

Kvašenje drva i adhezija

WETTABILITY OF WOOD AND ADHESION

Dr. sc. **Andrija Bogner**
Šumarski fakultet Zagreb

UDK 630*824

Prispjelo: 15. 11. 1993.
Prihvaćeno: 17. 02. 1994.

Pregledni članak

Sažetak

U radu je prikazana teorija adhezije koja se temelji na površinskoj energiji. Opisano je kvašenje krutih površina tekućinama i detaljno objašnjene faze tog postupka adhezija, penetracija i razlijevanje. Objeljnjen je utjecaj hrapavosti na kvašenje i faktor hrapavosti, izvedene jednadžbe za rad adhezije, penetracije, razlijevanja, te za koeficijent razlijevanja. Navedeni su uvjeti dobrog kvašenja.

Ukratko su opisane metode modifikacije sljubice radi povećanja površinske energije.

Ključne riječi: kvašenje, okrajni kut, adhezija, penetracija, razlijevanje, modifikacija sljubice.

Summary

Adhesion theory is approached from the standpoint of surface energetics. Differentiation is made between smooth liquid surfaces and rough solid surfaces and a roughness factor r is introduced. The distinct wetting phenomena of adhesion, penetration and spreading are defined. Work Equations relating to these three wetting processes and a spreading coefficient are derived.

Conditions to obtain effective wetting are described.

Modification of wooden contact surfaces of aimed at improving surface energy is briefly discussed.

Key words: Wetting, Wetting angle, Adhesion, penetration, Spreading, Wood modification

OKRAJNI KUT, KVAŠENJE I ADHEZIJA

Kap tekućine na krutoj podlozi širit će se dok ne poprimi ravnotežni oblik. Pri tome će sume površinskih napetosti na granici krutina-tekućina ($\gamma_{S,L}$), tekućina-plin ($\gamma_{L,G}$) i krutina plin ($\gamma_{S,G}$) biti jednake nuli. Između površine tekućine i čvrste podloge postoji kut θ , kojeg zovemo ravnotežni kut kvašenja ili okrajni kut. Ako je $\theta < 90^\circ$, smatra se da tekućina vlaži krutinu, a ako je $\theta > 90^\circ$, tekućina krutinu loše kvasi, ili je uopće ne kvasi.

Iz slike 1. (b) vidljivo je da su sile površinskih napetosti u ravnoteži kada je:

$$\gamma_{S,G} = \gamma_{S,L} + \gamma_{L,G} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

Jednadžba (1) zove se Youngova jednadžba [16], a iz nje možemo izračunati $\cos \theta$:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{S,G} - \gamma_{S,L}}{\gamma_{L,G}} \quad (2)$$

Normalna komponenta $\sin \theta$ uravnotežena je s jednakom i suprotnom adhezijom silom F što je stvara površina čvrste tvari.

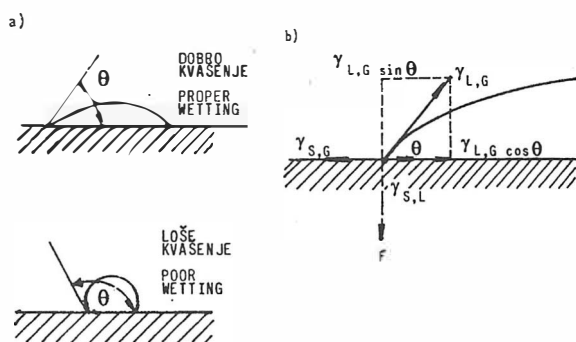
Prema [16] pri određivanju ravnotežnog kuta kvašenja često nailazimo na poteškoće uzrokovane sljedećim razlozima:

- na kut kvašenja može utjecati onečišćenje površine krute tvari stvaranjem monomolekularnog sloja kontaminata ili

- površine krutih tvari obično dobro adsorbiraju zrak, koji usporava kvašenje, jer je za uklanjanje zraka iz površinskih pukotina potrebno određeno vrijeme.

Ta pojava uzrokuje razliku između ravnotežnog kuta kvašenja i stvarno izmjereno kuta, što se u literaturi naziva histerezom, kvašenja i označava se s $\Delta \theta$

Zbog histereze kvašenja postoji razlika između



Slika 1. a) Ravnotežni oblik kapi; b) ravnoteža sila na obodu kapi

Fig.1. a) Equilibrium shape of drop and wetting angle
b) Equilibrium forces on the edge of drop

ravnotežnog kuta kvašenja i kutova kada se tekućina kreće.

Kada se tekućina razlijeva, na granici triju faza možemo izmjeriti kut koji prema, [12], zovemo napredujućim kutem kvašenja i označavamo sa θ_a , kada se tekućina povlači ili uzmiče, možemo izmjeriti uzmičući kut kvašenja koji označavamo sa θ_r . Na primjer, ako pustimo kap tekućine da se spušta niz koso postavljenu površinu drva, s prednje ćemo strane imati napredujući, a sa stražnje strane uzmičući kut kvašenja. Prema [12], histereza je razlika između napredujućeg i uzmičućeg kuta kvašenja a osim već navedenih razloga može nastati i zbog lokalne nehomogenosti materijala koji se kvasi tekućinom. Poseban problem nastaje pri mjerenju kuta kvašenja na poroznim tvarima.

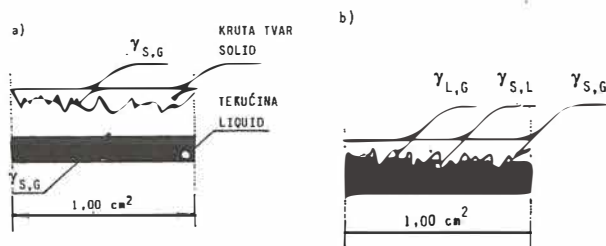
Prema [1,6], kut kvašenja na drvu ovisi o vremenu. Stoga različiti autori preporučuju mjerenje kuta kvašenja na drvu u različitim vremenima. Tako prema [5] kut kvašenja treba mjeriti u vremenu 3-5 s, a prema [8] mjerenje treba provesti tijekom jedne sekunde.

Iz navedenoga uočavamo da je izravnim mjerenjem teško odrediti ravnotežni kut kvašenja, pa se u proračunima obično koristimo napredujućim kutom kvašenja θ_a , ili se ravnotežni kut izračunava kao aritmetička sredina napredujućeg i uzmičućeg kuta kvašenja.

Kvašenje je opći pojam za pojave kao što su adhezija, penetracija i razlijevanje [10]. Svaki navedeni fenomen poseban je tip kvašenja. Podjelom kvašenja u te skupine, lakše ga je objasniti.

ADHEZIJA

Pri adheziji se dodir krute tvari s površinom tekućine ostvaruje dodir cijele površine krute tvari s površinom tekućine, i to obično nazivamo kontaktom "lice na lice" (prikaz na slici 2.).



Slika 2. Dodir površine krute tvari s površinom tekućine pri adheziji

Fig.2. Schematic diagram of the contacting surfaces before, and after the adhesion process

Hrapavost površine označit ćemo stupnjem hrapavosti, pa će za tekućinu koja ima potpuno glatku površinu vrijediti $r = 1$, a za krutu hrapavu tvar $r > 1$, jer je r kvocijent stvarne površine s njezinom geometrijskom projekcijom.

Ako sa a označimo površinu krutine koja je u dodiru

s tekućinom, tada je površina bez kontakta $r-a$. Ako je površina bez kontakta $a=0$, a ako je kontakt potpun, $a=r$. Relativna površina koju tekućina ne kvasi označena je s $(r-a)/r$. S obzirom na to da je stvarna površina krute tvari više-manje hrapava, i stvarna će površinska energija biti $r \cdot \gamma_{S,G}$. Prihvaćajući sve navedene činjenice, možemo definirati energiju sustava na slici 2 a). Dakle, dok se površine još ne dodiruju

$$E_1 = \gamma_{S,G} \cdot r + \gamma_{L,G} \quad (3)$$

Energije sustava nakon kontakta (slika 2.b) jednaka je:

$$E_2 = \gamma_{S,G} \cdot (r-a) + \gamma_{S,L} \cdot a + \gamma_{L,G} \cdot (r-a)/r \quad (4)$$

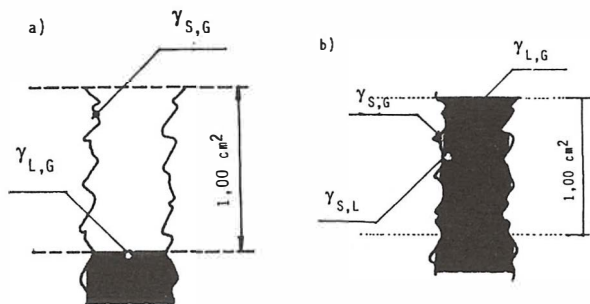
Rad adhezije jest razlika energije:

$$W_a = E_1 - E_2 = (a/r) \cdot [(\gamma_{S,G} - \gamma_{S,L}) \cdot r + \gamma_{L,G}] \quad (5)$$

Ako je W_a pozitivna vrijednost, proces se provodi spontano, a ako ima negativnu vrijednost, za tok procesa potrebna je energija izvana.

PENETRACIJA

Uvjeti kvašenja pri penetraciji, pri čemu tekućina obavlja rad dižući se uz stijenke kapilare, grafički su prikazani na slici 3.



Slika 3. Dodir površine krute tvari s tekućinom pri penetraciji

Fig 3. Schematic diagram of the contacting surfaces before, and after the penetration process

Energija sustava prije podizanja tekućine u kapilari na slici 3.a) iznosi:

$$E_1 = \gamma_{S,G} \cdot r \quad (6)$$

Energija sustava nakon podizanja tekućine u kapilari na slici 3.b) jest:

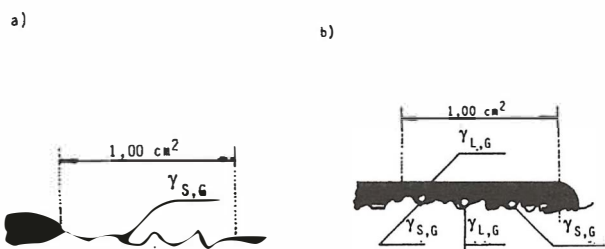
$$E_2 = \gamma_{S,G} \cdot (r-a) + \gamma_{S,L} \cdot a + \gamma_{L,G} \cdot (r-a)/r \quad (7)$$

Iz razlike energija tih dvaju sustava možemo izračunati rad penetracije:

$$W_p = E_1 - E_2 = a/r [(\gamma_{S,G} - \gamma_{S,L}) \cdot r + \gamma_{L,G} \cdot (a-r)/a] \quad (8)$$

RAZLIJEVANJE

Uvjeti kvašenja pri razlijevanju, pri kojem tekućina obavlja rad razlijevajući se po površini krutine, predočeni su na slici 4.



Slika 4. Dodir površine krute tvari s tekućinom pri razlijevanju

Fig. 4. Schematic diagram of the contacting surfaces before, and after the spreading process

Energija sustava prije razlijevanja tekućine po površini krute tvari (slika 4.a) iznosi:

$$E_1 = \gamma_{S,G} \cdot r \quad (9)$$

Energija sustava nakon razlijevanja tekućine po površini krute tvari (slika 4.b) jednaka je:

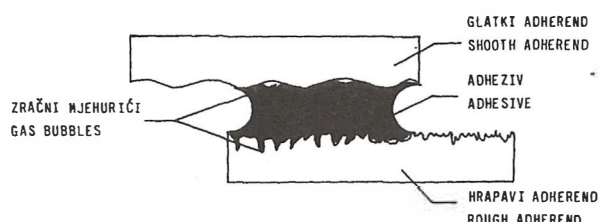
$$E_2 = \gamma_{S,G} \cdot (r-a) + \gamma_{S,L} \cdot a + \gamma_{L,G} + \gamma_{L,G} \cdot (r-a)/r \quad (10)$$

Kod razlijevanja dobije se razlika energije:

$$W_s = E_1 - E_2 = (a/r) [(\gamma_{S,G} - \gamma_{S,L}) r + \gamma_{L,G} (a - 2r)/a] \quad (11)$$

Iz jednadžbi za rad adhezije, penetracije i razlijevanja vidi se da količina rada ovisi o faktoru a/r . Dakle, što se veća površina krute tvari dodiruje s tekućinom, to će količina rada biti veća.

Prema Zismanu (17), kvašenje može biti nepotpuno i kad je kut kvašenja $\theta = 0^\circ$, a adheziv previskozan. Ako je kut kvašenja veći od nule, uz previskozni adheziv, rezultat je još nepovoljniji. Nepotpuno kvašenje pri različito hrapavim površinama prikazano je na slici 5.



Slika 5. Nepotpuno kvašenje pri različito hrapavim površinama

Fig. 5. Incomplete wetting on different roughness surfaces

Ako u prethodno izvedene jednadžbe za rad adhezije, penetracije i razlijevanja, uvrstimo modificiranu jednadžbu (1), koja glasi:

$$\gamma_{L,G} \cos \theta = \gamma_{S,G} - \gamma_{S,L} \quad (12)$$

dobit ćemo novi niz jednadžbi za rad adhezije, penetracije i razlijevanja koja vrijede uz uvjete $a=r$ i $\gamma_{S,G} < \gamma_{L,G}$:

$$W_a = (r \cdot \cos \theta + 1) \cdot \gamma_{L,G} \quad (13)$$

$$W_p = (r \cdot \cos \theta) \cdot \gamma_{L,G} \quad (14)$$

$$W_s = (r \cdot \cos \theta - 1) \cdot \gamma_{L,G} \quad (15)$$

UVJETI KVAŠENJA

Ako pretpostavimo da je poršinska energija krute tvari veća od površinske napetosti tekućine kojom se ona kvasi ($\gamma_{S,G} > \gamma_{L,G}$), adhezija će biti spontana i približno jednaka radu kohezije W_c , dakle radu potrebnome za razdvajanje dvaju slojeva tekućine. Na hrapavim površinama rad adhezije W_a bit će mnogo veći od rada kohezije W_c . Penetracija će također biti spontana, ali sa manje energije od adhezije. I pri penetraciji je djelovanje hrapavosti pozitivno.

Na glatkoj će se površini tekućina razlijevati ako su zadovoljeni uvjeti: $\gamma_{S,G} > (\gamma_{S,L} + \gamma_{L,G})$ a za hrapavu površinu vrijedi uvjet: $r \cdot (\gamma_{S,G} - \gamma_{S,L}) > \gamma_{L,G}$.

Ako je površinska napetost tekućine veća od površinske energije krute tvari $\gamma_{S,G} < \gamma_{L,G}$, adhezija će uglavnom biti spontana, a rad adhezije približno jednak radu kohezije krute tvari. Pri penetraciji dogodit će se kapilarna depresija umjesto elevacije. Razlijevanja neće biti, a uočiti će se skupljanje tekućine u kapljice.

KOEFIČIJENT RAZLIJEVANJA I HRAPAVOST

Koeficijentom razlijevanja (ϕ) definirana je količina rada potrebnoga za razlijevanje, a on za potpuno glatke površine ($r=1$) iznosi:

$$\phi = \gamma_{S,G} - \gamma_{S,L} - \gamma_{L,G} \quad (16)$$

Za hrapave površine ($r > 1$) jednadžba (16) poprima oblik:

$$\phi_r = (\gamma_{S,G} - \gamma_{S,L}) \cdot r - \gamma_{L,G} \quad (17)$$

Iz jednadžbe (17) vidimo da se pri $\gamma_{S,G} > \gamma_{S,L}$ prvi član jednadžbe povećava u pozitivnom smjeru s povećanjem hrapavosti, pa tako hrapavost znatno pridonosi razlijevanju. U suprotnome nastaje čista mehanička veza između adheziva i adherenda, koja nije dovoljna za čvrst i trajan spoj jer nema adhezije [3]. Dakle, uvjeti dobre adhezije definirani su izrazima:

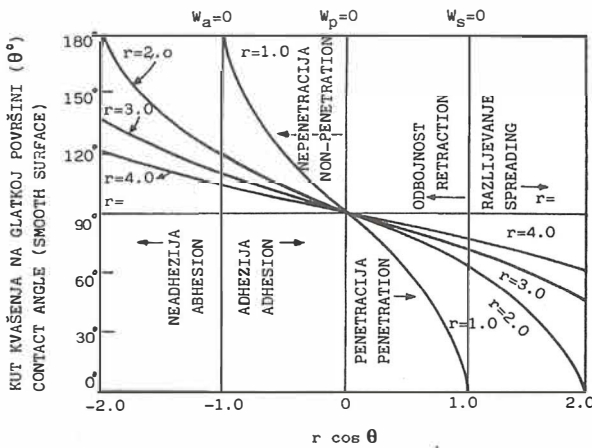
$$\gamma_{S,G} > \gamma_{S,L} \quad \text{i} \quad r > 1, 0$$

Uvrštavanjem jednadžbe (12) u jednadžbu (17) dobit

ćemo novu jednadžbu za koeficijent razlijevanja:

$$\phi = (r \cdot \cos \theta - 1) \cdot \gamma_{L,G} \quad (18)$$

Pomoću jednadžbe (18) mnogo je lakše odrediti koeficijent razlijevanja jer je potrebno izmjeriti okrajni kut i površinsku napetost tekućine kojom kvasimo materijal, a izbjegava se mjerenje slobodne površinske energije krute tvari $\gamma_{S,G}$ i graničnog sloja krutine i tekućine $\gamma_{S,L}$, što je eksperimentalno komplicirano.



Slika 6. Utjecaj hrapavosti na parametre kvašenja uz uvjet

$\gamma_{S,G} < \gamma_{L,G}$
Fig 6. Influence of roughness on wetting with condition
 $\gamma_{S,G} < \gamma_{L,G}$

Pojam površinska napetost vezan je za energiju površine tekućine, a pojam površinska energija vezan je za energiju površine krutih tvari. Povećanjem površinske energije poboljšava se kvašenje. Površinska se energija može povećati modifikacijom površine krute tvari.

MODIFIKACIJA POVRŠINE DRVA
OZRAČIVANJEM

O primjeni zračenja u industrijskoj tehnologiji pisao je Bradley radu [2]. u industrijskim procesima primjenjuju se tisuće vrsta visokoenergijskog zračenja, no najjačešće se rabe gama-zrake, elektroni i x-zrake. Navedenim se zrakama ioniziraju molekule u tvari koju zračimo, pa se tako mogu potaknuti kemijske reakcije.

Ako čestica velikom brzinom prolazi kroz materijal, u interakciji s elektronskom strukturom tog materijala, gubi svoju energiju. Neki elektroni zbog toga bivaju izbačeni sa svojih položaja, a neki budu ekscitirani. Prijenos energije ovisi o količini energije čestice koja se kreće i o vremenu provedenome blizu molekule.

Umrežavanje polimernih materijala najčešća je reakcija u industrijskim procesima ozračivanja polimernih sustava. Kidanje i umrežavanje molekularnih lanaca u većine polimera događa se istodobno. U nekih polimernih materijala, npr. u celuloze ipak prevladava reakcija kidanja celulozih lanaca te se smanjuje molekularna masa.

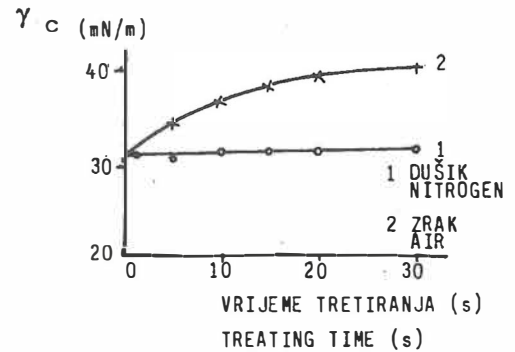
Većina akceleratora koji je upotrebljavaju jesu akceleratori elektrona, ali njihovom se adaptacijom mogu dobiti

akceleratori iona. U radijacijskoj se tehnologiji mogu primijeniti i radionuklidni izvori zračenja (gama-zraka), i to kobaltov radioizotop ⁶⁰Co i cezijev radioizotop ¹³⁷Cs. Kemijski je učinak gama-zračenja i elektrona uz jednaku apsorbiranu dozu jednak. Karakteristika elektrona je manja prodornost, pa oni služe za manje dubine ozračivanja.

U radovima [9, 11, 13, 14, 15] istraživao je utjecaj ozračivanja površine drva ili drugih materijala korona-efektom na povećanje površinske energije.

Korona je električno pražnjenje između dvije elektrode od kojih jedna ili obje imaju mali radijus zakrivljenosti, zbog čega je električno polje u neposrednoj okolini elektrode mnogo jače nego u ostalom dijelu međuelektrodnog prostora.

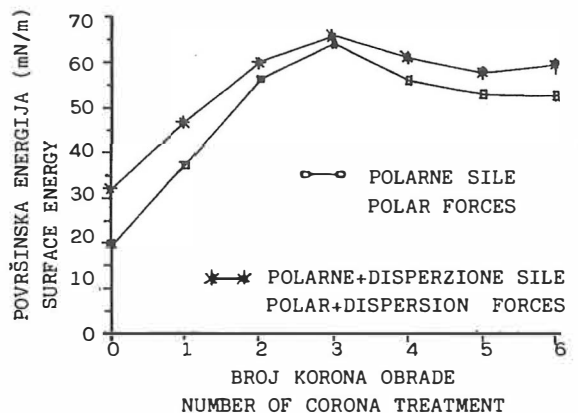
Utjecaj vremena tretiranja polietilena pozitivnim ionima u atmosferi dušika i zraka na promjenu površinske energije prikazan je na slici 7.



Slika 7. Vrijeme tretiranja polietilena i slobodna površinska energija
Fig. 7. Treating time of polyethylen and freesurface energy

U radu (9) istraženo je povećanje slobodne površinske energije polipropilentilena obrađivanog korona-efektom. Analizirano je povećanje polarnih i disperzijskih sila u ukupnoj površinskoj energiji.

Promjene u molekularnom sastavu površine analizirane su elektronskim spektrometrom. Povećanje površinske energije u odnosu prema broju korona-poskupaka predočen je na slici 8.



Slika 8. Broj tretiranja površine uzorka polipropilentilena korona-efektom i promjene površinske energije

Fig. 8. Effect of treatment polypropylethylen with corona

MODIFIKACIJA POVRŠINE DRVA KEMIJSKIM AKTIVIRANJEM

Za aktiviranje površine drva primjenjuju se različite metode, a mogu se svrstati u pet skupina:

a) oksidacija površine drva nitratnom kiselinom, peroksiocetnom kiselinom, vodikovim peroksidom, hipokloratima i perkloratima,

b) generiranjem slobodnih radikala putem redoks-reakcija (npr. ion željeza i vodikov peroksid),

c) kondenzacija lignina i/ili degradiranih sastojaka ugljikohidrata kataliziranjem kiselinama,

d) dodavanje sredstava za umrežavanje, poput diamina, glikola, anhidrida, maleinske kiseline i formaldehida,

e) dodavanje sredstava za zapunjavanje zazora u sljubnici na bazi lignosulfonatga i furfural-alkohola.

MODIFIKACIJA POVRŠINE DRVA MEHANIČKIM METODAMA

Mehaničkom obradom površine drva može se postići različita hrapavost površine. Utjecaj hrapavosti na kvašenje prvi je odredio Wenzel 1936. godine, a citiraju ga mnogi autori.

Za idealno glatke površine faktor hrapavosti iznosi $r=1$, za hrapave površine $r>1$. Uvrštavanjem faktora hrapavosti u Youngovu jednadžbu (2) može se izračunati cosinus kuta kvašenja na hrapavim površinama, što je dano jednadžbom (19):

$$\cos \theta' = r \cdot \cos \theta = r \frac{\gamma_{S,G} - \gamma_{S,L}}{\gamma_{L,G}} \quad (19)$$

Pri tom je:

θ' - kut kvašenja na hrapavoj površini

θ - kut kvašenja na glatnoj površini

Iz jednadžbe (19) vidljivo je da hrapavost povećava kvašenje, a time pridonosi razlijevanju, penetraciji i adheziji. Iz jednadžbe (19) izvedena je jednadžba (20):

$$r = \frac{\cos \theta'}{\cos \theta} \quad (20)$$

LITERATURA

- [1] Bogner, A., 1991. Modifikation der Holzoberfläche zur Verbesserung der Verleimung Holz als Roh- und Werkstoff 49 (7-8) 271-275.
- [2] Bradley, R., 1984. Radiation Technology Handbook Marcel Dekker, INC.N.Y.
- [3] Collett, B. M. 1972. A Review of Surface and Interfacial Adhesion in Wood Science and Related Fields Wood Science and Technology 6 (1) 1-42 The Radiation Chemistry of Macromolecules
- [4] Dole, M., 1972., The Radioation Chemistry of Macromolecules Vol. 1&2, Academic Press, N.Y.
- [5] Kalnins, N.A., Katzenberger, C., Schmiedint, S. A., Brooks, J. K., 1988. Contact Angle Measurement on Wood Using Videotape Technique Journal of Colloid and Interface Science, 125 (1), 344- 346.
- [6] Liptakova, E., 1974.1 Štúdium kinetiky zmačania dreva Zbornik vedeckych prac, VSLD, Zvolen
- [7] Nagieb, Z.A., El-Nedaway, S.A., 1988. Study on the Effect of Gamma-Radiation on Different Egyptian Lignicelluloses Holzforschung und Holzverwertung, 40 (6), 147-149.
- [8] Nguyen, T.G., Johns, E., 1978. Polar and Dispersion Force Contributions to the Total Surface Free Energy of Wood Wood Science and Tehnology, 12, 63-74.
- [9] Ostgerhold, M., Armbrulster, K., 1991. Oberflächenspannungs- und ESCA-Messungen an vorbehandelten Kunststoff-proben Farbe + Lack, 97(9), 780-783.
- [10] Patton, C., 1970. A Simplified Review of Adhesion Theory Based on Surface Energies Tappi, 53 (3), 421-429.
- [11] Rabel, M., 1971. Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren Farbe und Lack, 77 (10), 997-1006.
- [12] Schulze, R.D., Possart, W., Kamusewitz, H., Bischof, C., 1989. Young's equilibrium contact angle on rough solid surfaces
- [13] Uehara, T., Iqbal, S., 1987. Gluing of Wood by Corona-Treatment Journal of the Japan Wood Research Society, 33(10), 777- 784.
- [14] Uehara, T., Ueno, M., Iqbal, S., Sakata, I., 1990. Effects of Corona Treatment on Lignin, Journal of the Japan Wood Research Society, 36 (5), 368-373.
- [15] Uehara, T., Sakata, I., 1990. Effect of Corona Discharge Treatment on Hydroxythylcellulose, Journal of the Japan Wood Research Society, 36, (6), 448-453.
- [16] Voyutusky, S., 1975. Colloid Chemistry Moscow, MIR Publishers
- [17] Zisman, W.A., 1964. Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution Advances in Chemistry Series 43. Am.Chem.Soc.Washington, D.C.pp. 1-51.