

ZMÁČANIE BUKOVÉHO DREVA O RÔZNEJ VLHKOSTI KVAPALINAMI RÔZNEJ POLARITY

Prof. Ing. Jozef Kúdela, CSc.
Ing. František Wesslerle, PhD.

Katedra náuky o dreve,
Drevárska Fakulta Technickej univerzity vo
Zvolene
T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen
Slovenská republika
kudela@tuzvo.sk

Abstract

Beech wood wetting with standard liquids significantly depends on their chemical composition. Our results suggest that suitable liquids for determining the values of disperse component γ_{SV}^d of wood surface free energy are apolar liquids (in our case α -bromonaphthalene or diiodomethane); and for polar component γ_{SV}^p apolar-polar liquids with the polar component bigger than the polar component of wood (in our case water). The wood surface free energy γ_{SV} representing the sum of the disperse and polar component γ_{SV}^d and γ_{SV}^p obtained in this way is higher than the wood surface free energy determined with one liquid only.

Wood moisture content has been confirmed as an important factor influencing the parameters of wetting process as well as the values of surface free energy and its components. With increasing wood moisture content, the period for reaching the equilibrium t_u was prolonged, contact angles increased in all experimental variants and surface free energy decreased over the whole moisture range.

Keywords: beech wood, moisture content, wetting, apolar liquids, apolar-polar liquids, contact angle, surface free energy

ÚVOD

Vlastnosti povrchu dreva významne ovplyvňujú najmä zmáčanie dreva kvapalinami a adhéziu kvapalných a tuhých látok k drevu. Poznanie týchto vplyvov je dôležité pri lepení, povrchovej úprave a modifikácii dreva. Tieto vlastnosti nadobúdajú veľký význam z pohľadu vylepšenia adhézie náterových látok a lepidiel k drevu a tým aj zlepšenia stability tuhých filmov a lepeného spoja.

Aby sme získali čo najkomplexnejšie poznanie o povrchu dreva, potrebné je poznať celý rad jeho vlastností (morfológiu, chemické zloženie, zmáčanie povrchov a termodynamické charakteristiky, optické vlastnosti, hydrofilnosť, resp. hydrofóbnosť), vplyv celého radu faktorov na tieto vlastnosti (druh dreva, spôsob opracovania povrchu dreva, vlhkosť, teplota, atď.) ako aj ich interakcie.

Cieľom tejto práce bolo analyzovať proces zmáčania bukoveho dreva o jeho rôznej počiatocnej rovnovážnej vlhkosti kvapalinami rôznej polarite používanými v súčasnosti na stanovenie voľnej povrchovej energie dreva a jej zložiek, prehodnotiť v súčasnosti používané spôsoby výpočtu voľnej povrchovej energie a vybrať, resp. navrhnúť taký postup, ktorý zabezpečí objektívne výsledky.

TEORETICKÝ ROZBOR

Schopnosť kvapalín zmáčať povrch tuhej látky sa posudzuje podľa veľkosti kontaktného uhla. Hodnoty kontaktného uhla namerané na fázovom rozhraní s kvapalným štandardom sú východiskom pre stanovenie termodynamických charakteristík povrchu dreva – voľnej povrchovej energie a jej zložiek. Používané metódy pre výpočet termodynamických charakteristík sa od seba odlišujú charakterom použitého matematického aparátu ako aj počtom kvapalín nevyhnutných pre vykonanie experimentálnych prác [1–5]. Vo funkcii kvapalného štandardu sa používajú kvapaliny, ktoré obmedzene zmáčajú povrch dreva, a to kvapaliny nepolárne a kvapaliny nepolárno-polárne, vyznačujúce sa aditívnou povahou voľnej povrchovej energie. Rozdiely v chemickom zložení kvapalín ovplyvňujú vznik a charakter fázového rozhrania s drevom a prejavujú sa na rozdielnych hodnotách voľnej povrchovej energie a jej zložiek.

Základným problémom pri štúdiu procesov zmáčania dreva kvapalinami je experimentálne stanovenie kontaktného uhla odpovedajúceho podmienkam rovnováhy v zmysle Youngovej rovnice. Platnosť rovnice je obmedzená na ideálne hladký, homogénny a nedeformovateľný povrch, ktorý je v rovnováhe s ostatnými fázami [6, 7]. Pórovito-kapilárna štruktúra dreva je príčinou penetrácie kvapalín do podkladu, čo mení charakter fázového rozhrania. Výsledkom penetrácie je permanentná zmena kontaktného uhla s časom a vo väčšine prípadov kompletne vsiaknutie kvapaliny do vnútra substrátu. Uvedená skutočnosť prakticky znemožňuje stanovenie rovnovážneho kontaktného uhla. V literatúre sa tento problém zvyčajne rieši odpočítavaním kontaktného uhla na začiatku procesu zmáčania alebo v určitom vopred stanovenom časovom intervale [8–12]. Celý problém je ešte komplikovaný anizotropiou dreva a nastoľuje otázku, ktorý smer brať pri zmáčaní dreva za východiskový.

Práce publikované počas posledných 15 rokov sú venované predovšetkým stanoveniu voľnej povrchovej energie dreva γ_{SV} a jej zložiek – disperzného a polárneho podielu γ_{SV}^d a γ_{SV}^p a Lifshitz van der Waalsovho podielu γ_{SV}^{LW} a Lewisovho acidobázického podielu γ_{SV}^{AB} .

Používané metódy vychádzajú taktiež z experimentálne stanovených hodnôt kontaktného uhla na fázovom rozhraní dreva s kvapalnými štandardami. Väčšinou sa predpokladá súčasné použitie troch a viacerých kvapalín s odlišnou voľnou povrchovou energiou. Kontaktný uhol sa odpočítava na začiatku procesu zmáčania. Zvolený časový interval je u simultánne použitých kvapalín vždy rovnaký a nezohľadňujú sa rozdiely v ich chemických a fyzikálnych vlastnostiach. Vo funkcii kvapalného štandardu sa väčšinou používajú α -bromnaftalén, metylénjodid, formamid, etylénglykol, glycerín a voda [1–5, 13–15]. Jedná sa o kvapaliny nepolárne, resp. nepolárno-polárne. Tieto kvapaliny obmedzene zmáčajú povrch dreva.

Na našom pracovisku [16] bola navrhnutá metóda pre stanovenie kontaktného uhla zodpovedajúceho ideálne hladkému povrchu dreva. V citovanej práci sa stanovuje kontaktný uhol θ_i v okamihu, keď kvapalina začína z povrchu dreva ustupovať. V tomto okamihu dochádza na fázovom rozhraní dreva s kvapalinami ku kvalitatívnej zmene charakterizovanej prechodom postupového kontaktného uhla na kontaktný uhol ústupový. Kontaktný uhol zodpovedajúci ideálne hladkému povrchu θ_w sa počíta na základe experimentálne stanovených hodnôt θ_0 a θ_i . Je všeobecne nižší ako kontaktný uhol na začiatku procesu zmáčania θ_0 a vedie k vyšším hodnotám voľnej povrchovej energie a jej polárneho podielu. Tento uhol autori považujú za vhodnejší pre výpočet voľnej povrchovej energie dreva ako aj termodynamických charakteristík popisujúcich interakcie na fázovom rozhraní dreva s kvapalinami a tuhými látkami [16–19].

Ukázalo sa, že hodnoty θ_0 a θ_i sú výsledkom interakcií na fázovom rozhraní dreva s kvapalinou, morfológických a chemických vlastností povrchu dreva. Hodnoty θ_w sú výlučne závislosťou chemického zloženia dvoch susedných fáz. Preto aj hodnoty voľnej povrchovej energie dreva počítané z θ_0 a θ_w sa tiež budú významne líšiť tak po kvantitatívnej ako aj kvalitatívnej stránke. Variabilita kontaktného uhla θ_w by mala byť spôsobená len variabilitou v chemickom zložení náhodne prerezaných bunkových elementov jednotlivých druhov dreva a na základe našich skúseností a výskumov hodnotami θ_w by sa mohlo uvažovať ako s východiskovými pri štúdiu dejov na fázovom rozhraní drevo – kvapalina.

Pri sumarizácii výsledkov sa ukázalo, že hodnoty kontaktného uhla a voľnej povrchovej energie namerané rôznymi autormi na tom istom materiáli sa významne líšia. Prítom voľná povrchová energia by mala byť rovnaká. Zdroje variability sú v tom, že charakteristika materiálu ako celku aj jeho povrchu bola rôzna, boli použité rôzne kvapaliny a podmienky testovania boli tiež rozdielne.

Keďže drevo je hydrofilný materiál, je dôležité ako sa bude zmáčať povrch dreva, ktorého

vlhkosť je rozdielna a ako sa to odrazí na hodnotách voľnej povrchovej energie.

Poznanie vplyvu vlhkosti na proces zmáčania je dôležité z pohľadu povrchovej úpravy a lepenia dreva, pretože vlhkosť dreva môže významne skresliť výsledok interakcií povrchových síl a ovplyvniť fázové rozhranie dreva s náterovými látkami nielen v kvapalnom skupenstve, ale aj stabilitu systému drevo – tuhý náter.

Vplyv vlhkosti dreva na proces zmáčania jeho povrchu štandardnými kvapalinami a na hodnoty voľnej povrchovej energie sledoval SINH [20]. Autor sledoval zmenu kontaktného uhla na fázovom rozhraní bukového dreva s vodou, formamidom a etylénglykolom v rozsahu vlhkosti dreva 0–30 %. Kontaktný uhol θ_0 vo všetkých prípadoch s rastúcou vlhkosťou v rozsahu viazanej vody úmerne rástol. Hoci hodnoty voľnej povrchovej energie mali s rastúcou vlhkosťou klesajúci trend, experimentálne výsledky neboli také jednoznačné.

V našej predchádzajúcej práci [21] bol vyhodnotený vplyv vlhkosti bukového dreva v rozsahu viazanej vody na proces zmáčania jeho povrchu vodou. Experimentálne výsledky ukázali, že s rastúcou vlhkosťou bukového dreva v rozsahu viazanej vody sa významne zhoršuje zmáčanie povrchu dreva, čo sa odrazilo tiež na vyšších hodnotách kontaktných uhlov.

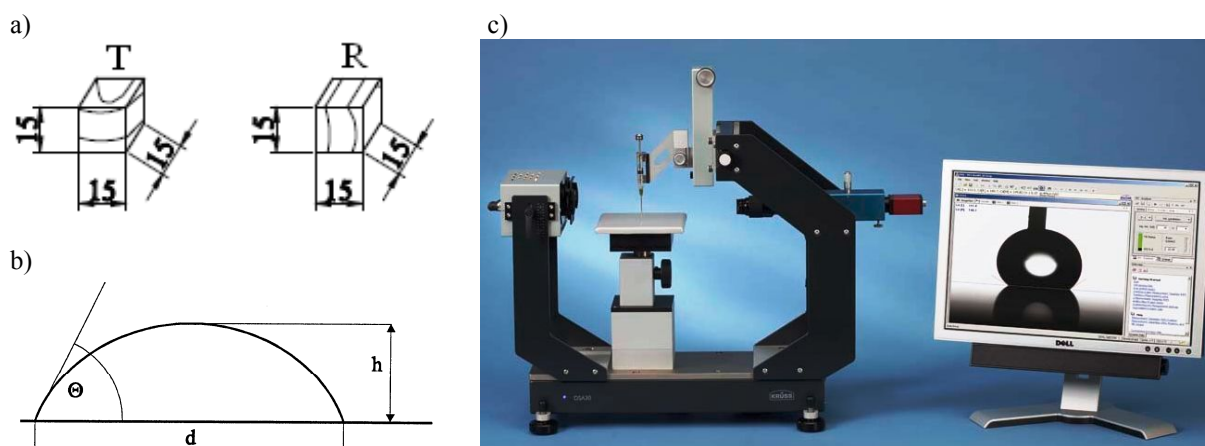
Voľná povrchová energia v celom vlhkosťovom rozsahu s rastúcou vlhkosťou klesala v dôsledku výrazného poklesu jej polárnej zložky.

MATERIÁL A METODIKA

Experimentálne práce boli realizované na bukovom dreve. Skúšobné telesá mali rozmery $15 \times 15 \times 15$ mm. Zmáčanie sa sledovalo na radiálnych a tangenciálnych plochách, ktoré boli upravené mikrotomom (obr.1a). Štruktúra takto opracovaných povrchov dreva je určovaná len jeho anatomickou stavbou [22].

Po samotnej predúprave povrchu, boli telesá umiestnené do klimatizačnej komory, kde sa klimatizovali na rôzne vlhkosti v rozsahu viazanej vody (0–30 %). Vlhkosť skúšobných telies sme zisťovali gravimetrickou metódou pred samotným procesom zmáčania.

Na základe výsledkov v práci [23] sme kontaktný uhol počítali z parametrov kvapky (priemer a výška kvapky) kvapnutej na povrch dreva (sessile drop) – obr. 1b. Na analýzu procesu zmáčania dreva danými kvapalinami sme použili Analyzátor DSA30 Standard (obr. 1c) s príslušným programovým balíkom. Zmáčanie dreva sa uskutočnilo piatimi kvapalinami (tab. 1).



Obr. 3 a) skúšobné telesá, b) parametre kvapky, c) zariadenie na analýzu zmáčania pevných povrchov.

Tab. 1 Parametre zvolených kvapalných štandardov.

Testovacia kvapalina	γ [mJ·m ⁻²]	γ^d [mJ·m ⁻²]	γ^p [mJ·m ⁻²]	γ^+ [mJ·m ⁻²]	γ^- [mJ·m ⁻²]	η [Pa·s]
voda	72,80	21,80	51,00	25,50	25,50	0,010
etylenglykol	48,00	29,00	19,00	1,92	47,00	0,210
formamid	58,00	39,00	19,00	2,28	39,60	0,038
α -brómnaftalén	44,00	44,00	0,00	0,00	0,00	0,050
dijódmétán	50,80	50,80	0,00	0,00	0,00	0,028

Pri stanovení rovnovážneho stavu v procese zmáčania sme vychádzali z práce [16]. Za rovnovážny stav sme považovali okamih, keď sa kvapka prestala rozprestierať po povrchu a začala z povrchu ustupovať. Tento okamih sa dá sledovať cez parameter kvapky – d . Stanovený kontaktný uhol v tomto čase sme považovali za rovnovážny a bol východiskovým uhlom pre ďalšie výpočty.

Kvapalina sa na povrch telesa dávkovala pomocou dávkovacej jednotky (injekčnej striekačky) v množstve 0,0018 ml. Meniaci sa profil tvaru kvapky sa sledoval v smere vlákien na tangenciálnej a radiálnej ploche od okamihu kvapnutia až po jej úplné vsiaknutie. Obraz kvapky bol snímaný cez kameru a zobrazoval sa na monitore.

Hodnoty kontaktných uhlov θ_w stanovených zo zmáčania dreva jednou kvapalinou sme použili na výpočet voľnej povrchovej energie modifikovanú rovnicou NEUMANNA *et al.* [24]. Disperznú a polárnu zložku γ_s^d a γ_s^p sme počítali podľa KLOUBKA [25].

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Počas zmáčania povrchu bukového dreva nepolárnymi a nepolárno-polárnymi kvapalinami dochádzalo vo všetkých prípadoch k permanentnej zmene kontaktného uhla s časom. Pri sledovaní zmeny priemeru kvapky pri všetkých použitých kvapalinách sa potvrdilo, že priemer kvapky sa do určitého času zväčšoval a potom začal pozvoľne klesať. To znamená, že vo všetkých prípadoch nastal prechod z postupového na ústupový uhol. Tento okamih sme vyššie definovali ako „rovnovážny stav“.

Rozdiely, ktoré boli pri dosiahnutí tohto rovnovážneho stavu, boli jednak v čase t_u , za ktorý sa tento stav dosiahol a tiež boli rozdiely v hodnotách kontaktných uhlov θ_0 , θ_u , θ_w .

Hodnoty rovnovážneho času (t_u) sa v rámci súborov testovaných kvapalín pohybovali v rozdielnych intervaloch (tab. 2). Je zrejme, že čas t_u súvisí s polaritou kvapalín.

U nepolárnych kvapalín sa čas t_u rýchlejšie dosahoval v prípade α -brómnaftalénu. Pri nízkych vlhkostiach bukového dreva sa čas t_u blížil k nule. S rastúcou vlhkosťou dreva sa čas dosiahnutia rovnováhy významne predlžoval. Podobný trend bol pozorovaný aj v prípade dijódmétánu, ale časy dosiahnutia rovnováhy boli dlhšie.

U kvapalín nepolárno-polárnej povahy (voda, etylenglykol, formamid) čas t_u rástol s polárnym podielom voľnej povrchovej energie kvapalín. Na druhej strane výsledky zistené pre etylenglykol dokazujú i vplyv viskozity, ktorá je u tejto kvapaliny výrazne vyššia ako u ostatných kvapalín. Toto odlišné správanie sa kvapalín pripisujeme vplyvu ich rozdielnej povrchovej energie a viskozite.

Stanovením rovnovážneho kontaktného uhla θ_u podľa vyššie uvedeného postupu sa však vplyv viskozity u kvapalín eliminoval. Aj pri zmáčaní povrchu dreva nepolárno-polárnymi kvapalinami sa čas t_u s rastúcou rovnovážnou vlhkosťou dreva predlžoval.

Table 2 Základné štatistické charakteristiky rovnovážneho času, kontaktných uhlov, voľnej povrchovej energie a jej zložiek pre päť testovaných kvapalín a pre dané rovnovážne vlhkosti dreva (n = 40)

Vlhkosť dreva	Čas t_u		Kontaktný uhol						Voľná povrchová energia					
	\bar{t}_u	s	$\bar{\theta}_0$	s	$\bar{\theta}_u$	s	$\bar{\theta}_w$	s	$\bar{\gamma}_s$	s	$\bar{\gamma}_s^d$	s	$\bar{\gamma}_s^p$	s
	[s]		[°]						[mJm ⁻²]					
voda														
3,9	37,7	25,6	60,9	7,6	18,0	7,3	20,5	8,4	67,1	3,2	27,8	4,1	39,3	7,0
9,7	53,5	24,5	64,5	12,5	21,1	5,6	24,7	7,2	67,9	2,6	31,4	2,3	36,5	4,8
12,9	65,7	25,3	70,0	9,2	20,1	9,1	23,9	10,1	68,0	5,1	30,8	2,0	37,2	6,3
19,4	66,7	27,4	72,0	9,1	21,8	7,1	26,5	9,0	67,1	3,9	31,8	2,2	35,4	5,6
24,0	67,0	26,7	74,7	14,7	36,5	8,7	43,7	11,9	58,8	6,5	34,6	1,4	24,2	7,5
26,1	103,3	46,0	82,7	14,6	36,8	9,6	46,1	12,2	57,4	6,9	34,7	1,4	22,7	7,5
etylénglykol														
3,9	3,0	5,0	23,8	7,6	12,9	4,9	13,1	5,1	46,6	1,0	29,0	0,02	17,6	1,0
9,7	3,3	5,1	28,3	5,5	15,2	6,2	15,5	6,2	46,1	1,3	29,0	0,05	17,0	1,3
12,9	9,9	14,6	34,0	11,0	11,9	8,8	12,4	9,0	46,4	2,0	29,0	0,18	17,4	1,9
19,4	18,1	24,2	40,6	6,3	18,1	7,1	19,0	7,4	45,2	1,9	29,0	0,17	16,2	1,8
24,0	37,0	18,8	44,6	6,4	21,0	6,5	22,3	6,8	44,4	2,1	28,9	0,27	15,4	1,9
26,1	39,4	64,8	50,2	8,2	27,0	6,5	29,0	6,8	42,3	2,3	28,7	0,38	13,5	2,0
formamid														
3,9	1,9	2,4	27,1	11,1	14,8	8,1	15,1	8,2	55,6	2,5	39,2	0,29	16,4	2,4
9,7	3,2	5,2	30,9	8,6	13,0	5,9	13,4	6,0	56,2	1,6	39,3	0,12	17,0	1,7
12,9	3,5	4,9	31,6	9,4	15,4	6,9	15,8	7,0	55,6	1,9	39,3	0,14	16,3	2,0
19,4	6,8	8,0	41,6	10,3	17,6	5,8	18,6	5,9	54,9	1,7	39,4	0,12	15,5	1,7
24,0	8,4	15,2	43,2	9,8	16,5	7,1	17,6	7,4	55,1	2,1	39,3	0,15	15,7	2,1
26,1	17,1	38,6	53,7	12,6	19,9	8,4	22,1	9,1	53,6	2,8	39,3	0,21	14,3	2,7
α -brómnaftalén														
3,9	0,4	0,7	12,8	4,7	11,1	4,6	11,1	4,6	43,1	0,6	43,0	0,6	0,0	0,01
9,7	0,4	0,5	13,0	4,1	11,3	4,6	11,3	4,6	43,0	0,7	43,0	0,7	0,0	0,01
12,9	0,8	1,0	15,6	4,8	13,4	5,6	13,5	5,6	42,6	1,0	42,6	1,0	0,0	0,03
19,4	6,3	6,9	42,3	9,9	16,3	5,6	7,3	5,7	41,9	1,3	41,8	1,4	0,0	0,05
24,0	6,4	7,9	43,2	9,7	17,0	6,7	18,1	7,1	41,6	1,6	41,6	1,6	0,1	0,07
26,1	7,9	14,4	54,4	11,3	22,3	12,1	24,1	11,4	39,5	4,2	39,3	3,8	0,2	0,30
dijódmétán														
3,9	6,4	8,1	32,9	5,6	30,5	7,2	30,6	7,2	44,1	2,4	43,7	2,6	0,4	0,24
9,7	8,6	9,1	34,8	4,0	33,4	4,1	33,5	4,0	43,1	1,6	42,6	1,7	0,5	0,17
12,9	8,8	12,3	38,5	4,3	37,9	4,4	38,0	4,4	41,3	1,9	40,5	2,1	0,8	0,25
19,4	9,0	10,1	38,5	6,5	37,9	6,8	37,9	6,7	41,3	3,0	40,5	3,4	0,8	0,41
24,0	14,0	13,5	43,3	5,2	41,8	4,7	42,0	4,8	39,5	2,2	38,5	2,5	1,0	0,30
26,1	14,5	13,8	50,4	5,4	36,5	5,9	36,7	5,9	41,8	2,5	41,1	2,7	0,7	0,30

Variabilita hodnôt t_u v rámci jednej kvapaliny bola zapríčinená kompozičnou nejednotnosťou povrchu dreva a náhodným umiestnením kvapky na povrchu telesa. Platí to tak pre radiálne ako aj tangenciálne plochy. Vďaka tejto vysokej variabilite nebol významný rozdiel medzi hodnotami t_u meranými na radiálnych a tangenciálnych plochách. Preto vzhľadom na obmedzený rozsah uvádzame v tab. 2 výsledky len pre radiálne plochy.

Odlíšne správanie sa kvapalín na fázovom rozhraní s drevom sa odrazilo aj na hodnotách kontaktných uhlov θ_0 , θ_u a θ_w (tab. 2). Najvyššie kontaktné uhly v okamihu kvapnutia kvapky na drevo θ_0 boli namerané v prípade redestilovanej vody a najnižšie v prípade α -brómnaftalénu. Medzi ostatnými kvapalinami neboli veľké rozdiely.

Kontaktné uhly θ_0 s rastúcou vlhkosťou vo všetkých prípadoch úmerne rástli (tab. 2).

V okamihu kvapnutia kvapky na povrch dreva sa pod kvapkou nachádzajú dve odlišné zložky (drewná substancia a vzduch) s rozdielnou povrchovou energiou. V takomto prípade boli hodnoty θ_0 výsledkom interakcií na fázovom rozhraní dreva s kvapalinou, morfológických a chemických vlastností povrchu dreva. To dáva tiež vysvetlenie rozdielných uhlov θ_0 bukového dreva s rôznou vlhkosťou. Rozprestieranie kvapky s rastúcou vlhkosťou bolo spomalené aj z toho dôvodu, že s rastúcou vlhkosťou klesal počet voľných OH skupín a tým klesala aj hydrofílnosť dreva [21].

Znížená hydrofílnosť dreva o vyššej vlhkosti sa prejavila aj na vyšších hodnotách rovnovážneho kontaktného uhla θ_w , ktorý podobne ako uhol θ_0 , bol ovplyvnený tými istými faktormi. Rovnovážny kontaktný uhol bol však v celom sledovanom vlhkosťovom rozsahu výrazne nižší ako kontaktný uhol θ_0 .

Kvalitatívne podobný priebeh zmeny kontaktného uhla s vlhkosťou v rozsahu viazanej vody možno pozorovať aj v prípade uhla θ_w (tab. 2). Hodnoty kontaktného uhla θ_w sú podľa [26] výlučne závislosťou chemického zloženia dvoch susedných fáz. Variabilita hodnôt kontaktného uhla θ_w by mala byť spôsobená len variabilitou v chemickom zložení náhodne prerezaných bunkových elementov. Nárast kontaktných uhlov θ_w s rastúcou vlhkosťou teda signalizuje chemické zmeny na povrchu dreva v dôsledku zmeny vlhkosti. Rozdiely medzi hodnotami θ_0 a θ_w tak dokazujú odlišný charakter fázového rozhrania dreva s nepolárnymi a nepolárno-polárnymi kvapalinami.

Ďalej bola stanovená voľná povrchová energia a jej zložky. Voľná povrchová energia stanovená z rôznych kvapalín sa líšila po kvantitatívnej aj kvalitatívnej stránke. Výsledky v tab. 2 ukazujú na skutočnosť, že stanovené hodnoty voľnej povrchovej energie dreva nie sú len výsledkom povrchových vlastností dreva, ale závisia aj od chemického zloženia použitého kvapalného štandardu. Rozdiely sú relatívne vysoké, čo je v rozpore s poňatím voľnej povrchovej energie ako materiálovej konštanty látok.

Voľná povrchová energia bukového dreva stanovená zo zmáčania redestilovanou vodou bola v porovnaní s inými kvapalnými štandardami najvyššia a s rastúcou vlhkosťou v celom vlhkosťnom rozsahu klesala. Keďže disperzný podiel voľnej povrchovej energie bukového dreva s rastúcou vlhkosťou rástol, pokles voľnej povrchovej energie bol spôsobený výrazným poklesom jej polárnej zložky.

Ukázalo sa, že so zmenou vlhkosti dreva sa mení aj zastúpenie disperznej a polárnej zložky. V rozsahu vlhkostí 0–19 % bol disperzný podiel významne nižší než polárny. Hoci rozdiely medzi disperznou a polárnou zložkou s rastúcou vlhkosťou sa znižovali, povrch dreva sa javil prevažne ako polárny. Pri vlhkosťi bukového dreva nad 20 % dominovala už disperzná zložka a povrch dreva bol pri týchto vlhkosťiach nepolárny. Podobné zmeny povrchovej energie bukového dreva so zmenou vlhkosti uvádzajú tiež [21]. Títo autori však uvádzajú výraznejší pokles voľnej povrchovej energie bukového dreva od vlhkosti 12–14 %.

Hodnoty voľnej povrchovej energie bukového dreva stanovené pomocou etylénglykolu a formamidu vykazovali kvalitatívne podobnú zmenu so zmenou vlhkosti, ale voľná povrchová energia bukového dreva v tomto prípade bola významne nižšia. V oboch prípadoch v celom vlhkosťnom rozsahu dominovala disperzná zložka, ktorá bola v celom vlhkosťnom rozsahu takmer konštantná. To znamená, že pokles voľnej energie s rastúcou vlhkosťou bol spôsobený len poklesom polárnej zložky.

Voľná povrchová energia stanovená použitím nepolárných kvapalín (α -bromnaftalén a dijódmetán) bola najnižšia a v podstate totožná s disperznou zložkou. Polárna zložka bola takmer nulová. Nepolárne kvapaliny s vyššou disperznou zložkou akú má drevo, umožňujú stanoviť len disperzný podiel voľnej povrchovej energie dreva.

K stanoveniu polárneho podielu voľnej povrchovej energie dreva je nevyhnutné použiť kvapaliny vyznačujúce sa aditívnou povahou voľnej povrchovej energie. Z rozdielov medzi hodnotami γ_{LV}^p (tab.1) a stanovenými hodnotami γ_{SV}^p (tab. 2) je možné usúdiť, že pre určenie polárneho podielu voľnej povrchovej energie dreva sú určujúce výsledky zistené pre vodu.

Z výsledkov tiež vyplýva, že ku kompletnému stanoveniu voľnej povrchovej energie dreva nie je vhodné použiť samostatne žiadnu z kvapalín použitých v práci. Disperzný a polárny podiel voľnej povrchovej energie dreva je možné stanoviť osobitne pomocou vhodného nepolárneho a nepolárno-polárneho kvapalného štandardu.

Keďže voľná povrchová energia látok predstavuje súčet jej disperzného a polárneho podielu, voľná povrchová energia hodnotených povrchov je potom vyššia ako stanovená len z jednej kvapaliny.

Takto stanovené hodnoty voľnej povrchovej energie dreva γ_{SV} a jej disperzného a polárneho podielu γ_{SV}^d a γ_{SV}^p sú vyššie ako hodnoty uvádzané v literatúre. Súvisí to jednak s voľbou vhodnej kvapaliny, ale aj s metodikou stanovenia rovnovážneho kontaktného uhla.

Výsledky práce dokazujú, že ak pre stanovenie disperznej zložky dreva použijeme disperzné kvapaliny s vyšším disperzným podielom ako predpokladaný disperzný podiel dreva a na stanovenie polárnej zložky dreva nepolárno-polárne kvapaliny s väčšou ako predpokladaný polárny podiel dreva, tak hodnoty voľnej povrchovej energie dreva γ_{SV} a jej disperznej a polárnej zložky γ_{SV}^d a γ_{SV}^p sú všeobecne vyššie, než ako sa doteraz predpokladalo. V súvislosti s tým bude zákonite vyššia i kohézia dreva a adhézia na fázovom rozhraní dreva s kvapalinami a tuhými látkami. Táto skutočnosť však zásadne neovplyvní vzťahy medzi drevom a týmito materiálmi, vrátane náterových látok a lepidiel, popísané v prácach [17–19, 22, 27 a ďalších].

ZÁVER

Naše výsledky potvrdili, že zmáčanie dreva štandardnými kvapalinami je podmienené chemickým zložením použitých kvapalín, vlastnosťami podkladu, interakciami nenasýtených silových polí na fázovom rozhraní dreva s kvapalinou ako aj sekundárnym pôsobením celého

radu činiteľov vyplývajúcich zo špecifických vlastností dreva ako aj použitých kvapalín.

V súčasnosti používané kvapalnú štandardy pre hodnotenie povrchových vlastností dreva sa na fázovom rozhraní s drevom správajú odlišne.

Interakcie povrchových síl pri zmáčaní dreva nepolárnymi kvapalinami sú výsledkom pôsobenia disperzných síl, t.j. síl nepolárnej povahy. K rovnováhe dochádza na začiatku procesu zmáčania.

Na fázovom rozhraní dreva s kvapalinami nepolárno-polárnej povahy pôsobia okrem disperzných síl aj sily polárne. I v tomto prípade síce dochádza k interakciám nepolárnych síl na začiatku procesu zmáčania, pôsobenie polárnych síl však prebieha postupne. K rovnováhe dochádza v čase t_u , v ktorom odpočítame rovnovážny kontaktný uhol θ_u . Kontaktný uhol θ_u a na jeho základe vypočítaný kontaktný uhol zodpovedajúci ideálne hladkému povrchu dreva θ_w sa zvyšujú úmerne zastúpeniu polárnej zložky voľnej povrchovej energie γ_{LV}^p .

Z výsledkov vyplynula nevyhnutnosť osobitne stanoviť ako disperzný tak aj polárny podiel voľnej povrchovej energie dreva. Pre stanovenie hodnôt γ_{SV}^d sa ukázali ako vhodné výsledky pre fázové rozhranie dreva s α -brómnaftalénom a dijodidmetánom, pre stanovenie γ_{SV}^p výsledky pre fázové rozhranie dreva s nepolárno-polárnymi kvapalinami s polárnou zložkou väčšou ako drevo. V našom prípade to bola voda. Voľná povrchová energia dreva γ_{SV} je potom súčtom takto stanoveného disperzného a polárneho podielu γ_{SV}^d a γ_{SV}^p .

Na základe experimentálnych výsledkov sa ďalej potvrdil významný vplyv vlhkosti dreva tak na parametre procesu zmáčania, ako aj na hodnoty voľnej povrchovej energie a jej zložiek. Ukázalo sa, že čas potrebný na dosiahnutie rovnováhy t_u sa s rastúcou vlhkosťou dreva predlžoval pri všetkých kvapalinách. Hodnoty t_u v rámci použitých kvapalín boli ovplyvnené najmä ich polárnym podielom a viskozitou.

Vplyv vlhkosti dreva sa významne prejavil aj na hodnotách kontaktných uhlov. Všetky kontaktné uhly θ_0 , θ_u , θ_w vo všetkých prípadoch rástli úmerne s rastúcou vlhkosťou v rozsahu viazanej vody. Rozdiely medzi hodnotami θ_0 a θ_w dokazujú odlišný charakter fázového rozhrania dreva o rôznej vlhkosti s nepolárnymi a nepolárno-polárnymi kvapalinami. Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že s rastúcou vlhkosťou dreva v rozsahu viazanej vody jeho hydrofilnosť klesá. Keďže hydrofilnosť dreva je daná jeho chemickým zložením, tak so zmenou vlhkosti dreva sa mení aj jeho chemické zloženie, čo potvrdzuje aj nárast hodnôt kontaktného uhla θ_w s rastúcou vlhkosťou.

Voľná povrchová energia v celom vlhkosťovom rozsahu s rastúcou vlhkosťou klesala. Výrazný

pokles voľnej povrchovej energie bol od vlhkosti 20 %. Úmerne s vlhkosťou klesal aj disperzný a polárny podiel voľnej povrchovej energie dreva. Výraznejšie zmeny boli pozorované v prípade polárneho podielu. So zmenou vlhkosti dreva sa menilo aj zastúpenie disperznej a polárnej zložky. S rastúcou vlhkosťou dreva prevažovala disperzná zložka.

Literatúra

- [1] Gardner, D. J.: Application of the Lifshitz – van der Waals acid – base approach to determine wood surface tension components. In. Wood Fiber Sci., Roč. 28, 4/1996, s. 422–428.
- [2] Gindl, M., Tschegg, S.: Significance of the acidity of wood to the surface free energy components of different wood species. Langmuir, Roč. 18, 2002, s. 3209–3212.
- [3] Wålinder, M. E. P. Wetting phenomena on wood – factors influencing measurements of wood wettability. Stockholm: KTH – Royal Institute of Technology, 2002, 61 p.
- [4] Blanchard, V., Blanchet, P., Riedl, B.: Surface energy modification by radiofrequency inductive and capacitive plasmas at low pressures on sugar maple: an exploratory study. In. Wood Fiber Sci., Roč. 41, 3/2009, s. 245–254.
- [5] Piao, C., Winandy, J. E., Shupe, T. F.: From hydrophilicity to hydrophobicity: a critical review: Part I. Wettability and surface behavior. In. Wood Fiber Sci., Roč. 42, 4/2010, s. 490–510.
- [6] Young, T.: Cohesion of fluids. In. Phil. Trans. Roy. Soc. London 95, 65/1805.
- [7] Adamson, A. W.: Physical chemistry of surfaces. 2. vyd., New York – London – Sydney: Interscience Publishers a division of John Wiley and Sons, 1967, 747 p.
- [8] Gray, V. R.: Wetting, adhesion and penetration of surface coatings on wood. In. J. Oil Colour Chemist's Assn., Roč. 44, 1961, s. 756–786.
- [9] Gray, V. R.: The wettability of wood. In. Forest Prod. J., Roč. 12, 1/1962, s. 452–461.
- [10] Herceg, A.: Wettability of wood. In. Forest Prod. J., Roč. 15, 11/1965, s. 499–505.
- [11] Nguyen, T., Johns, E. W.: Polar and dispersion force contributions to the total surface free energy of wood. In. Wood Sci. Technol., Roč. 2, 1/1978, s. 63–74.
- [12] Wehle, H. D.: Zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Holz und Oberflächenmaterialien I. In. Holztechnologie, Roč. 20, 3/1979, s. 153–158.
- [13] Zhang, H. J., Gardner, D. J., Wang, J. Z., Shi, Q.: Surface tension, adhesive wettability and bondability of artificially weathered CCA

- treated southern pine. In. *Forest Prod. J.*, Roč. 47, 10/1997, s. 69–72.
- [14] GINDL, M., GIERLINGER, N., GINDL, W., TSCHEGG, S.: Wechselwirkungen zwischen den Säure-Base-Komponenten der freien Oberflächenenergie und dem Extraktstoffgehalt. *Holzforschung und Holzverwertung*, Roč. 52, 4/2000, s. 90–91.
- [15] Gindl, M., Sinn, G., Gindl, W., Reiterer, A., Tschegg, S.: A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. In. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Roč.181, 2001, s. 279–287.
- [16] Liptáková, E., Kúdela, J.: Analysis of the wood – wetting process. In. *Holzforschung*, Roč. 48, 2/1994, s. 139–144.
- [17] Liptáková, E., Kúdela, J.: Study of the system wood – coating material II. Wood – solid coating material. In. *Holzforschung*, Roč. 56, 5/2002, s. 547–557.
- [18] Pecina, H., Paprzycki, O.: *Lack auf Holz*. 1. vyd., Hannover: Vincentz Verlag, 1995, 175 p.
- [19] Prosyk, S., Krystofiak, T., Winnik, A.: Studies on adhesion to the wood of two component PVAC adhesives hardened with aluminium chloride. In. *Folia Forestalia Polonica, Seria B*, zeszyt 28, 1997, s. 99–105.
- [20] Sinh, T. D.: *Povrchová úprava bukoveho dreva rôznej rovnovážnej vlhkosti*. Dizertačná práca. Zvolen: VŠLD, Drevárska fakulta, 1979, 124 s.
- [21] Kúdela, J., Wesslerle, F.: Vplyv vlhkosti dreva na proces zmáčania a na kvalitu povrchovej úpravy. In.: 44. Mezinárodní konference o nátěrových hmotách. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2013, s. 287–295.
- [22] Kúdela, J., Liptáková, E.: Adhesion of coating materials to wood. In. *J. Adhesion Sci. Technol.*, Roč. 20, 8/2006, s. 875–895.
- [23] Štrbová, M., Wesslerle, F., Kúdela, J.: Contact Angle Measurement on Wood by Drop Shape Analysis. In. *Science for Sustainability*. Győr – Sopron: University of West Hungary, 2013, s. 16–22.
- [24] Neumann, A. W., Good, R. J., Hope C. J., Sejpal, M.: An equation of state approach to determine surface tensions of low- energy solids from contact angles. In. *Colloid Interface Sci.*, Roč. 49, 2/1974, s. 291–303.
- [25] Kloubek, J.: Calculation of surface free energy components of ice according to its wettability by water, chlorbenzene and carbon disulfide. In. *J. Colloid Interface Sci.*, Roč. 46, 1974, s. 185–190.
- [26] Liptáková, E., Kúdela, J., Sarvaš, J.: Problems concerning equilibrium state on the phase boundary wood liquid material. In. *Wood Structure and Properties '98*. (Eds. Kurjatko, S., Kúdela, J.). Zvolen: Arbora Publishers, 1998, s. 109–114.
- [27] Liptáková, E., Kúdela, J., Sarvaš, J.: Study of the system wood – coating material I. Wood – liquid coating material. In. *Holzforschung*, Roč.54, 2/2000, s. 189–196.

Pod'akovanie:

Táto publikácia vznikla vďaka podpore Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR a Slovenskej akadémie vied (Grant No. 1/0893/13 „Povrchové vlastnosti a interakcie na fázovom rozhraní drevo – kvapalina“).