

**ADEZIVI PE BAZA DE RAȘINĂ FURANICĂ
PENTRU LEMN LAMELAT PENTRU
CONSTRUCȚII**

**ADHESIVES BASED ON FURAN RESIN
FOR STRUCTURAL LAMINATED TIMBER**

Octavia ZELENIU

Lect.dr.eng. – TRANSILVANIA University Brasov – Faculty of Wood Engineering
Adresa/Address: B-dul Eroilor nr. 29, 50036 Brașov, Romania
E-mail: zoctavia@unitbv.ro

Anca VARODI

Researcher dr. eng.- TRANSILVANIA University Brasov, ProDD Institute
Adresa/Address: Str. Institutului nr.10, Brașov, Romania
E-mail: anca.varodi@unitbv.ro

Rezumat:

La fabricarea produselor din lemn lamelat sunt utilizați în special adezivii pe bază de fenol. Recent, alți adezivi, cum ar fi poliuretanii au fost promovați pe piață pentru aplicații structurale, cu proprietăți remarcabile. Adezivii structurali trebuie să îndeplinească cerințele specifice utilizărilor lor, în condiții umede sau uscate, ca adezivi de tipul I și respectiv tipul II. Criteriile de evaluare a adezivilor structurali, includ rezistența la delaminare, rezistența la forfecare a încheierii și procentul de rupere în lemn. Acest studiu are ca obiectiv evaluarea performanțelor încheierii cu rășini furanice și capacitatea sa de utilizare în aplicații structurale. Există unele investigații cu privire la posibilitatea de a include rășina furanică în rețetele adezivilor pentru lemn, dar utilizarea lor industrială este încă modestă. Trei compoziții adezive experimentale pe bază de rășină furanică și ureo-formaldehidică, au fost folosite pentru încheierea la rece a lamelilor de fag și molid pentru a forma o structură lamelară pentru construcții de tipul cherestelei lamelare încheiate. Rețetele adezive au inclus rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic (FC2) și două rășini furanice modificate cu rășină ureo-formaldehidă (UR/FC2 și UR/FC3 cu 50% UR). S-a testat rezistența încheierii la forfecare prin tracțiune longitudinală și rezistența la delaminare în conformitate cu SR EN 302:2004. Cea mai bună performanță s-a obținut cu adezivul FC2, care a prezentat o rezistență la forfecare peste valorile indicate pentru adezivii structurali în EN 301:2004. Adezivul FC2 s-a comportat mult mai bine și la testele de delaminare, atât în condiții uscate cât și umede, în comparație cu ceilalți doi adezivi, cu perspective de de utilizare în structurile portante din lemn.

Cuvinte cheie: adezivi structurali; rezistența încheierii; delaminare; rășină furanică; rezistența la forfecare prin tracțiune; lemn lamelat.

INTRODUCERE

Timp de secole, lemnul masiv a constituit materialul de bază utilizat în construcții, datorită caracteristicilor sale tehnice excelente și energiei înmagazinate scăzute în comparație cu alte materiale

Abstract:

In wood laminated products manufacturing the phenol-based adhesives are especially used. Recently other adhesives such as polyurethanes were promoted on the market for structural applications with remarkable properties. Structural adhesives have to fulfil the requirements according to their uses, under wet or dry conditions as adhesive type I and type II respectively. Criteria for evaluating structural adhesives, includes delamination resistance, shear strength of bond and percent of wood failure. This study has the objective to evaluate the bonding performance of furan based resin and its suitability for structural purposes. There are some investigations about the possibility of incorporating the furan resin into wood adhesive formulations but their industrial exploitation is still modest. Three experimental adhesive compositions based on furan and urea-formaldehyde resins, were used to cold-glue beech and spruce lamellas to form a structural timber like glued laminated timber. Adhesive formulations included mixed furan resin with furfuryl alcohol (FC2) and two modified furan resins with urea-formaldehyde resin (UR/FC2 and UR/FC3 at 50% UR). Bond shear strength by longitudinal tensile and resistance to delamination were performed according to SR EN 302:2004. The best performance was obtained with adhesive FC2 which showed shear strength above the values indicated for structural adhesives in EN 301:2004. FC2 adhesive performed significantly better in delamination tests too, both in dry and wet conditions, compared to the other two adhesives, showing promise for its use in load-bearing timber structures.

Key words: structural adhesives; bond strength; delamination; furan resin; tensile shear strength; laminated timber.

INTRODUCTION

For centuries solid timber has constituted the basic material used in construction due to its excellent technical characteristics and low embodied energy compared to other building materials. During years new added-value products like structural timber products

de construcții. Pe parcursul anilor au fost realizate noi produse cu valoare adăugată, cum ar fi cheresteaua structurală (cherestea din lemn lamelat încleiat, din furnire încleiate, grinzi tip I etc.), înlocuind lemnul masiv în diferite aplicații structurale. Extinderea gamei de produse din lemn încleiat a influențat diversificarea tipurilor de adezivi pentru lemn de pe piață, o categorie specială fiind reprezentată de adezivii structurali. Prin definiție un adeziv structural este un agent de legătură folosit pentru a transfera sarcinile necesare între aderenții expuși în anumite condiții de utilizare (Rowell 2005). Este de așteptat ca să realizeze o îmbinare rigidă, astfel încât aceasta să dea atât rigiditate cât și rezistență structurii obținute (APA 1998). Acești adezivi au o rezistență bună la umiditate și, în general, se întăresc atât prin polimerizare și evaporarea solventului, ceea ce duce la un proces rapid de reticulare.

Cei mai utilizați adezivii structurali până în prezent, sunt adezivii fenol-rezorcinol (PR), melamino-ureo-formaldehidici (MUF), poliuretanic (PUR) și epoxidici (EPX). Adezivii pe bază de copolimeri formaldehidici oferă o bună adeziune cu lemnul și legături rigide, fără fluaj, deoarece formaldehida formează nu numai lanțul polimeric, dar asigură, de asemenea, reticularea (Frihart 2005).

Adezivii pe bază de formaldehidă au demonstrat performanța lor ridicată și continuă să reprezinte cea mai bună soluție pentru toate aplicațiile structurale din lemn, în construcții. Rășinile fenolice sunt bine cunoscute pentru utilizarea lor în exterior sau condiții climatice dure, în timp ce rășinile aminice sunt indicate pentru utilizare în condiții de interior. Pe parcursul ultimilor zece ani, a crescut totuși utilizarea adezivului melamino-ureo-formaldehidic (MUF), acesta oferind un compromis între buna performanță a adezivilor melaminici și costul redus al adezivilor ureici și având, de asemenea, avantajul de a fi transparent, în contrast cu adezivul PR care este de culoare brun închis (Serrano 2000, Frihart 2005). Adezivii poliuretanic se găsesc în sisteme mono sau bi-componente și ar putea reprezenta o opțiune viabilă pentru structurile portante din lemn (Clauss 2010, Marra 2012), dar piața pentru aceste produse a fost oarecum limitată din cauza valorilor scăzute ale cedării lemnului în unele aplicații (Frihart 2005, Brandmair 2010). Adezivii epoxidici sunt adezivi structurali care se întăresc la temperatura mediului ambiant, dar în afară de costul ridicat, există unele dezacorduri cu privire la durabilitatea legăturilor epoxi în condiții umede, limitând utilizarea acestuia în aplicații portante (AITC 1990, Frihart 2005).

În ultimii ani s-au conceput compoziții adezive alternative, ca o opțiune pentru aplicații structurale.

S-au realizat rețete incluzând rășini furanice mixte cu alcool furfuralic și au fost testate pe cherestea din lemn lamelat încleiat (Petrovici ș.a. 2006, Zeleniuc ș.a. 2008, Varodi 2010). Aceste rășini sunt încă utilizate ca și lianți în turnătorii în timpul turnării fierului, oțelului și în industria altor materiale refractare

(glued laminated timber, laminated veneer lumber, I-beams, etc) have been developed replacing the solid wood in different structural applications. The expanding range of glued-wood products has influenced the variety of wood adhesives that come into the market, among which structural adhesive systems representing a special category. By definition a structural adhesive is a bonding agent used for transferring required loads between adherents exposed to certain service conditions (Rowell 2005). It is expected to produce a rigid joint, so it must supply both stiffness and strength to the structure (APA 1998). These adhesives have a good moisture resistance and generally cure by both polymerization and solvent loss, leading to a faster setting process.

The most commonly employed structural adhesives used up to now, are phenol-resorcinol based adhesives (PR), melamine urea-formaldehyde (MUF), polyurethanes (PUR) and epoxies (EPX). Formaldehyde condensation adhesives provide good wood adhesion and rigid bonds that do not creep, because the formaldehyde not only forms the polymeric chain, but also provides the cross linking group (Frihart 2005).

Formaldehyde-based adhesives have proven high performance and continue to be the best option for all structural timber applications. Phenol resins are well known for their use in exterior or hard climatic conditions while amino plastic resins are indicated for interior conditions. During the last ten years however the use of melamine urea-formaldehyde (MUF) adhesive has increased, offering a compromise between the good performance of melamine adhesives and low cost of the urea adhesives and having also the advantage of being transparent in contrast to PR adhesive which is dark brown (Serrano 2000, Frihart 2005). Polyurethanes are found in one or two-component systems and could represent a viable option for load bearing timber structures (Clauss 2010, Marra 2012) but the market for these products has been somewhat limited because of their marginal levels of wood failure in some applications (Frihart 2005, Brandmair 2010). Epoxy adhesives are structural adhesives that cure at ambient temperatures, but besides high cost, there are some disagreements on the durability of epoxy bonds under wet conditions, limiting its uses in load bearing applications (AITC 1990, Frihart 2005).

In recent years alternative adhesive compositions have developed as an option for structural applications.

Formulations including mixed furan resins with furfuryl alcohol have been developed and tested on glued laminated timber in the laboratory (Petrovici *et al.* 2006, Zeleniuc *et al.* 2008, Varodi 2010). Such resins are still used as thermo set binders in foundries during casting iron, steel and other refractory industries (Hoydonckx 2009). No reported application as structural adhesives was found in the literature.

Some studies mention their use especially for

(Hoydonckx 2009). Nu s-au găsit referiri în literatura de specialitate privind aplicarea acestor rășini ca adezivi structurali.

Unele studii menționează utilizarea lor, mai ales pentru fabricarea plăcilor pe bază de lemn, precum plăci din fibre și așchii de lemn, plăci din așchii late, și din așchii lungi și orientate (OSB) (Johns 1983, Goodman 1998, Luna 1998) și placaj (Schultz 1990). Cercetările anterioare au arătat că rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic utilizată singură sau în combinație cu rășina ureo-formaldehidică (UR) în părți egale din greutate, poate contribui evident la îmbunătățirea caracteristicilor de rezistență ale adezivului pentru lemnul încheiat la temperatura camerei (Petrovici 2006, 2007). Lucrarea s-a axat pe metodologia de bază și testele efectuate pentru evaluarea performanței încheierii cu adezivii pe bază de rășină ureo-formaldehidică și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic, în scopul de a stabili compatibilitatea lor pentru aplicații structurale. S-au efectuat teste privind rezistența încheierii la forfecare prin tracțiune longitudinală și la delaminare.

METODĂ ȘI MATERIALE

Pentru testele de laborator s-au utilizat patru compoziții adezive cu întărire la temperatura mediului ambiant :

- UR/FR3/H₂SO₄-20** – adeziv pe bază de rășină ureo-formaldehidică (Urelit® R) și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic, (Urelit FR3 rășina cu reticulare la rece), în proporții egale;
- UR/FC2/NH₄Cl-20** – adeziv pe bază de rășină ureo-formaldehidică (Urelit® R) și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic (Urelit FC2 rășină cu reticulare la cald), în amestec masic egal;
- FC2/NH₄Cl-20** - adeziv pe baza numai de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic (Urelit FC2);
- UR/IRs** - adeziv pe baza numai de rășină ureo-formaldehidică (Urelit® R) în prezența întăritorului tip IR, ca probă de referință.

Urelit® R este denumirea comercială pentru rășina ureo-formaldehidică cu întărire la rece, produsă în România de SC Viromet SA Victoria (Viromet 2006). Adezivii UR/FR3 și UR/FC2 au în componență aceleași rășini de tipul ureo-formaldehid-furilic, deosebirea fiind dată de temperatura de întărire a rășinii de bază. Caracteristicile acestor tipuri de adezivi sunt prezentate în Tabelul 1.

În cercetări anterioare (Varodi 2010), au fost studiate caracteristicile unor rețete adezive pe bază de lignină, rășină ureică clasică tip Urelit® R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic în diferite proporții. Din cele patru proporții testate (60:40, 50:50, 40:60 și 20:80), doar amestecul dintre rășina ureo-formaldehidică și rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic, în proporții masice egale, au demonstrat proprietăți adezive bune referitor la timpul de gelificare și de întărire folosind drept întăritor acidul sulfuric sau clorura de amoniu, după cum se poate observa în Tabelul 1.

wood-based boards, such as fibreboard, particleboard, waferboard, and oriented strand board (OSB) (Johns 1983, Goodman 1998, Moon 1998) and plywood (Schultz 1990) manufacturing. Previous research have shown that mixed furan resin with furfuryl alcohol used alone or in combination with urea-formaldehyde resin (UR) in equal weight parts, can contribute notably to the improvement of adhesive strength characteristics of wood glued at room temperature (Petrovici 2006, 2007). This paper focused on the basic methodology along with the tests carried out to evaluate the bonding performance of the adhesives based on urea-formaldehyde and mixed furan resin with furfuryl alcohol in order to establish their suitability for structural applications. Tests regarding the bond resistance to longitudinal tensile shear and delamination were performed.

METHOD AND MATERIALS

Four adhesive compositions which harden at room temperature were used in the laboratory tests:

- UR/FR3/H₂SO₄-20** – adhesive based on urea-formaldehyde resin (Urelit® R) and mixed furan resin with furfuryl alcohol, (Urelit FR3 cold setting resin), in equal weight parts;
- UR/FC2/NH₄Cl-20** – adhesive based on urea-formaldehyde resin (Urelit® R) and mixed furan resin with furfuryl alcohol (Urelit FC2 hot setting resin), in equal weight parts;
- FC2/NH₄Cl-20** - adhesive based only on mixed furan resin with furfuryl alcohol (Urelit FC2);
- UR/IRs** - adhesive based on urea-formaldehyde resin (Urelit® R) in presence of the hardener IR, as a reference sample.

Urelit® R is the commercial name for the cold-setting urea-formaldehyde resin produced in Romania at Viromet SA Victoria Company (Viromet 2006). UR/FR3 and UR/FC2 adhesives are made up of the same resin such as urea-formaldehyde-furyl, the difference being the curing temperature of the resin. The characteristics of all these adhesives are presented in Table 1.

In previous research (Varodi 2010), the characteristics of several formulations composed of resins based on lignin, classic urea resin Urelit® R and furan resin with furfuryl alcohol in different proportions have been tested. Of the four proportions tested (60:40, 50:50, 40:60 and 20:80), only the mixture of urea-formaldehyde and mixed furan resin with furfuryl alcohol in equal weight parts as is presented in Table 1, have proved good adhesion properties in terms of gelling time and curing by adding acid or ammonia accelerators.

The tested adhesive compositions included rye flour as a filler-extender additions and catalysts according to the established receipts in previous works (Petrovici *et al.* 2006, 2007), thus:

Compozițiile adezive studiate, au inclus făina de seară ca material de diluare-plastifiere și întăritori conform rețetelor stabilite în lucrările anterioare (Petrovici ș.a. 2006, 2007), astfel:

- cei doi adezivi pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic (UR/FC2 și FC2), pot fi reticulați la 20°C numai prin adăugarea a 5% clorură de amoniu soluție apoasă cu concentrația de 20%;
- adezivul UR/FR3 include 1% acid sulfuric din soluția cu concentrația de 20%;
- adezivul pe baza de rășină ureo-formaldehidică UR include 5% întăritor IR solid conform datelor din fișa tehnică (Viromet 2006).

- the two adhesives based on mixed furan resin with furfuryl alcohol (UR/FC2 and FC2), can be reticulated at 20°C only by adding 5% ammonium chloride aqueous solution with concentration of 20%;
- the adhesive UR/FR3 incorporates 1% of 20% sulfuric acid solution;
- urea-formaldehyde adhesive UR incorporates 5% hardener IR powder as is specified in the technical sheet (Viromet 2006).

Tabelul 1 / Table 1

Caracteristicile adezivilor folosiți în testele de laborator / Characteristics of adhesives used in the laboratory tests

Caracteristicile adezivilor / Adhesive specifications	Unit	Cantitate de adeziv / întăritor / Quantity of adhesive / hardener			
		UR / IRs	FC ₂ / NH ₄ Cl-20	UR / FC ₂ / NH ₄ Cl-20	UR / FR ₃ / H ₂ SO ₄ -20
Compozițiile adezive / Adhesive compositions:					
- Rășină ureo-formaldehidică / urea-formaldehyde resin Urelit® R (UR),	g	100	-	50	50
- Rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic Urelit FC2 / mixed furan resin with furfuryl alcohol Urelit FC2 (FC2)	g	-	100	50	-
- Rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic Urelit FR3 / mixed furan resin with furfuryl alcohol Urelit FR3 (FR3)	g	-	-	-	50
- Clorură de amoniu soluție 20% / ammonium chloride 20% solution (NH ₄ Cl – 20)	ml	-	25	25	-
- Acid sulphuric 20% / sulphuric acid 20% solution (H ₂ SO ₄ -20)	ml	-	-	-	1
- Întăritor tip IR / solid hardener IR type	g	1.5	-	-	-
- Făină de seară / rye flour (F)	g	12.33	12.33	12.33	12.33
- Apă / water	ml	1	-	-	-
Caracteristici fizice și chimice / Physical and chemical characteristics:					
- conținut substanță uscată / solid content	%	73.03	61.32	62.00	54
- pH inițial / initial pH*	-	7.5	4	4	4
- vâscozitatea prin cupa FORD/ viscosity through FORD cup of 8 mm at 20°C	s	95	31	11	34
- timp de gelificare la 20°C / gelling time at 20°C, t _{gel} *	min	45	67	37	120
- timp de dispariție a lipiciozității la 20°C / stickiness disappearance time at 20°C, t _{dl}	min	-	10	6	-
- timp de solidificare / solidification time at 20 °C (viability), t _s .	min	86	143	90	720
- conținut de formaldehidă liberă / free formaldehyde	%	3.5	0.7	3.5	2.15
- consum specific / specific consumption	g/m ²	185	100	125	120

* acc. to technical data sheet

1. Determinarea rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală

Testarea la forfecare este utilizată frecvent pentru evaluarea rezistenței încleierii lemnului masiv deoarece este tensiunea cea mai comună dintre interfețe în condiții de utilizare (Pizzi 2003). Adezivii experimentali s-au aplicat pe două lamele din lemn de

1. Determination of longitudinal tensile shear strength

Shear test is frequently used for the evaluation of adhesive bond strength in solid wood because it is the most common interfacial stress under service conditions (Pizzi 2003). The experimental adhesives were applied on two beech (*Fagus sylvatica* L.)

fag (*Fagus sylvatica* L.) cu umiditatea de 12%. Dimensiunile lor au fost de 300±1mm lungime, 100mm lățime și 5mm grosime. Timpul de presare a fost de 2 și respectiv 4 ore la o presiune specifică de 0.6N/mm², la 20°C. Timpul de presare de 2 și 4 ore este indicat pentru înclieirea lemnului masiv cu adezivi tip UR conform standardului român SR 6643-96. Grosimea stratului de adeziv a fost de aproximativ 0,1mm. Probele astfel obținute au fost apoi condiționate la 20±2°C și 65±5% timp de 7 zile. Din aceste probe s-au debitat apoi epruvetele, conform SR EN 302-1:2004, având dimensiunile specificate în Fig. 1.

lamellas with 12% moisture content. Their dimensions were 300±1mm length, 100mm width and 5mm thickness. Pressing time was 2 and 4 hours respectively at a clamping pressure of 0.6N/mm² at 20°C. The pressing time of 4 hours and 2 hours are indicated for wood gluing with UR adhesive, according to Romanian standard SR 6643-96. The glue-line thickness achieved was about 0.1mm. The blocks obtained were conditioned at 20±2°C and 65±5% during 7 days. Specimens were taken from these blocks, according to SR EN 302-1:2004, having the dimensions presented in Fig.1.

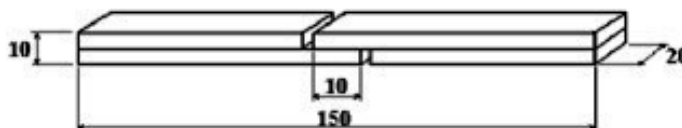


Fig. 1.

Dimensiunile epruvetelor (în mm) conform SR EN 302-1 / Dimensions of specimens (in mm) according to SR EN 302-1

Înainte de testarea rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală, epruvetele au fost supuse la cinci tratamente de îmbatrânire accelerată (A1-A5), conform SR EN 302-1:2004. Fiecare tratament a inclus și condiționarea de 7 zile într-un climat standard, urmată de cicluri de imersie în apă și uscare așa cum se prezintă în Tabelul 2.

Prior testing to longitudinal tensile shear, the specimens were subjected to five accelerated ageing treatments (A1-A5), as specified in SR EN 302-1:2004. Each treatment included 7 days conditioning in standard climate followed by cycles of immersion in water and drying as is shown in Table 2.

Tabelul 2 / Table 2

Tratamentele epruvetelor înainte de testarea la forfecare / Treatment of specimens before testing to tensile shear test

Cod tratament / Treatment code	Tratatamentul aplicat / Treatment applied
A1	7 zile în condiții standard / 7 days in standard conditions
A2	4 zile imersie în apă la 20°C; testare în stare umedă / 4 days soaking in water at 20°C; wet state testing
A3	4 zile imersie în apă la 20°C; apoi 7 zile uscare 20°C; testare în stare uscată / 4 days soaking in water at 20°C, then 7 days drying at 20°C; dry state testing
A4	6 ore imersie în apă fiartă și 2 ore în apă la temperatura de 20°C; testare în stare umedă / 6 hours in boiling water and 2 hours soaking in water at 20°C; wet state testing
A5	6 ore imersie în apă fiartă; 2 ore în apă la temperatura de 20°C; apoi 7 zile uscare 20°C; testare în stare uscată / 6 hours in boiling water, 2 hours soaking in water at 20°C and then 7 days drying at 20°C; dry state testing

Testele au fost efectuate pe un număr de zece epruvete pentru fiecare tratament în parte, folosind o mașină universală de încercări (BRUNO KROLL) cu o viteză constantă de avans de 2.0±0.5kN/min. Durata sarcinii a fost de 50 sec pentru probele în stare uscată și cca. 30 sec. pentru cele în stare umedă. Rezistența la forfecare a fost calculată folosind formula (1):

$$\tau_{fe} = \frac{Fe}{A} \quad [\text{N/mm}^2] \quad (1)$$

The tests were performed on ten specimens for each treatment, using the universal test machine (BRUNO KROLL) with a constant loading speed of 2.0±0.5kN/min. The duration of load was 50 sec in case of dry specimens and about 30 sec for wet specimens. The shear strength was calculated using the formula:

$$\tau_{fe} = \frac{Fe}{A} \quad [\text{N/mm}^2] \quad (1)$$

unde:

τ_{fe} - rezistența încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală, N/mm²
Fe - forța maximă de rupere, N;
A - suprafața încleiată, mm².

2. Evaluarea rezistenței încleierii la delaminare

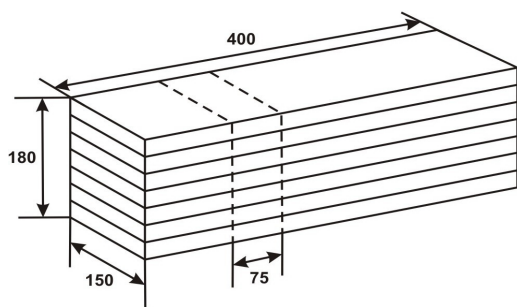
Determinarea rezistenței la delaminare s-a bazat pe metoda standard prezentată în SR EN 302-2:2004. Cei trei adezivi studiați s-au aplicat pe șase lamele din lemn de molid, obținându-se proba (structură lamelară), cu direcția fibrelor paralelă cu lungimea și având aceeași orientare a inelelor anuale. Fiecare lamelă a avut grosimea de 30mm, lățimea de 150mm și lungimea de 400mm. Presiunea aplicată a fost de 0.6N/mm², încleierea adezivului realizându-se în 4 ore la o temperatură de 23°C. Consumul specific de adeziv a variat între 100g/m² și 180g/m² în funcție de conținutul de corp solid a adezivului aplicat (Tabelul 1). Din proba obținută s-au tăiat cinci epruvete cu lungimea de 75mm, pastrând aceeași secțiune de 180mmx150mm (Fig. 2).

where:

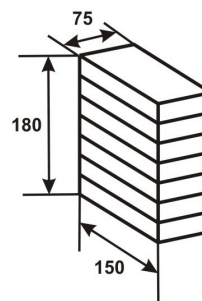
τ_{fe} - bond strength in longitudinal tensile shear, N/mm²
Fe - maximum load at fracture, N;
A - bonding surface area, mm².

2. Evaluation of bond resistance to delamination

The measurement of delamination was based on the standard test method given in SR EN 302-2:2004. The three experimental adhesives were applied on the six Spruce (*Picea abies* L.) wood lamellas, obtaining the blocks (laminated structure) with grain direction parallel to the length and the same orientation of the annual rings. Individual lamella had 30mm thickness, 150mm wide and a length of 400mm. Clamping pressure of 0.6N/mm² was applied, the adhesives curing being performed during 4 hours at 23°C. The adhesive consumption varied between 100g/m² and 180g/m² depending on the solid contents of the adhesives applied (Table 1). Five specimens were cut from the obtained block to a length of 75mm keeping the same section of 180mmx150mm (Fig. 2).



a



b

Fig. 2.

Forma (a) și dimensiunile unei probe (structură lamelară) din care au fost debitate epruvetele finale (b) / Shape (a) and dimensions of block (laminated structure) from which specimens are cut (b).

S-au realizat două tratamente de îmbătrânire a epruvetelor, constând în trei cicluri de impregnare și uscare. Imersia în apă sub vid și presiune, a fost urmată de uscare la temperatură ridicată (65±3°C), tratament specific adezivilor structurali de tip I, și la temperatură joasă (28±1°C), tratament specific adezivilor structurali de tip II conform cerințelor SR EN 302-2. Uscarea la temperatură înaltă și umiditate relativă scăzută (12.5±2.5%) cauzează gradientul de umiditate în lemn. Acesta conduce la tensiuni mari în stratul de încleiere, care sunt parțial perpendiculare pe acesta datorită deformării lamelanelor (Frihart 2007). Delaminarea s-a produs între stratul de adeziv și lemn sau între stratul de adeziv propriu-zis, dacă tensiunile provocate de tratamente sunt mai mari decât rezistența îmbinării încleiate. Conform EN 301 (2006), delaminarea maximă pe toată linia de îmbinare (încleiere) pentru o probă nu poate depăși 5%.

Delaminarea (D) este exprimată ca un raport dintre lungimea totală a îmbinării desprinse și

Two ageing treatments of test specimens, consisting in three cycles of impregnation and drying, were performed. Soaking in water under vacuum and pressure was followed by drying at high temperature (65±3°C), treatment specific to structural adhesives type I, and at lower temperature (28±1°C), treatment indicated for structural adhesives type II according to SR EN 302-2 requirements. Drying at high temperature and low relative humidity (12.5±2.5%) causes a moisture gradient in the wood. This leads to high stresses in the bondline, which are partly perpendicular to the bondline due to the warping of the lamellas (Frihart 2007). Delamination occurs between glue line and wood or within the glue line itself, if the stresses produced by the treatments are higher than the strength of the bonded joint. According to EN 301 (2006), the maximum delamination over all gluelines in a test specimen may not exceed 5%.

Delamination (D) is expressed as a ratio of delaminated (debonded) length to total length of glue

lungimea totală a îmbinării (pe linia adezivului), folosind următoarea formulă:

$$D = \frac{l_{tot.despr}}{l_{tot.incl}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2)$$

unde,

D - delaminarea totală, %;

$l_{tot. despr.}$ - lungimea totală a desprinderilor îmbinării, mm;

$l_{tot. incl.}$ - lungimea totală a îmbinării, mm.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

1. Rezistența încleierii la forfecare

Rezultatele obținute au arătat că rezistența încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală depinde de tipul adezivului, timpul de presare și tipul de tratament aplicat epruvetelor (Table 3).

Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru un timp de presare de 4 ore pentru toți adezivii studiați. Rezistența corespunzătoare în acest caz poate satisface bine cerințele normei SR EN 301 (2006) cu excepția adezivului tip UR/FR₃ a cărei valoare, pentru toate tratamentele aplicate, a fost sub limitele admisibile menționate în standard. Performanța scăzută a acestui adeziv poate fi datorată conținutului mare de alcool furfurilic de 51%, și viteza redusă de întărire la temperatura camerei. Rezistențele obținute pentru adezivii testați au fost comparabile cu valorile din literatura de specialitate pentru adezivul PUR pentru încleieri în strat subțire ale epruvetelor de fag (Marra 2012), după cum se poate observa în Tabelul 3.

lines, using the following formula:

$$D = \frac{l_{tot.despr}}{l_{tot.incl}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2)$$

where,

D - total delamination, %;

$l_{tot. despr.}$ - the total delamination length, mm;

$l_{tot. incl.}$ - the total bondline length, mm.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Bonding shear strength

The results obtained have shown that the bond strength in longitudinal tensile shear depends on the adhesive type, pressing time and treatment applied to the specimens (Table 3).

The best results were obtained for the 4 hour pressing for all experimental adhesives. The corresponding strength in this case, can well satisfy the requirements of norm SR EN 301 (2006) with the exception of adhesive UR/FR₃ whose value, for all treatments, was below the allowable limits mentioned in standard. Poor performance of this adhesive can be related to its high content of furfuryl alcohol of 51% and its reduced speed of hardening at room temperature. The tested adhesives strength were comparable with the values found in the literature for PUR adhesive on thin joint beech specimens (Marra 2012), as can be seen in Table 3.

Tabelul 3 / Table 3

Rezistența încleierii la forfecare pentru adezivii studiați în comparație cu cerințele standard / Shear strength of tested adhesives compared to standard requirements

Tratament aplicat / Treatment applied	Rezistența la forfecare / Shear strength, N/mm ² cf. / acc. to SR EN 301		Rezistența la forfecare / Shear strength, N/mm ² , (Marra 2012)	Media rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală / Average tensile shear strength, N/mm ²						
	Adeziv tip I / Adhesive type I	Adeziv tip II / Adhesive type II	Adeziv PUR tip I / Adhesive PUR type I	UR / IRs		UR / FC2 / NH ₄ Cl-20		FC2 / NH ₄ Cl-20		UR / FR3 / H ₂ SO ₄ -20
				2h	4h	2h	4h	2h	4h	
A1	10.0	10.0	12.6 (1.0)	11.0 (1.2)	12.8 (1.2)	11.6 (1.3)	15.7 (1.3)	14.9 (1.6)	18.3 (1.9)	7.1 (0.4)
A2	6.0	6.0	6.2 (1.3)	5.6 (1.0)	9.0 (0.6)	7.8 (1.2)	10.1 (1.2)	9.4 (1.4)	12.2 (1.4)	5.8 (0.3)
A3	8.0	8.0	12.5 (1.3)	10.7 (1.3)	12.2 (1.4)	10.8 (1.0)	14.7 (1.4)	14.4 (1.9)	16.2 (1.3)	6.1 (0.4)
A4	6.0	NB	6.0 (1.0)	4.9 (0.4)	5.5 (0.2)	5.8 (0.4)	6.0 (0.6)	6.5 (1.2)	6.9 (0.4)	4.0 (0.3)
A5	8.0	NB	11.8 (1.2)	7.5 (1.2)	11.2 (1.3)	8.4 (1.0)	12.3 (1.2)	10.2 (1.3)	15.9 (1.6)	5.5 (0.3)

(deviațiile standard în paranteze / standard deviation in parentheses)

NB - test ce nu e necesar pentru acest tip de adezivi / NB - not a required test for this adhesive

Rezistența la forfecare pentru toți adezivii a fost mai mică pentru epruvetele testate în stare

The tensile shear strength for all adhesives was lower for wet specimens (treatments A4 and A2),

umedă (tratamentele A4 și A2), în comparație cu cele testate în stare uscată (tratamentele A3, A5 și A1). Performanța încleierii a fost influențată semnificativ de creșterea timpului de imersie și fierbere în apă, ceea ce a dus la descreșterea rezistenței acesteia. Valoarea rezistenței la forfecare a fost peste 6.0N/mm^2 pentru adezivul FC2 și sub limitele standard (6.0N/mm^2) pentru adezivii UR, UR/FC2 și UR/FR3, adezivi ce au avut în compoziție 100% și respectiv 50% rășină ureo-formaldehidică, cunoscută pentru durabilitatea limitată la apă. Rezistența crește pe măsură ce proporția de rășină ureo-formaldehidică este complet eliminată din rețetă. Acest lucru este evident în cazul adezivului FC2, care a prezentat cele mai mari rezistențe, cu aproximativ 40% și 30% pentru epruvetele testate în stare uscată și respectiv în stare umedă, în comparație cu adezivul de referință (UR/IRs).

FC2 a fost cea mai adecvată compoziție adezivă cu o vâscozitate relativ scăzută care a umplut porii lemnului, creând astfel o încleiere/îmbinare durabilă. Performanța bună a încleierii a fost de altfel demonstrată și de procentul de rupere în lemn de cca. 80%, în comparație cu 60% pentru UR/FC2 și mai puțin de 40% pentru UR/FR3 și UR.

2. Delaminare

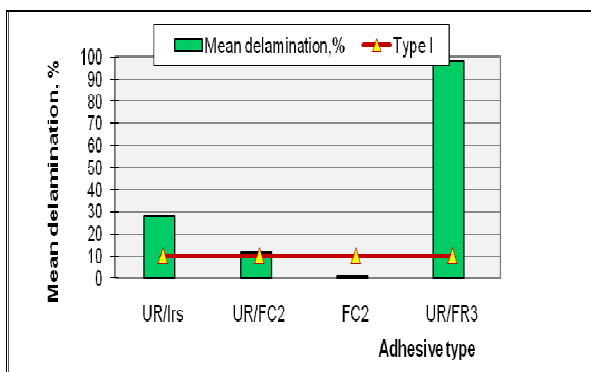
Epruvetele debitate din probele lamelare încleiate, cu fibrele lemnului drepte în toate lamelele, au fost supuse unui ciclu de îmbătrânire accelerată cu scopul de a induce tensiuni mari, prin umflări și contrageri repetate, în stratul de adeziv. După cum este specificat în standardul EU pentru delaminarea probelor de lemn-lemn, media acestor delaminări, pentru fiecare din condițiile de fabricare nu trebuie să fie sub 5% pentru rășinoase și 8% pentru foioase.

compared to the dry ones (treatments A3, A5 and A1). Increasing soaking time and boiling in water, has influenced significantly the bonding performance decreasing the bond strength. The value of tensile shear strength was above 6.0N/mm^2 for FC2 adhesive and below standard limits (6.0N/mm^2) for UR, UR/FC2 and UR/FR3, the adhesives in which compositions 100% and respectively 50% represents urea-formaldehyde resin known for its limited durability against water. The strength increases as the proportion of urea-formaldehyde resin is completely eliminated from the formulation. It is obviously on adhesive FC2, which shown the greatest strengths, with about 40% and 30% higher for dry and wet specimens respectively, compared to the reference adhesive (UR/IRs).

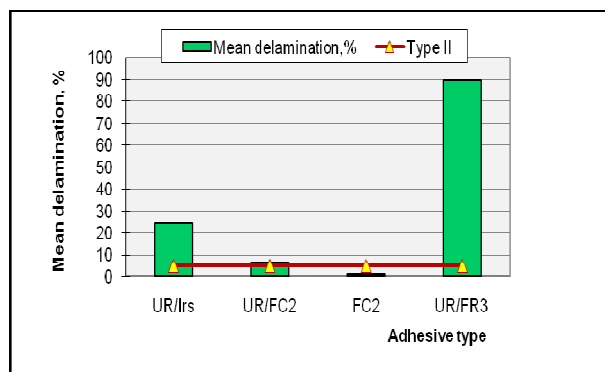
FC2 was the most adequate adhesive combination with a relatively low viscosity which filled the wood pores, creating thus a durable bond. Its good bonding performance is also demonstrated by percentage of wood failure of about 80%, compared to 60% for UR/FC2 and less than 40% for UR/FR3 and UR.

2. Delamination

The specimens cut from blocks with flat grain in all the glued lamellas, were subjected to an accelerated ageing cycle with the aim of inducing severe shrinkage and swelling stresses on the glue line. As specified by the EU standard for wood-wood delamination samples, the average delamination for each manufacturing conditions shall not exceed 5% for softwoods and 8% for hardwoods.



a



b

Fig. 3.

Procentul de delaminare mediu pentru adezivii studiați după fiecare tratament de îmbătrânire accelerată / Average delamination percentage of experimental adhesives after each accelerated ageing treatment:

a) uscare la temperatură ridicată / high temperature drying; b) uscare la temperatură scăzută / low temperature drying

După cum se poate observa din Fig. 3, există diferențe foarte mari între adezivi în ceea ce privește delaminarea. Este cunoscut faptul că în stratul de

Great differences in delamination characteristics are visible between adhesives, as is shown in Figure 3. It is known that less stresses are induced in the bond

încleiere sunt induse mai puține tensiuni dacă atât lemnul cât și adezivul au reacții dimensionale similare la cicluri de umiditate.

După cum se poate observa din rezultatele delaminării, acest lucru nu s-a întâmplat cu adezivii pe bază de rășini UF, toate epruvetele fiind peste limita de 5% și 10%, cerințe specifice pentru adezivii de tip II, respectiv de tip I. Adezivul UR/FR3 a înregistrat cea mai mare valoare pentru delaminare (peste 90%) pentru ambele tratamente. Comportamentul poate fi determinat de vâscozitatea ridicată a acestui adeziv, obținându-se astfel o interacțiune redusă între stratul de lemn și adeziv și o încleiere săracă. Delaminarea pentru UR/FC2 cu 50% rășină ureo-formaldehidică a fost ușor peste limita admisă pentru adezivii de tip I și II. Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru FC2 (delaminare de 0.9% pentru adezivul tip I și 1.05% pentru tipul II), compoziția adezivă pe bază numai de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic.

Rețeaua extrem de reticulată a alcoolului furfurilic obținut prin reacția de policondensare rășinii furanice în prezența întăritorului ar putea fi responsabilă pentru comportamentul bun al adezivului FC2 sub tratamentele ciclice de umezire și uscare. Mai mult, rășina furanică încorporată într-un adeziv convențional îmbunătățește stabilitatea lui termică (Pizzi și Balgacem 2003).

CONCLUZII

Performanța adezivilor testați, obținută prin testele de forfecare prin tracțiune longitudinală și delaminare au arătat, așa cum era de așteptat, că adezivii pe bază de rășini ureo-formaldehidice (UR / IR, UR/FC2, UR/FR3), nu au îndeplinit cerințele pentru adezivii structurali. În ciuda rezistenței bune la forfecare la 4h presare (cu excepția adezivului UR/FR3), acești adezivi au cedat la testul de delaminare (procentul de desprindere fiind mai mare de 5%), excluzându-se posibilitatea utilizării lor în condiții de exterior.

Adezivul FC2 a avut o comportare semnificativ mai bună atât în condiții uscate cât și umede, prezentând o rezistență la forfecare cu aproximativ 50% mai mare decât valorile din standard și față de adezivul de referință. La acest adeziv s-a observat de asemenea o bună rezistență la delaminare prin aplicarea unei presiuni de încleiere de 0,6N/mm². Procentele ridicate de rupere în lemn sugerează, de asemenea, buna calitate a stratului de încleiere.

Din rezultatele prezentate, rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic poate fi privită ca un posibil adeziv pentru aplicații structurale, în cazul nostru cherestea lamelară încleiată. Aceasta reprezintă o alternativă interesantă la unii adezivi clasici în contextul reducerii emisiei de formaldehidă și utilizării unei materii prime regenerabile. Caracterul regenerabil al furfuralului din care se produce alcool furfurilic ar putea juca în favoarea sa pentru utilizarea acestuia în viitor. Aceste rezultate au doar caracter preliminar, fiind necesară efectuarea altor teste pentru a demonstra adecvarea

line if similar dimensional responses to moisture cycling for both wood and adhesive are performed.

As can be seen from the delamination results, this is not happened with UF based adhesives, all the specimens being over the limit of 5% and 10% required for Type II adhesive and Type I respectively. UR/FR3 adhesive, registered the highest delamination rate (over 90%) along the bond line for both treatments. The problem could be the found in high viscosity of this adhesive resulting in a low surface interaction between adhesive and wood substrate and a poor bond line. Delamination for UR/FC2 with 50% urea formaldehyde resin was slightly over the requirements for Type I and Type II adhesives. The best results were achieved for FC2 (delamination 0.9% for type I adhesive and 1.05% for type II), adhesive composition based only on mixed furan resin with furfuryl alcohol.

The highly cross-linked polyfurfuryl alcohol network achieved by polycondensation reaction of furan resin in presence of hardener might be responsible for the good behavior of FC2 adhesive under the cyclic moisture and drying treatments. Furthermore, furan resin incorporated into conventional adhesive improves its thermal stability (Pizzi & Balgacem 2003).

CONCLUSIONS

The performance of tested adhesives achieved through longitudinal tensile shear and delamination tests showed, as expected, that the adhesives based on urea-formaldehyde resin (UR/IRs, UR/FC2, UR/FR3) didn't pass the requirements for structural adhesives. Despite their good bond tensile shear strength for 4h pressing (excepting UR/FR3 adhesive), they failure to delamination test (delamination percentage being higher than 5%), excluding the possibility of their use in outdoor conditions.

FC2 adhesive performed significantly better in both dry and wet conditions, showing good bond shear strength with about 50% higher than standards values and reference sample. Good resistance to delamination was also observed for this adhesive at an applied gluing pressure of 0.6N/mm². High wood failure percentages also suggest the good quality of bondline.

From the results presented, it appears that mixed furan resin with furfuryl alcohol can be seen as possible adhesive for structural applications, in our case glued laminated timber. It represents an interesting alternative to some classic adhesives under the context of formaldehyde emission reduction and renewable raw material use. The renewable character of furfural from which is produced the furfuryl alcohol could play in its favor for its use in the future. These results have only preliminary character, being necessary to carried out other tests to prove their suitability for structural applications.

lor pentru aplicații structurale.

MULȚUMIRI

Prin acest articol, autorii ar dori să aducă un omagiu regretatului Profesor dr.ing. Valeriu PETROVICI care a inițiat și a condus cercetarea în domeniul adezivilor pe bază de rășini furanice.

ACKNOWLEDGEMENT

Through this article the authors would like to pay homage to the regretted Professor dr. eng. Valeriu PETROVICI who initiated and led the research in the field of furan resin based adhesives.

BIBLIOGRAFIE / REFERENCES

AITC_American Institute of Timber Construction (1990) Use of epoxies in repair of structural glued laminated timber. AITC Technical Note 14. AITC, Englewood, CO.

APA (1998) Structural adhesives for plywood-lumber assemblies. Technical Note Y391C, On line at: <http://engineeredframingsystems.com/sites/default/files/Structural%20Adhesives.pdf>

Brandmair A, Hass P. (2010) 1C PUR adhesives for hardwood in timber construction. The 4th Conference on hardwood research and utilization in Europe 2010, Sopron (Hungary), pp. 251-254.

Clauss S, Joscak M, Niemz P (2010) Thermal stability of glued wood joints measured by shear tests. European Journal of Wood and Wood Products. Vol. 69, Issue 1, 2010 pp.101-111, ISSN 0018-3768/1436-736X.

Frihart CR (2007) What does moisture-related durability of wood bonds mean? In: Proceedings of the Final Conference on COST E34 „Bonding of Timber“, pp. 89-101.

Frihart CR (2005) Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites Chapter 9. Wood Adhesion and Adhesives USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI, by CRC Press LLC.

Goodman SH (1998) Handbook of Thermoset Plastics (2nd Edition) 1998 William Andrew Publishing.

Hoydonckx HE, Switers G, Weager B, Arnold EL (2009) A novel prepreg material combining natural fibres with a furan resin. *Jac Magasine* 46 on line at: <http://www.jecomposites.com/news/composites-news/novel-prepreg-material-combining-natural-fibres-furan-resin>

Johns A, William E (1983) Patent 4376745 Issued on March 15, 1983. On line at: <http://www.patentstorm.us/patents/4376745/fulltext.html>

Marra M, Negri M, Guercini S, Ceccotti A (2012) Assessment process of a new structural PUR adhesive. World Conference on Timber Engineering, Auckland, New Zealand, pp.482-486.

Moon G, Kim (1998) Furfuryl alcohol emulsion resin as combinders for urea-formaldehyde resin bonded particleboard, *Wood and Fiber Science*, 30(3):223-237.

Petrovici V, Varodi AM, Pirnuta OA, Colcea G, Craciun V, Scurtu E, Borzea I (2006) Research Studies Concerning the Jellification and the Gluing Shearing Strength of the Furan Resin Mixed with Furfurylic Alcohol of the FC2 URELIT Type. Proc. 5th International Symposium on Wood Structure and Properties, Sliac-Sielnica, Slovakia, pp. 337-341.

Petrovici V, Varodi AM, Salcă E (2007) Research Studies Regarding the Gelation of Mixed Furan Resin with Furfurylic Alcohol of the FR3 URELIT Type and FR9 URELIT Type at the Environment Temperature. Proc. International Conference on Materials Science & Engineering, BRAMAT, Braşov, Romania, pp. 431-440.

Pizzi A (2003) New joining techniques for hardwood species. ENSTIB-LERMAB, Nancy Universités, Epinal, France, On line at: http://www.fcba.fr/ischp/ischp.ca/FR/pdf/3_comsession3/Pizzi_new%20joining%20techniques.pdf

Pizzi A, Mittal KL, Belgacem MN, Gandini A (2003) Chapter 30-Furan-Based Adhesives. Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded., Published: by CRC Press, pp. 1036.

Rowell Roger M (2005) Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites CRC Press, pp. 487.

Serrano E (2000) Adhesive joints in timber engineering-modelling and testing of fracture properties, PhD Thesis. Lund University, Sweden.

Schultz TP (1990) *Holzforschung*, 44(6).

Varodi AM (2010) Research on different adhesives compositions based on mixed furan resin with furfurylic alcohol for wood gluing. (Contribuții la studiul unor compoziții adezive pe baza de rasini furanice mixte cu alcool furfurilic pentru înclieirea lemnului). PhD Thesis, Transilvania University of Brasov, Romania.

Viromet S.A. (2006) URELIT R. Technical data sheet, On line at:
http://www.viromet.ro/files/fise/en/urelit_r_eng.pdf

Zeleniuc O, Varodi AM, Petrovici V, Urdea S (2008) Influence of the Technical Lignin, Aminoplastic and Furanic Resin on the Quality of Load Bearing Timber Structure, Proc. International Panel Products Symposium (IPPS), Dipoli Conference Centre, Finland, pp. 341-346.

SR EN 301:2006 ver.eng. Adhesives, phenolic and aminoplastic, for load-bearing timber structures - Classification and performance requirements.

SR EN 302-2:2004 ver.eng. Adhesives for load-bearing timber structures - Test methods - Part 2: Determination of resistance to delamination.

SR 6643:1996. Rășini ureo-formaldehidice și întăritori.