market Review 2014-2015*. Geneva: United Nations Publications, p. 1-9.
97. Papadopoulos A. N. (2006) Chemical modification of pine wood with propionic anhydride: effect on decay resistance and sorption of water vapour. *BioResources*, Vol. 1, Issue 1, p. 67-74.
98. Paris J. L., Kamke F. A. (2015) Quantitative wood-adhesive penetration with X-ray computed tomography. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 61, p. 71-80.
99. Peura M., Müller M., Serimaa R., Vainio U., Sarén M. P., Saranpää P., Burghammer M. (2005) Structural studies of single wood cell walls by synchrotron X-ray microdiffraction and polarised light microscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 238, p. 16-20.
100. Pizzo B., Lavisci P., Misani C., Triboulot P. (2003) The compatibility of structural adhesives with wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, Vol. 61, p. 288-290.
101. Pogorzelski S. J., Berezowski Z., Rochowski P., Szurkowski J. (2012) A novel methodology based on contact angle hysteresis approach for surface changes monitoring in model PMMA-Corega Tabs system. *Applied Surface Science*, Vol. 258, p. 3652-3658.
102. Pommier R., Elbez G., Vierge G. (2005) Valorisation of maritime pine thanks to green gluing technology. Economic considerations. **In:** *Green gluing of wood – process – products – market, COST Action E34 Bonding of Wood*, April 7-8, 2005, Borås, Sweden, p. 63-66.
103. Pop O., Ispas M., Reynaud P., Dubois F. (2013) Study of mechanical behaviour of finger joints using the optical full-field method. *Pro Ligno*, Vol. 9, Issue 4, p. 568-574.
104. Popović J., Djiporović-Momčilović M., Gavrilović-Grmuša I., Medved S. (2013) Effect of treatment temperature on the water uptake and volumetric swelling of ash wood treated with dilute acid solutions. *Pro Ligno*, Vol. 9, Issue 4, p. 175-182.
105. Raftery G. M., Harte A. M., Rodd P. D. (2009) Bond quality at the FRP-wood interface using wood-laminating adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 29, p. 101-110.
106. Raknes E. (1997) Durability of structural wood adhesives after 30 years ageing. *Holz als Roh- und Werkstoff*, Vol. 35, p. 83-90.
107. Rehn P., Wolkenhauer A., Bente M., Förster S., Viöl W. (2003) Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 174-175, p. 515-518.
108. Ren D., Frazier C. E. (2013) Structure/durability relationships in polyurethane wood adhesives: Neat films or wood/polyurethane composite specimens? *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 45, p. 77-83.
109. Renner K., Móczó J., Vörös G., Pukánszky B. (2010) Quantitative determination of interfacial adhesion in composites. *European Polymer Journal*, Vol. 46, p. 2000-2004.
110. Rowell R. M., Banks W. B. (1985) *Water repellency and dimensional stability of wood*. Madison: United States Department of Agriculture. 24 p.
111. Rubina T., Stalidzāns E., Dimiņš F., Kūka P., Morozovs A. (2009) Raksturojošā kontaktleņķa vērtības un virsmas enerģijas noteikšana koksnei (Determination of the characteristic value of the contact angle and surface energy for wood). *Latvijas Lauksaimniecības universitātes raksti*, Vol. 22, Issue 317, p. 100-112.
112. Santoni I., Pizzo B. (2011) Effect of surface conditions related to machining and air exposure on wettability of different Mediterranean wood species. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 31, p. 743-753.
113. Sengupta A., Schreiber H. P. (2012) Surface characteristics of polyurethane adhesive formulations. *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 5, Issue 11, p. 947-957.

114. Serrano E., Oscarsson J., Enquist B., Sterley M., Peterson H., Källsner B. (2010) Green-glued laminated beams – high performance and added value. **In:** *11th World Conference on Timber Engineering 2010 (WCTE 2010)*, June 20-24, 2010, Riva del Garda, Italy, 5 p.
115. Shaghayeghi T. F., Shahidzadeh M., Ramezanzadeh B. (2015). An investigation of the effects of pre-polymer functionality on the curing behavior and mechanical properties of HTPB-based polyurethane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 24, p. 166-173.
116. Singh A. P., Dawson B. S. W. (2003) The mechanism of failure of clear coated wooden boards as revealed by microscopy. *IAWA Journal*, Vol. 24, Issue 1, p. 1-11.
117. Silva B. B. R., Santana R. M. C., Forte M. M. C. (2010) A solventless castor oil-based PU adhesive for wood and foam substrates. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 30, p. 559-565.
118. Smith M. J., Dai H., Ramani K. (2002) Wood-thermoplastic adhesive interface-method of characterization and results. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 22, p. 197-204.
119. Sonderegger W., Niemz P. (2013) Liquid water uptake from temporary frozen beech and spruce wood. *Pro Ligno*, Vol. 9, Issue 4, p. 601-605.
120. Somani K. P., Kansara S. S., Patel N. K., Rakshit A. K. (2003) Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 23, p. 269-275.
121. Soumya E., Saad I. K., Abdellah H., Hassan L. (2013) Experimental and theoretical investigations of the adhesion time of *Penicillium* spores to cedar wood surface. *Materials Science and Engineering C*, Vol. 33, p. 1276-1281.
122. Stanciu M. D., Curtu I., Grimberg R., Savin A. (2013) Research regarding the complex modulus determined with dynamic mechanical analysis (DMA) in case of beech (*Fagus Silvatica* L.) and alder (*Alnus Glutinosa* Gaertn). *Pro Ligno*, Vol. 9, Issue 4, p. 587-593.
123. Stapf G., Zisi N., Aicher S. (2013) Curing behaviour of structural wood adhesives – parallel plate rheometer results. *Pro Ligno*, Vol. 9, Issue 4, p. 594-600.
124. Sterley M., Blümer H., Wälinder M. E. P. (2004) Edge and face gluing of green timber using a one-component polyurethane adhesive. *Holz als Roh- und Werkstoff*, Vol. 62, p. 479-482.
125. Sterley M. (2012) *Characterisation of Green-glued Wood Adhesive Bonds*: doctoral dissertation. Linnaeus University. 80 p.
126. Sterley M., Trey S., Lundevall Å., Olsson S. (2013) Influence of cure conditions on the properties of a one-component moisture-cured polyurethane adhesive in context of green gluing of wood. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 126, p. 297-304.
127. Stoeckel F., Konnerth J., Gindl-Altmutter W. (2013) Mechanical properties of adhesives for bonding wood - A review. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 45, p. 32-41.
128. Tankut N. (2007) The effect of adhesive type and bond line thickness on the strength of mortise and tenon joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 27, p. 493-498.
129. Tascioglu C., Goodell B., Lopez-Anido R. (2003) Bond durability characterization of preservative treated wood and E-glass/phenolic composite interfaces. *Composites Science and Technology*, Vol. 63, p. 979-991.
130. Tascioglu C., Goodell B., Lopez-Anido R., Gardner D. (2004) Surface energy characterization of preservative-treated wood and E-glass/phenolic composites. *Forest Products Journal*, Vol. 54, Issue 12, p. 262-268.
131. Tokareva E. N., Fardim P., Pranovich A. V., Fagerholm H. P., Daniel G., Holmbom B. (2007) Imaging of wood tissue by ToF-SIMS: Critical evaluation and development of sample preparation techniques. *Applied Surface Science*, Vol. 253, p. 7569-7577.

132. Toker H., Hiziroglu S., Ozcifci A. (2012) Influence of weathering on adhesion strength of chemically treated and coated Scotch pine. *Progress in Organic Coatings*, Vol. 73, p. 211-214.
133. Trtik P., Dual J., Keunecke D., Mannes D., Niemz P., Stähli P., Kaestner A., Groso A., Stamparoni M. (2007) 3D imaging of microstructure of spruce wood. *Journal of Structural Biology*, Vol. 159, p. 46-55.
134. Unsal O., Candan Z., Korkut S. (2011) Wettability and roughness characteristics of modified wood boards using a hot-press. *Industrial Crops and Products*, Vol. 34, p. 1455-1457.
135. Usta I., Selcuk D., Kilic Y. (2007) Comparison of surface roughness of Locust acacia (*Robinia pseudoacacia* L.) and European oak (*Quercus petraea* (Mattu.) Lieble.) in terms of preparative by planing. *Building and Environment*, Vol. 42, p. 2988-2992.
136. Uysal B., Kurt S., Yildirim M. N. (2010) Bonding strength of wood materials bonded with different adhesive after aging test. *Construction and Building Materials*, Vol. 24, p. 2628-2632.
137. Van Meel P. A., Erich S. J. F., Huinink H. P., Kopinga K., de Jong J., Adan O. C. G. (2011) Moisture transport in coated wood. *Progress in Organic Coatings*, Vol. 72, p. 686-694.
138. Varodi A. M., Timar M. C., Petrovici V. (2013) Furan resins as potential structural adhesives for wood. *Pro Ligno*, Vol. 9, Issue 4, p. 144-152.
139. Vlad S., Oprea S. (2001). Evaluation of rheological behaviour of some thermoplastic polyurethane solutions. *European Polymer Journal*, Vol. 37, p. 2461-2464.
140. Vörös G., Fekete E., Pukánszky B. (1997) An interphase with changing properties and the mechanism of deformation in particulate filled polymers. *The Journal of Adhesion*, Vol. 64, p. 229-250.
141. Wang Y., Lue A., Zhang L. (2009) Rheological behavior of waterborne polyurethane/starch aqueous dispersions during cure. *Polymer*, Vol. 50, p. 5474-5481.
142. Wang Y., Mahlberg R., Jämsä S., Nikkola J., Mannila J., Ritschkoff A. C., Peltonen J. (2011) Surface properties and moisture behaviour of pine and heat-treated spruce modified with alkoxysilanes by sol-gel process. *Progress in Organic Coatings*, Vol. 71, p. 274-282.
143. Washburn E. W. (1921) The dynamics of capillary flow. *The physical review*, Vol. 17, Issue 3, p. 273-283.
144. Weber C., Stanjek H. (2014) Energetic and entropic contributions to the work of adhesion in two-component, three-phase solid–liquid–vapour systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 441, p. 331-339.
145. Williamson D. M., Palmer S. J. P., Proud W. G., Govier R. (2009) Thermodynamic work of adhesion between HMX and a UK PBX binder system. *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1195, Issue 1, p. 478-481.
146. Williamson D. M., Hamilton N. R., Palmer S. J. P., Jardine A. P., Leppard C. (2014) Thermodynamic work of adhesion measurements of polymer bonded explosive constituents via the Wilhelmy plate technique and their application to AFM pull-off experiments. *Journal of Physics*, Vol. 500, p. 1-6.
147. Winfield P. H., Harris A. F., Hutchinson A. R. (2001) The use of flame ionisation technology to improve the wettability and adhesion properties of wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 21, p. 107-114.
148. Wolkenhauer A., Avramidis G., Hauswald E., Militz H., Viöl W. (2009) Sanding vs. Plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 28, p. 18-22.
149. Xie Y., Krause A., Militz H., Mai C. (2006) Coating performance of finishes on wood modified with an N-methylol compound. *Progress in Organic Coatings*, Vol. 57, p. 291-300.

150. Zimmermann T., Thommen V., Reimann P., Hug H. J. (2006) Ultrastructural appearance of embedded and polished wood cell walls as revealed by Atomic Force Microscopy. *Journal of Structural Biology*, Vol. 156, p. 363-369.
151. Żenkiewicz M. (2007) Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 24, p. 137-145.

Izmantotie normatīvie standarti

152. ISO 3131:1975 Wood -- Determination of density for physical and mechanical tests. International Organization for Standardization. p. 4.
153. LVS EN ISO 9142:2003 Līmes - Norādījumi standarta laboratorijas vecināšanas apstākļu izvēlei līmētu savienojumu testēšanai. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 24 lpp.
154. LVS EN ISO 13565-1:2002 Ģeometrisko produktu specifikācijas - Virsmas struktūra - Profila metode - Virsmas ar slāņveida funkcionālajām īpašībām - 1.daļa: Filtrācija un vispārīgie mērīšanas apstākļi. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 5 lpp.
155. LVS EN 204:2002 Termoplastiskā līme kokam, izņemot būvniecību – Klasifikācija. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 12 lpp.
156. LVS EN 205:2003 Līme - Līme kokam, izņemot būvniecību - Pārkares savienojumu stiepes izturības noteikšana. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 13 lpp.
157. LVS EN 301:2013 Fenoplastiskās un aminoplastiskās nesošo koka konstrukciju līmes. Klasifikācija un veikspējas prasības. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 16 lpp.
158. LVS EN 302-1:2013 Līmes nesošām koka konstrukcijām. Testēšanas metodes. 1.daļa: Līmējumu gareniskās šķērssiepes stiprības noteikšana. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 14 lpp.
159. LVS EN 302-2:2013 Līmes nesošām koka konstrukcijām. Testēšanas metodes. 2. daļa: Līmes atslāņošanās noturības noteikšana. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 13 lpp.
160. LVS EN 302-3:2013 Līmes nesošām koka konstrukcijām. Testēšanas metodes. 3. daļa: Koksnes šķiedru bojājumu, kas rodas skābes ietekmē cikliski mainoties temperatūrai un mitrumam, ietekmes noteikšana uz šķērsvirziena stiepes izturību. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 12 lpp.
161. LVS EN 302-4:2013 Līmes nesošām koka konstrukcijām. Testēšanas metodes. 4. daļa: Koksnes rukuma ietekmes noteikšana uz bīdes stiprību. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 14 lpp.
162. LVS EN 1465:2009 Līmes. Līmējumu stiepes-cirpes stiprības noteikšana. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 9 lpp.
163. LVS EN 13183-1:2003 Zāģmateriālu mitrums - 1.daļa: Noteikšana ar žāvēšanas metodi. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 5 lpp.
164. LVS EN 13354:2009 Masīvkoksnes plātnes. Līmējuma kvalitāte. Testēšanas metode. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 10 lpp.
165. LVS EN 14080:2013 Koka konstrukcijas. Līmēti kokmateriāli. Prasības. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 103 lpp.
166. LVS EN 15425:2008 Līmes. Vienkomponenta poliuretānlīmes nesošām koka konstrukcijām. Klasifikācija un veikspējas prasības. Rīga: VSIA Latvijas standarts. 10 lpp.