

BADANIA ZMIAN SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ
LIGNOMERU ZACHODZĄCYCH W PROCESIE FOTOLIZY*Eva Liptakova*Katedra Meblarstwa i WYROBÓW Z DREWNA
Wyższej Szkoły Leśno-Drzewnej w Zvoleniu, Czechosłowacja*Oswald Paprzycki*Katedra Klejenia i Uszlachetniania DREWNA
Akademii Rolniczej w Poznaniu

Lignomer i polistyren naświetlano w ksenoteście. Po 24 h naświetlania swobodna energia powierzchniowa obydwu materiałów ulegała ok. 20% zmniejszeniu, a dalsze naświetlanie powodowało powolny wzrost swobodnej energii powierzchniowej lignomeru i polistyrenu.

WSTĘP I CEL PRACY

Lignomer, otrzymywany w wyniku modyfikacji drewna polistyrenem, jest materiałem o małej nasiąkliwości i higroskopijności. Ławniczak i Walentynowicz [13] tłumaczą tę korzystną właściwość dużą hydrofobowością zawartego w drewnie polistyrenu oraz ograniczeniem hydrofilności substancji drzewnej. Jak wykazały badania Czechowskiego i Zakrzewskiego [3, 21] część polimeru syntetycznego zostaje trwale związana w postaci kopolimeru z substancją drzewną.

Polistyren należy do polimerów wyróżniających się stosunkowo dużą odpornością na działanie czynników klimatycznych [19, 20]. Przy długotrwałej ekspozycji pod wpływem promieniowania słonecznego następuje jednak żółknięcie związane z rozkładem fotochemicznym [7, 18]. Podobne zjawisko zmian zabarwienia pod wpływem promieniowania słonecznego obserwuje się w drewnie [2, 8]. Tak w przypadku polistyrenu

jak i drewna zmiany zabarwienia występują w zewnętrznej warstewce, sięgają na małą głębokość, mają zatem charakter zjawisk powierzchniowych. Miernikiem oceny zjawisk zachodzących na powierzchni materiału może być jego swobodna energia powierzchniowa [15]. Wiadomo na przykład, że im mniejsza jest swobodna energia powierzchniowa, tym powierzchnia jest trudniej zwilżalna. Biorąc pod uwagę, iż lignomer, ze względu na swoje korzystne właściwości jest użytkowany w warunkach oddziaływania czynników klimatycznych, wykonano pracę, której celem było określenie zmian swobodnej energii powierzchniowej lignomeru, zachodzących w procesie przyspieszonego starzenia wywołanego promieniowaniem o widmie zbliżonym do promieniowania słonecznego.

METODYKA PRACY

Do doświadczeń użyto lignomeru otrzymanego poprzez modyfikację polistyrenem drewna buka i olchy metodą olejowo-termiczno-chemiczną opracowaną przez Ł a w n i c z a k a [12]. Wybrane właściwości lignomeru podano w tabeli 1. Dla celów porównawczych przeprowadzono badania

Tabela 1

Właściwości lignomeru użytego do doświadczeń
Eigenschaften des untersuchten Lignomers

Rodzaj lignomeru Lignomerart	Zawartość polistyrenu Polystyrolgehalt %	Gęstość Dichte kg/m ³	Liczba przyrostów rocznych na 1 cm Jahresringzahl auf 1 cm
Bukowy Buchenlignomer	44	920	3,0
Olchowy Erlenlignomer	43	870	5,7

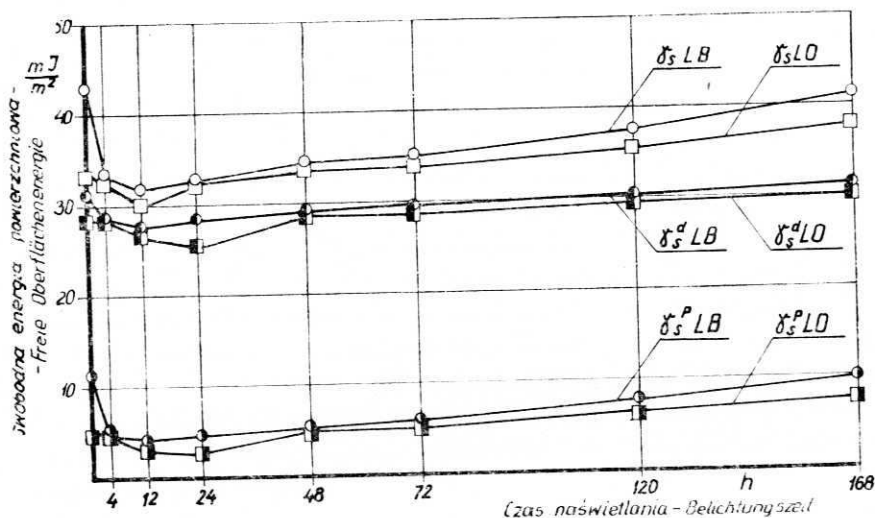
na polistyrenie użytym do modyfikacji drewna, spolimeryzowanym termiczno-chemicznie w suszarce. Próbkę do badań pozyskano z lignomeru po uprzednim zestruganiu warstewki przesyconej olejem. Powierzchnię próbek szlifowano wzdłuż włókien papierem ściernym nr 320. Średnia wysokość nierówności powierzchni, mierzona w poprzek włókien, wynosiła 13 μm . Wymiary próbek przygotowanych do naświetlania wynosiły 150×20×5 mm. Próbkę z polistyrenu przygotowano na szkło, pod postacią powłok o grubości około 300 μm . Proces starzenia przeprowadzono naświetlając próbki w ksenoteście typ Original Hanau Xenotest 150,

który zapewniał widmo promieniowania odpowiadające promieniowaniu słonecznemu. 24 h naświetlania w ksenoteście odpowiada 10 dniowemu naświetlaniu promieniami słonecznymi na otwartej przestrzeni. Natężenie oświetlenia wynosiło 180 klx. (Dla porównania natężenie oświetlenia słonecznego w lipcu, na powierzchni poziomej, wynosi 120 klx). W ksenoteście utrzymywana była stała temperatura 30°C, przy wilgotności względnej powietrza 40%. Po naświetlaniu próbek przez 4, 12, 24, 48, 72, 120, 168 h rozcinano je na wymiary 30×20×5 mm i przechowywano 24 h w klimatyzowanym pomieszczeniu o temperaturze powietrza 20°C i wilgotności względnej 65%. W tym samym pomieszczeniu mierzono kąty zwilżania powierzchni przyrządem firmy Lorentzen-Wettres, produkcji szwedzkiej. Zwilżanie powierzchni przez kroplę cieczy rejestrowano na taśmie magnetowidowej, co umożliwiało pomiar kątów zwilżania w tzw. czasie zerowym. Jako cieczy testującej użyto wody redestylowanej, o napięciu powierzchniowym $\gamma_L = 72,9$ mN/m, składowej dyspersyjnej $\gamma_L^d = 23,56$ mN/m i składowej polarnej $\gamma_L^p = 49,34$ mN/m [11]. Pomiary przeprowadzono na powierzchni stycznej, dla zwilżania wzdłuż włókien. Na lignomerach i polistyrenie zmierzono 20 kątów zwilżania dla każdego przyjętego czasu naświetlania. Zmierzone kąty zwilżania posłużyły do obliczeń swobodnej energii powierzchniowej według Neumanna i innych [15] oraz składowych dyspersyjnych i polarnych swobodnej energii powierzchniowej według Klobka [9].

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Wyniki pomiarów kątów zwilżania podano w tabeli 2. Współczynniki zmienności wynoszące 5-10% wskazują na dostateczną dokładność pomiarów. Średni kąt zwilżania nie naświetlanego lignomeru bukowego wynosił 67,08°, olchowego 83,30°, polistyrenu 89,11° i odpowiadał wielkościom kątów zwilżania lignomeru i polistyrenu podawanym w literaturze. Tak więc przy zwilżaniu polistyrenu wodą Lindberg [10] podaje kąt zwilżania 81°, Rabel [17] 75,7°, a dla lignomeru sosnowego, bukowego i olchowego średni kąt zwilżania wodą według Blaszkii, Droszcz, Paprzyckiego [1] wynosi 82,8°.

Swobodna energia powierzchniowa nie naświetlanego lignomeru bukowego i olchowego oraz polistyrenu wynosiła odpowiednio 43,18, 33,27 i 29,61 mJ/m² i zbliżona była do wielkości cytowanych w literaturze. Według Blaszkii, Droszcz, Paprzyckiego [1] swobodna energia powierzchniowa lignomeru sosnowego, bukowego i olchowego wynosi



Rys. 1. Zmiany swobodnej energii powierzchniowej (γ_s), składowej dyspersyjnej (γ_s^d) i polarnej (γ_s^p) lignomeru bukowego (LB) i olchowego (LO) naświetlanego w ksenoteście

Abb. 1. Änderungen der freien Oberflächenenergie (γ_s), seiner disperse- (γ_s^d) und polaren Anteil (γ_s^p) von im Xenotest belichteten Buchenlignomer (LB) und Erlenlignomer (LO)

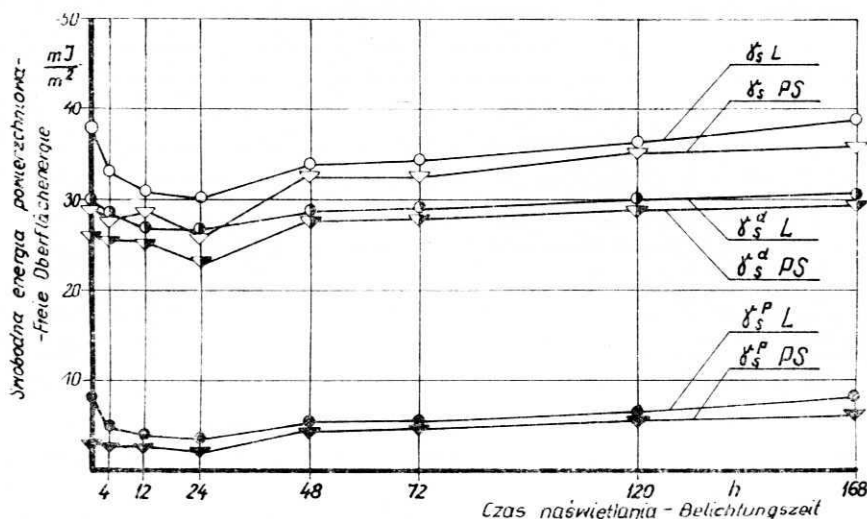
Tabela 2

Zmiany kątów zwilżania (θ) lignomeru i polistyrenu naświetlanego w ksenoteście
Änderungen des Benetzungswinkel (θ) von im Xenotest belichteten Lignomer und Polystyrol

Rodzaj materiału Material-art	Wielkości statystyczne Statistische Einheiten	Czas naświetlania - Belichtungszeit, h							
		—	4	12	24	48	72	120	168
Lignomer	θ	67,08	82,66	85,48	84,14	81,44	80,15	75,92	70,13
bukowy	$\pm \sigma$	5,95	5,75	7,36	5,31	5,11	4,72	7,70	5,08
Buchenlignomer	$v, \%$	8,87	6,95	8,61	6,32	6,27	5,89	10,14	7,24
Lignomer	θ	83,30	83,09	88,23	90,85	81,69	82,25	80,01	76,52
olchowy	$\pm \sigma$	4,47	5,92	6,81	6,20	4,60	6,07	4,92	6,83
Erlenlignomer	$v, \%$	5,37	7,12	7,72	6,82	5,64	7,38	6,15	8,93
Polistyren	θ	89,11	91,07	89,43	94,96	82,90	82,84	78,71	77,73
Polystyrol	$\pm \sigma$	5,59	1,34	4,62	5,07	6,25	4,79	9,03	4,28
	$v, \%$	6,27	1,47	5,17	5,34	7,54	5,77	11,48	5,51

37,1 mJ/m². Dla polistyrenu natomiast Dimter [5] i Lindberg [10] podają wartość 33 mJ/m², a Rabel [17] 38,0 mJ/m². Składowa dyspersyjna i polarna swobodnej energii powierzchniowej również odpowiada wielkościom literaturowym [1, 17].

Zmiany swobodnej energii powierzchniowej lignomerów i polistyrenu zachodzące podczas naświetlania w ksenoteście przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Dla obydwu lignomerów zaobserwowano w ciągu pierwszych



Rys. 2. Zmiany swobodnej energii powierzchniowej (γ_s), składowej dyspersyjnej (γ_s^d) i polarnej (γ_s^p) lignomeru (L) i polistyrenu (PS) naświetlanego w ksenoteście. Abb. 2. Änderungen der freien Oberflächenenergie (γ_s), seiner dispersen- (γ_s^d) und polaren Anteil (γ_s^p) von im Xenotest belichteten Lignomer (L) und Polystyrol (PS)

godzin naświetlania charakterystyczne zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej, średnio z $38,2 \text{ mJ/m}^2$ — dla lignomerów nie naświetlanych do $30,6 \text{ mJ/m}^2$ — dla lignomerów naświetlanych przez 24 h. Pewne zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej stwierdzono również w przypadku naświetlanego przez ten sam okres czasu polistyrenu. Zaobserwowana zmiana swobodnej energii powierzchniowej obydwu tworzyw może być spowodowana kilkoma przyczynami. W przypadku polistyrenu można ją tłumaczyć za Gordonem [7], Ranby'm i Rabekiem [18] tworzeniem się pod wpływem naświetlania wolnych rodników i sieciowaniem polistyrenu. Rozpatrując zmiany swobodnej energii powierzchniowej lignomeru w początkowym okresie naświetlania należy ponadto uwzględnić możliwość wydzielania się małych ilości wolnego styrenu oraz wpływ promieniowania na drewno. Jak podają Czechowski i Zakrzewski [3] lignomer może zawierać do 3% monomeru styrenu, którego stała dielektryczna wynosi 2,43 [16]. Towarzyszące naświetlaniu odparowywanie wolnego styrenu zmniejsza polarność lignomeru. Z kolei Desai i Shields [4] stwierdzają możliwość sieciowania celulozy pod wpływem krótkotrwałego promieniowania, co również powinno powodować zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej, jej składowych dyspersyjnych i polarnych.

Podczas dalszego naświetlania obserwowano powolny wzrost swobodnej energii powierzchniowej lignomerów i polistyrenu. Po 168 h starzenia swobodna energia powierzchniowa lignomeru bukowego i olchowego oraz polistyrenu wynosiła odpowiednio 41,41, 37,52 i 36,63 mJ/m². To zwiększenie swobodnej energii powierzchniowej badanych tworzyw tłumaczyć można typowymi procesami fotolizy w obecności powietrza. Ranby i Rabek [18] rozpatrując fotolizę polistyrenu wymieniają jako charakterystyczne zjawiska depolimeryzacji, sieciowania i degradacji związanych z procesami utleniania. Powstają grupy karbonylowe i karboksylowe. Podobnie w przypadku drewna następuje rozpad przede wszystkim ligniny, mniej odpornej na działanie promieniowania [6, 14], oraz w mniejszym stopniu rozpad celulozy [18]. Rozpad ligniny jest tym łatwiejszy, gdyż jak stwierdził Zakrzewski [21], w odróżnieniu od celulozy, nie tworzy ona połączeń chemicznych z polistyrenem podczas modyfikacji drewna.

WNIOSKI

1. Promieniowanie o widmie i natężeniu oświetlenia zbliżonym do promieniowania słonecznego powoduje w ciągu pierwszych 24 h około 20% zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej lignomeru. W wyniku dalszego naświetlania lignomeru następuje powolny wzrost swobodnej energii powierzchniowej lignomeru.
2. Przebieg zmian swobodnej energii powierzchniowej lignomeru zbliżony jest do zmian swobodnej energii powierzchniowej naświetlanego polistyrenu.

Praca wpłynęła do Redakcji
w kwietniu 1982 r.

LITERATURA

1. Blaszką D., Droszcz E., Paprzycki O.: Badania swobodnej energii powierzchniowej lignomeru. Roczniki AR w Poznaniu (w druku).
2. Browne F. L., Simonson H. C.: The Penetration of Light into Wood. Forest Prod. J., 1957, t. 7, z. 10. s. 308 - 314.
3. Czechowski Z., Zakrzewski R.: Wpływ rodzaju i stężenia inicjatorów na przebieg polimeryzacji styrenu wprowadzonego do drewna. Z. Problem. Post. Nauk Roln., 1980, z. 231, s. 81 - 87.
4. Desai R. L., Shields J. A.: wg Ranby B., Rabek J. F. (18).
5. Dimter L.: Klebstoffe für Plaste. Leipzig 1969.
6. Futo L. P.: Der photochemische Abbau des Holzes als Präparations- und Analysenmethode. Holz als Roh- und Werkstoff, 1974, t. 32, z. 8, s. 303 - 311.
7. Gordon G. J. (Г. Я. Гордон): Стабилизация синтетических полимеров. Москва 1963.

8. Hon D. N. S., Ifju G.: Measuring Penetration of Light into Wood by Detection of Photo-induced Free Radicals. *Wood Sci.* 1978, t. 11, z. 2, s. 118 - 127.
9. Kloubek J.: Calculation of Surface Free Energy Components of Ice According to its Wettability by Water, Chlorobenzene and Carbon Disulfide. *J. Coll. Interf. Sci.* 1974, t. 46, z. 2, s. 185 - 190.
10. Lindberg B.: Painting on Plastic Materials. *JOCCA* 1975, t. 11, s. 408 - 413.
11. Liptakova E.: Studium fazoveho rozhrania dreva s filmotvornymi materialmi. Zbornik ved. prac Drevarskej Fakulty VSYaD, Zvolen 1980, s. 55 - 67.
12. Ławniczak M.: Sposób polimeryzacji monomerów w drewnie. Opis patentowy wynalazku. P-148574.
13. Ławniczak M., Walentynowicz T.: Lignomer, właściwości i stosowanie. Wyd. AR w Poznaniu 1979.
14. Miniutti V. P.: Contraction in Softwood Surfaces During Ultraviolet Irradiation and Wetting. *J. Paint Techn.* 1973, t. 45, z. 577, s. 27 - 34.
15. Neumann A. W., Good R. J., Hope C. J., Seipal M.: An Equation-of-state Approach to Determine Surface Tension of Low-energy Solids from Contact Angles. *J. Coll. Interf. Sci.* 1974, t. 49, z. 2, s. 291 - 302.
16. Poradnik fizyko-chemiczny. Seria B, Warszawa 1974.
17. Rabel W.: Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. *Farbe und Lack* 1971, t. 77, z. 10, s. 997 - 1006.
18. Ranby B., Rabek F. J.: Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers. London, New York, Sydney, Toronto 1975.
19. Schildknecht C. E.: Polimery winylowe. Warszawa 1956.
20. Szliapintoch W. J. (В. Я. Шляпинсoх): Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. Москва 1979.
21. Zakrzewski R.: Zastosowanie spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni w badaniach drewna zmodyfikowanego polistyrenem. Materiały V Sesji Młodych Prac. Nauki i Techn. Drzewnictwa. Poznań 1981.

ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ЛИГНОМЕРА В ПРОЦЕССЕ ФОТОЛИЗЫ

Резюме

Буковый и ольховый лигномер, а также полистирол освещались в ксенотесте 168 часов. Спектр излучения в ксенотесте был похож на спектр солнечного излучения, а интенсивность освещения равнялась 180 клюксов. Обнаружено, что после первых 24 часов освещения свободная поверхностная энергия исследуемых материалов уменьшается на около 20%. Дальнейшее освещение вызывает медленный рост свободной поверхностной энергии лигномера и полистирола.

PHOTOLYTISCHE ÄNDERUNGEN DER FREIEN OBERFLÄCHENENERGIE VON MIT STYROL MODIFIZIERTEN HOLZ

Zusammenfassung

Mit Styrol modifiziertes Holz (Buchen- und Erlenlignomer) und Polystyrol hat man im Xenotest bis 168 h beleuchtet. Das Xenotestlichtspektrum war ähnlich dem Sonnenlichtspektrum. Die Belichtungsenergie zählte 180 klx. Man hatte

festgestellt, dass in den ersten 24 h die freie Oberflächenenergie aller Materialien um ca. 20% abnimmt. Eine weitere Belichtung führt zur langsamer Vergrößerung der freien Oberflächenenergie von Lignomer und Polystyrol.

Adresy autorów:

Doc. Ing. Eva Liptakova, Csc.

Katedra Nabytku

a Dwerárskych Vyrobov

Zwoleń (CSRS), Gotvaldova 62/19

Doc. dr Oswald Paprzycki

Katedra Klejenia i Uszlachetniania Drewna

AR w Poznaniu

60-637 Poznań, ul. Wojska Polskiego 38/42