

ADHEZJA POWŁOK LAKIEROWYCH DO DREWNA JAKO FUNKCJA SKŁADOWEJ DYSPERSYJNEJ I POLARNEJ SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ

Oswald Paprzycki

Katedra Klejenia i Uszlachetniania Drewna Akademii Rolniczej w Poznaniu

Oznaczono składową polarną i dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej powłok lakierowych. Obliczona praca adhezji w układzie drewno — powłoka lakierowa ma tym wyższą wartość, im mniejsze jest napięcie powierzchniowe na powierzchni granicznej warstw oraz im bliższa jedności jest wartość stosunku składowych polarnych obu materiałów.

WSTĘP I CEL PRACY

Ocena adhezji oparta na teorii adsorpcyjnej zakłada poznanie sił powierzchniowych kontaktujących się materiałów. Takie podejście umożliwia określenie teoretycznie maksymalnej adhezji, przy założeniu, że wykorzystane zostaną wszystkie oddziaływania sił powierzchniowych [3, 5, 7, 8, 10]. Zgodnie z równaniem Dupre'a, praca adhezji (W_a) stanowi różnicę między sumą swobodnych energii powierzchniowych materiałów (γ_{S_1} , γ_{S_2}) i napięciem powierzchniowym na powierzchni granicznej między nimi ($\gamma_{S_1S_2}$).

$$W_a = \gamma_{S_1} + \gamma_{S_2} - \gamma_{S_1S_2}. \quad (1)$$

Na tym założeniu opiera się tzw. „zasada minimalizacji napięcia powierzchniowego na powierzchni granicznej kontaktujących się materiałów” jako warunku wystąpienia maksymalnej adhezji. Tę maksymalną odhezę wykazują zatem układy, dla których $\gamma_{S_1S_2} \rightarrow 0$. Według niektórych autorów, badających adhezję powłok lakierowych do tworzyw sztucznych, wartość $\gamma_{S_1S_2}$ nie powinna przekraczać 1–3 mJ/m² [2, 7].

Badania Owensa i Wendta, oparte na założeniach Fowkesa, doprowadziły do wyróżnienia w pracach nad adhezją sił dyspersyjnych i polarnych jako składowych swobodnej energii powierzchniowej materiałów

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p. \quad (2)$$

Liptáková [3, 5] wykorzystwała znajomość tych sił do oceny adhezji międzywarstwowej powłok lakierowanych na drewnie, stąd praca adhezji ujmowana jest wzorem

$$W_{a_{S_1 S_2}} = 2\sqrt{\gamma_{S_1}^d \gamma_{S_2}^d} + 2\sqrt{\gamma_{S_1}^p \gamma_{S_2}^p}, \quad (3)$$

a napięcia powierzchniowe na powierzchni granicznej materiałów wzorem

$$\gamma_{S_1 S_2} = (\sqrt{\gamma_{S_1}^d} - \sqrt{\gamma_{S_2}^d})^2 + (\sqrt{\gamma_{S_1}^p} - \sqrt{\gamma_{S_2}^p})^2. \quad (4)$$

Potente i Krüger [8] stwierdzają, że najwyższą adhezję wykazują powłoki lakierowe na tworzywach sztucznych wówczas, gdy

$$\left(\frac{\gamma_{S_1}}{\gamma_{S_2}}\right)^d = 1 \quad \text{ i } \quad \left(\frac{\gamma_{S_1}}{\gamma_{S_2}}\right)^p = 1 \quad (5)$$

lub

$$\left(\frac{\gamma_{S_1}}{\gamma_{S_2}}\right) = 1 \quad \text{ i } \quad \left(\frac{\gamma_{S_1}}{\gamma_{S_2}}\right)^p = 1. \quad (6)$$

Zdaniem tych autorów o adhezji sądzić można przede wszystkim na podstawie stosunku składowych polarnych swobodnej energii powierzchniowej kontaktujących się materiałów.

Celem niniejszej pracy było określenie przydatności:

— kryterium minimalizacji $\gamma_{S_1 S_2} \rightarrow 0$ i

— kryterium $\gamma_{S_1}^p = \gamma_{S_2}^p$

do oceny pracy adhezji międzywarstwowej pokryć lakierowanych na drewnie.

METODYKA PRACY

W doświadczeniach użyto:

— lakieru podkładowego nienasyconego poliestrowego i akrylowego wodorozcieńczalnego, utwardzanego promieniowaniem ultrafioletowym, oraz lakieru nitrocelulozowego,

— lakieru nawierzchniowego poliuretanowego, celulozowo-uretanowego i chemoutwardzalnego typu Plastlak.

Z lakierów tych przygotowano powłoki na płytkach szklanych, a błony oddzielone od szkła, klimatyzowanego w komorze klimatyzacyjnej w powietrzu o temperaturze 20°C i wilgotności względnej 55%.

Swobodną energię powierzchniową, z uwzględnieniem składowej dyspersyjnej i polarnej, określano dla gładkich powierzchni błon lakierowych utworzonych w kontakcie ze szkłem. Na każdą błonę наносzono za pomocą strzykawki do chromatografii 20 kropli wody redestylowanej o objętości 2,5 μl. Kąt zwilżania mierzono mikroskopem pomiarowym do pomiaru kątów. Wyniki pomiarów zebrane w tabeli 1 wskazują na wystar-

czającą dokładność pomiaru kątów zwilżania. Składową dyspersyjną i polarną swobodnej energii powierzchniowej błon lakierowych obliczano wg Kloubka [1]. Wartość swobodnej energii powierzchniowej drewna przyjęto według Liptákovéj [4] dla drewna buka $\gamma_s = 67,5 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_s^d =$

Tabela 1-Table 1

Kąt zwilżania wodą redestylowaną badanych powłok lakierowych
Contact angle of redistilled water on investigated lacquer coatings

Rodzaj powłoki lakierowej Kinde of lacquer coating	Wielkości statystyczne — Statistical values			
	<i>n</i>	$\bar{x}$	$\pm S$	<i>V</i> %
NP-UW ¹⁾	20	74°35'	0°53'	1,2
AW-UV ²⁾	20	59°24'	2°31'	4,3
NC ³⁾	20	56°27'	1°03'	2,2 ⁷⁾
PU ⁴⁾	20	73°23'	1°20'	1,8
CU ⁵⁾	20	66°55'	1°11'	1,9 ⁷⁾
ChU ⁶⁾	20	77°14'	1°12'	2,1 ⁷⁾

¹⁾ nienasycony lakier poliestrowy utwardzany promieniowaniem ultrafioletowym

²⁾ nonsaturated polyester UV-curing lacquer

³⁾ wodorocieńczalny lakier akrylowy utwardzany promieniowaniem ultrafioletowym

⁴⁾ acrylic waterborne UV-during lacquer

⁵⁾ lakier nitrocelulozowy

⁶⁾ nitrocellulose lacquer

⁷⁾ lakier poliuretanowy

⁸⁾ polyurethane lacquer

⁹⁾ lakier celulozowo-uretanowany

¹⁰⁾ cellulose-urethane lacquer

¹¹⁾ lakier chemoutwardzalny

¹²⁾ chemosetting lacquer

¹³⁾ wg Liptákovéj, Paprzyckiego [5]

¹⁴⁾ in Liptáková, Paprzycki [5]

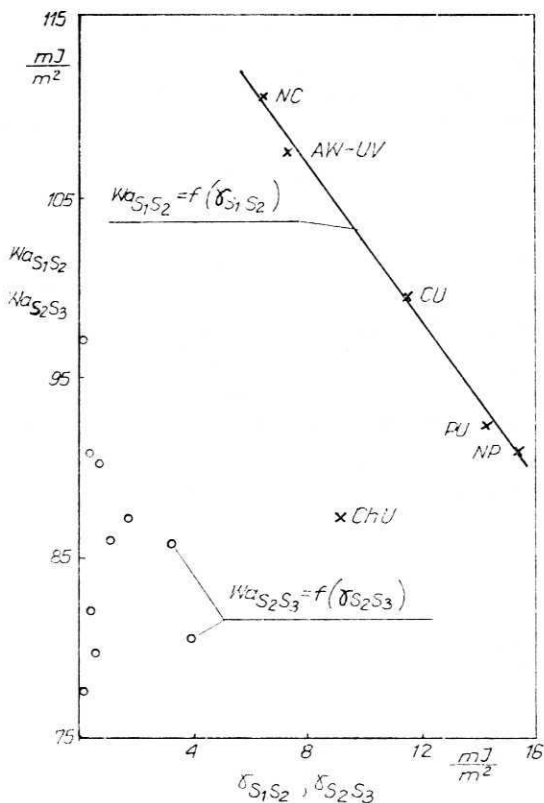
$24,7 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_s^p = 42,9 \text{ mJ/m}^2$. Wartości te odbiegają od wcześniejszych danych zawartych w publikacjach Ng uena, Johnsa [6] i Wehle'a [9].

Pracę adhezji dla układu drewno — podkładowa powłoka — nawierzchniowa powłoka lakierowa wyliczano wg wzoru (3), napięcie powierzchniowe na powierzchni granicznej warstw wg wzoru (4). Ponadto obliczano stosunek składowych dyspersyjnych i polarnych napięcia powierzchniowego na powierzchni granicznej kontaktujących się materiałów.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wartości pracy adhezji i napięcia powierzchniowego na powierzchni granicznej warstw oraz stosunku składowych dyspersyjnej i polarnej swobodnej energii powierzchniowej materiałów zestawiono w tabeli 2.

Wartości dwóch pierwszych mierników adhezji odpowiadają danym literaturowym [3, 5]. Wskazują one na silne powiązanie międzywarstwowe w układzie drewno — podkładowa powłoka lakierowa — nawierzchniowa powłoka lakierowa. Obliczone siły adhezji odpowiadają siłom kohezji materiałów tworzących rozpatrywany układ.



Rys. 1. Zależność między pracą adhezji $Wa_{S_1S_2}$ i $Wa_{S_2S_3}$, a napięciem powierzchniowym na powierzchni granicznej warstw $\gamma_{S_1S_2}$ i $\gamma_{S_2S_3}$ drewno — podkładowa powłoka lakierowa — nawierzchniowa powłoka lakierowa

Fig. 1. Relation between the work of adhesion $Wa_{S_1S_2}$ and $Wa_{S_2S_3}$ and the surface tension on the interface surface $\gamma_{S_1S_2}$ and $\gamma_{S_2S_3}$ of the boundary system wood — ground coating — topcoating

Dla układu drewno — powłoka lakierowa (z wyjątkiem układu drewno — powłoka z lakieru Ch-U) występuje liniowa zależność między pracą adhezji, a napięciem powierzchniowym na powierzchni granicznej warstw (rys. 1). Najmniejsza była wartość pracy adhezji ($91,07 \text{ mJ/m}^2$) w układzie drewno — powłoka z lakierem NP-UV, w którym występuje największe napięcie powierzchniowe na powierzchni granicznej warstw ($15,45 \text{ mJ/m}^2$). Z kolei największą pracę adhezji ($110,61 \text{ mJ/m}^2$) stwierdzano dla układu drewno — powłoka lakieru NC, o najmniejszym napięciu powierzchniowym na powierzchni granicznej warstw ($6,5 \text{ mJ/m}^2$). Dla wszystkich analizowanych układów drewno — powłoka lakierowa, nie tylko podanych w tabeli 2, ale również dla układu drewno — nawierzchniowa powłoka lakierowa, wartość $\gamma_{S_1S_2}$ była co najmniej dwukrotnie wyższa od 3 mJ/m^2 . Według kryterium minimalizacji, powinno

to być związane ze znacznym obniżeniem adhezji powłok lakierowych. Takiej zależności między wartością $\gamma_{S_1 S_2}$ a adhezją nie stwierdzono dla powłok na drewnie.

Kryterium minimalizacji $\gamma_{S_2 S_3}$ nie sprawdza się dla układów obejmujących podkładową i nawierzchniową powłokę lakierową. Wartość

Tabela 2-Table 2

Mierniki adhezji międzywarstwowej powłok lakierowych na drewnie
Criterion of the multilayer adhesion of lacquer coatings on wood

Układ warstw Layer system		$W a_{S_1 S_2}$ ¹⁾ $W a_{S_2 S_3}$ ²⁾	$\gamma_{S_1 S_3}$ ³⁾ $\gamma_{S_2 S_3}$ ⁴⁾	$\frac{\gamma_{S_2}^d}{\gamma_{S_1}^d}$ ⁵⁾ , $\frac{\gamma_{S_3}^d}{\gamma_{S_2}^d}$ ⁶⁾	$\frac{\gamma_{S_2}^p}{\gamma_{S_1}^p}$ ⁷⁾ , $\frac{\gamma_{S_3}^p}{\gamma_{S_2}^p}$ ⁸⁾
podkładowa groundcoat	nawierzchniowa topcoat	mJ/m ²			
Drewno Wood	NP-UV	91,07	15,45	1,29	0,17
	AW-UV	107,64	7,64	1,32	0,35
	NC	110,61	6,50	1,32	0,39
Drewno Wood	PU	92,42	14,77	1,29	0,18
	CU	99,65	11,50	1,32	0,25
	Ch-U	88,36	9,13	1,49	0,11
NP-UV	PU	78,51	0,01	1,01	1,07
	CU	81,94	0,36	1,03	1,50
	Ch-U	79,78	0,45	1,16	0,65
AW-UV	PU	86,03	1,25	0,98	0,51
	CU	90,70	0,37	1,00	0,71
	Ch-U	85,86	3,14	1'13	0,31
NC	PU	87,31	1,80	0,98	0,45
	CU	90,20	0,70	1,00	0,63
	Ch-U	80,48	3,96	1,13	0,27
	AW-UV	97,16	0,05	1,00	0,89

¹ praca adhezji powłok lakierowych do drewna

² adhesion work of lacquer coatings on wood

³ praca adhezji powłok nawierzchniowych do podkładowych

⁴ adhesion work of topcoatings on ground coatings

⁵ napięcie powierzchniowe na powierzchni granicznej: drewno — dłuższa powłoka podkładowa

⁶ surface tension on the surface boundary layer: wood — ground coatings

⁷ napięcie powierzchniowe na powierzchni granicznej: powłoka podkładowa — powłoka nawierzchniowa

⁸ surface tension on the surface boundary layer: ground coating — topcoating

⁹ stosunek składowych sił dyspersyjnych swobodnej energii powierzchniowej drewna i powłoki podkładowej

¹⁰ relation between dispersion forces of surface free energy of wood and ground coatings

¹¹ stosunek składowych sił dyspersyjnych swobodnej energii powierzchniowej powłoki podkładowej i nawierzchniowej

¹² relation between dispersion forces of surface free energy of ground coatings and topcoatings

¹³ stosunek składowych sił polarnych swobodnej energii powierzchniowej drewna i powłoki podkładowej

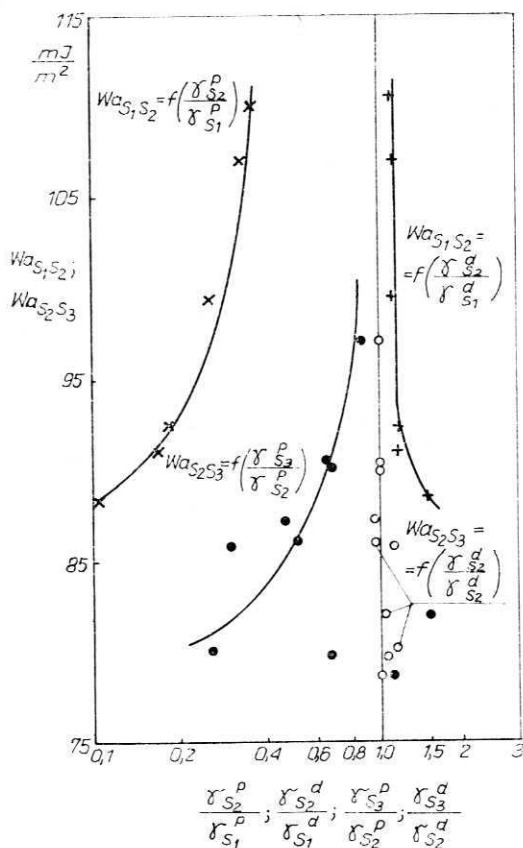
¹⁴ relation between polar forces of surface free energy of wood and ground coatings

¹⁵ stosunek składowych sił polarnych swobodnej energii powierzchniowej powłoki podkładowej i nawierzchniowej

¹⁶ relation between polar forces of surface free energy of ground coatings and topcoatings

$\gamma_{S_2 S_3}$ nie przekracza wprawdzie 4 mJ/m², ale poszczególne punkty określające zależność $W a_{S_2 S_3}$ od $\gamma_{S_2 S_3}$ są bardzo rozproszone. Bardzo małą wartość $\gamma_{S_2 S_3}$ wykazuje układ złożony z podkładowej powłoki z lakieru NP-UV

i nawierzchniowej powłoki z lakieru PU (0,01 mJ/m²) oraz z podkładowej z lakieru NC i nawierzchniowej powłoki z lakieru AW-UV (0,05 mJ/m²). Praca adhezji w tych układach wynosi natomiast odpowiednio 78,51 i 97,19 mJ/m². Nie można zatem na podstawie wartości $\gamma_{s_2s_3}$ sądzić o pracy adhezji w układach złożonych z podkładowej i nawierzchniowej powłoki lakierowej.



Ryc. 2. Zależność między pracą adhezji $Wa_{s_1s_2}$ i $Wa_{s_2s_3}$, a stosunkiem składowych polarnych i dyspersyjnych swobodnej energii powierzchniowej drewna i powłok lakierowych

Fig. 2. Relation between the work of adhesion $Wa_{s_1s_2}$, $Wa_{s_2s_3}$ and the ratio of the polar and dispersion part of the surface free energy of wood and lacquer coatings

Kryterium adhezji oparte na równowartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej kontaktujących się materiałów można ocenić na podstawie przebiegu krzywych i rozkładu punktów ujmujących zależność między Wa a γ_s^p (rys. 2). Dla układu drewno — powłoka lakierowa praca adhezji $Wa_{s_1s_2}$ ma tym wyższą wartość, im mniejsze są różnice w wartościach γ_s^p obydwu materiałów. Maksymalna wartość $\gamma_{s_2}^p / \gamma_{s_1}^p$ nie przekracza jednak 0,39 (dla układu obejmującego drewno i powłoka z lakieru NC), a zatem znacznie odbiega od wartości 1,0, przyjętej za optymalną dla układów o dobrej adhezji. Bliższa tej wartości jest natomiast relacja $\gamma_{s_2}^d / \gamma_{s_1}^d$, gdyż wynosi 1,29–1,32. Można zatem stwierdzić, że zależność między pracą adhezji a swobodną

energiją powierzchniową — dla układu drewno — powłoka lakierowa — należy rozpatrywać z uwzględnieniem obydwu składowych — polarnej i dyspersyjnej.

Zależność między W_a a stosunkiem γ_s^p kontaktujących się materiałów, podobną do podawanej w literaturze relacji między adhezją a tym stosunkiem składowych sił powierzchniowych [7, 8, 10], można zaobserwować dla układów złożonych z niektórych podkładowych i nawierzchniowych powłok lakierowych. Praca adhezji ma tym wyższą wartość im stosunek $\gamma_{S_3}^p / \gamma_{S_2}^p$ jest bliższy 1,0. Wartości zbliżone do 1,0 wykazuje stosunek $\gamma_{S_3}^d / \gamma_{S_2}^d$ (0,98 - 1,16). Przy założeniu równowartości składowych dyspersyjnych swobodnej energii powierzchniowej powłoki podkładowej i nawierzchniowej, o pracy adhezji można sądzić na podstawie relacji między składowymi polarnymi sił powierzchniowych kontaktujących się materiałów.

WNIOSKI

1. Kryterium minimalizacji $\gamma_{S_1 S_2} \rightarrow 0$ sprawdza się dla układu drewno — powłoka lakierowa. Praca adhezji ma tym wyższą wartość im mniejsze jest napięcie powierzchniowe na powierzchni granicznej warstw.

2. Wartość $\gamma_{S_1 S_2}$ na powierzchni granicznej drewno — powłoka lakierowa wynosi 6,5 - 15,5 mJ/m², a więc przekracza wartość 3 mJ/m², przyjmowaną jako maksymalną dla układów tworzywa sztuczne — powłoka lakierowa o dobrej adhezji międzywarstwowej.

3. Kryterium minimalizacji $\gamma_{S_2 S_3} \rightarrow 0$ nie pozwala na ocenę pracy adhezji między podkładowymi i nawierzchniowymi powłokami lakierowymi.

4. Kryterium $\gamma_{S_1}^p = \gamma_{S_2}^p$ dla powłok lakierowych na drewnie sprawdza się w tym zakresie, że praca adhezji ma tym wyższą wartość im mniejsze są różnice między γ_s^p obydwu materiałów.

5. Wartość stosunku $\gamma_{S_2}^p / \gamma_{S_1}^p$ nie przekracza 0,4 i jest mniejsza od 1,0, którą to wartość przyjmuje się jako miernik dobrej adhezji dla układu tworzywo sztuczne — powłoka lakierowa.

6. Kryterium $\gamma_{S_2}^p = \gamma_{S_3}^p$ sprawdza się dla niektórych układów złożonych z podkładowej i nawierzchniowej powłoki lakierowej.

Praca wpłynęła do Redakcji w październiku 1990 r.

LITERATURA

1. 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.

2. Lindberg B.: Painting of Plastics. XIII FATIPEC-Kongressbuch, 1976, 400 - 406.
3. Liptáková E.: Stadium fozoveho rozhrania dreva s filmotvornymi materialmi. Zborník ved. prac Drevarskej Fakulty VŠLD, Zvolen 1980, 55 - 67.
4. Liptáková E.: Vplyv mechanického opracovania povrchu na stanovenie volnej povrchovej energie dreva. Medzinarodna vedecka konferencia. VŠLD, Zvolen 1987, 175 - 182.
5. Liptáková E., Paprzycki O.: Badania adhezji międzywarstwowej powłok lakierowych na drewnie. Polimery, Warszawa 1984, t. 29, z. 1, 22 - 24.
6. Nguyen T., Johns W. L.: Polar and Dispersion Force Contributions to the total Surface Free Energy of Wood. Wood Sci. Technol. 1978, t. 12, 63 - 74.
7. Pirmasens M. M.: Die Haftmechanismen von Kunststoff-Klebstoffen als Funktion von Molekül-Struktur und Oberflächenspannung. Adhäsion, 1983, t. 25, z. 11, 11 - 13.
8. Potente H., Krüger R.: Bedeutung polarer und disperser Oberflächenspannungsanteile von Plastomeren und Beschichtungsstoffen für die Haftfestigkeit von Verbundsystemen. Farbe u. Lack 1978, t. 84, z. 2, 72 - 75.
9. Wehle H. D.: Zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Holz und Oberflächmaterialien. Holztechnologie 1979, t. 20, z. 3, 154 - 158, z. 4, 219 - 222.
10. Zorll U.: Neue Erkenntnisse über die Bedeutung der Benetzung für die Adhäsion bei Beschichtungs- und Klebstoffen. Adhäsion 1978, t. 20, z. 10, 320 - 325.

ADHESION OF LACQUER COATINGS TO WOOD AS A FUNCTION OF POLAR AND NON-POLAR PART OF THE SURFACE FREE ENERGY

Summary

The aim of this work was to proof the usability of the criterion of the minimum surface tension on the interface between wood and lacquer coatings and the criterion of identity of the polar part of the surface free energy of the boundary layers to determine the work of adhesion. The polar and dispersion forces were determined by measuring the contact angle of sessile droplets of distilled water on the investigated surfaces. The adhesion work was calculated for groundcoat lacquers: nonsaturated polyester, acrylic waterborne, nitrocellulose and for topcoat lacquers: polyurethan, cellulose-urethane, chemosetting.

It was fined that the work of adhesion has then a grater value when the interfacial tension between wood and ground coat is lower and when the polar part of the surface free energy of wood and ground coat lacquer are tends towards 1.0.

Adres autora

Doc dr inż. Oswald Paprzycki
Akademia Rolnicza w Poznaniu
Katedra Klejenia i Uszlachetniania Drewna
ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-627 Poznań