

ANNA RUDAWSKA<sup>1)</sup>, STANISŁAW ZAJCHOWSKI<sup>2)</sup>

## Swobodna energia powierzchniowa kompozytów polimerowo-drzewnych<sup>\*</sup>)

**Streszczenie** — Zbadano wpływ zawartości i rodzaju napełniacza drzewnego na swobodną energię powierzchniową ( $\gamma_S$ ) i jej składowe (polarną  $\gamma_S^P$  oraz dyspersyjną  $\gamma_S^D$ ) kompozytów polimerowo-drzewnych (WPC) na podstawie poli(chlorku winylu) bądź polipropylenu. Stwierdzono, że dodatek napełniacza drzewnego powoduje zwiększenie wartości  $\gamma_S$  oraz  $\gamma_S^D$  kompozytów z udziałem PVC. W przypadku kompozytów polipropylenowych, pod wpływem takiego dodatku następuje na ogół wzrost wartości  $\gamma_S^P$  i  $\gamma_S$ , podczas gdy w odniesieniu do  $\gamma_S^D$  brak odpowiedniej regularności.

**Słowa kluczowe:** kompozyty polimerowo-drzewne, poli(chlorek winylu), polipropylen, swobodna energia powierzchniowa.

### SURFACE FREE ENERGY OF POLYMER/WOOD COMPOSITES

**Summary** — The effects of the type and content of wooden filler on surface free energy ( $\gamma_S$ ) and its components (polar  $\gamma_S^P$  and dispersive ( $\gamma_S^D$  ones) of polymer/wood composites (WPC), based on poly(vinyl chloride) or polypropylene, were investigated. It was found that the addition of wooden filler causes increase in  $\gamma_S$  and  $\gamma_S^D$  values of PVC based composites. In the case of PP composites, usually  $\gamma_S^P$  and  $\gamma_S$  values increase while  $\gamma_S^D$  does not show the regularity.

**Key words:** polymer/wood composites, poly(vinyl chloride), polypropylene, surface free energy.

W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się polimerom modyfikowanym różnymi napełniaczami, wykorzystywanym m. in. jako materiały konstrukcyjne, adhezyjne bądź powłokowe w wielu zastosowaniach przemysłowych [1–4]. Zainteresowanie to wynika głównie z rozlicznych zalet kompozytów w porównaniu zarówno z niemodyfikowanymi polimerami, jak i z typowymi niepolimerowymi materiałami konstrukcyjnymi (np. metalami).

W publikacjach często obecnie pojawiają się informacje dotyczące kompozytów polimerowo-drzewnych (WPC) [2, 5–11]. Z tego względu interesujące wydaje się przeprowadzenie badań mających na celu określenie właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej (WW) takich właśnie kompozytów. Cechy te mają bowiem istotne znaczenie w procesie łączenia elementów wykonanych z kompozytów polimerowo-drzewnych (np. poprzez klejenie), nakładania różnego rodzaju powłok itp.

Wśród kompozytów polimerowych można wyróżnić materiały, w których polimery z napełniaczem tworzą fazę makroskopowo jednorodną (napełniacz w postaci ziarnistej lub proszkowej oraz modyfikatory udarności), materiał z napełniaczem włóknistym oraz układy typu

wzajemnie przenikających się sieci polimerowych (*Interpenetrating Polymer Network-IPN*).

Właściwości fizyczne kompozytów zależą m. in. od metody ich otrzymania, rodzaju i ilości napełniacza oraz sposobu jego rozłożenia w osnowie a także — w przypadku napełniaczy włóknistych — od ukierunkowania włókien w poszczególnych warstwach kompozytu [1, 3, 12, 13].

### WŁAŚCIWOŚCI ADHEZYJNE

Właściwości adhezyjne WW odgrywają istotną rolę w takich procesach, jak klejenie, malowanie, lakierowanie, nakładanie powłok bądź drukowanie. Jako miarę zdolności adhezyjnych coraz częściej wykorzystuje się wartość swobodnej energii powierzchniowej (SEP) [14–18].

SEP jest jedną z funkcji termodynamicznych opisujących stan równowagi między atomami w warstwie wierzchniej materiałów i stanowi wielkość charakterystyczną, właściwą każdemu ciału fizycznemu [15, 19].

Wartość swobodnej energii powierzchniowej cieczy można wyznaczać wieloma metodami bezpośrednimi, natomiast w przypadku ciał stałych brak jest takich technik. W związku z tym wykorzystuje się różne metody pośrednie, m.in. Fowkesa, Owensa—Wendta, Wu, Zisman, Neumanna oraz, coraz powszechniejszą, metodę van Ossa—Chaudhury—Gooda [19–26].

W wykorzystywanej przez nas metodzie Owensa—Wendta przyjmuje się, że swobodna energia po-

<sup>1)</sup> Politechnika Lubelska, Katedra Podstaw Inżynierii Produkcji, 20-618 Lublin, ul. Nadbystrzycka 36, e-mail: a.rudawska@pollub.pl

<sup>2)</sup> Akademia Techniczno-Rolnicza, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

<sup>\*</sup>) Artykuł jest oparty na treści referatu przedstawionego w ramach XI Profesorskich Warsztatów Naukowych, Bydgoszcz-Pieczyska, 11–14 czerwca 2006 r.

wierzchniowa ( $\gamma_s$ ) jest sumą dwóch wzajemnie zależnych składowych: polarnej ( $\gamma_s^P$ ) i dyspersyjnej ( $\gamma_s^D$ ) [19, 21]:

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P \quad (1)$$

Pod pojęciem składowej polarnej rozumie się sumę składowych określających oddziaływania międzycząsteczkowe, mianowicie polarne, wodorowe, indukcyjne i kwasowo-zasadowe, z wyjątkiem jednak oddziaływań dyspersyjnych. Te właśnie oddziaływania są wyrażone odrębną, wspomnianą już składową dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej. Uwzględniając tak określone dwie składowe SEP, Owens i Wendt przedstawili równanie (1) w postaci [22, 23, 25]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{0,5} - 2(\gamma_S^P \gamma_L^P)^{0,5} \quad (2)$$

gdzie:  $\gamma_L$ ,  $\gamma_L^D$  i  $\gamma_L^P$  — swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej oraz jej składowe;  $\gamma_{SL}$  — swobodna energia powierzchniowa międzyfazowa (ciało stałe/ciecz).

Aby wyznaczyć wg równania (1) składowe polarną i dyspersyjną SEP należy przeprowadzić pomiary kąta zwilżania powierzchni badanych materiałów dwiema cieczami pomiarowymi. Do tego celu są używane cieczy pomiarowe o znanych wartościach swobodnej energii powierzchniowej oraz ich składowych — polarnej i dyspersyjnej [19, 27, 28]. Jedną z tych cieczy jest apolarna (zwykle stanowi ją woda destylowana), a druga — bipolarna (najczęściej diiodometan) [16, 19, 23, 25].

Do obliczeń wartości  $\gamma_s$  badanego materiału wykorzystuje się (po odpowiednich przekształceniach) zależności [19, 25] opisujące jej składowe — dyspersyjną ( $\gamma_s^D$ ):

$$(\gamma_s^D)^{0,5} = \frac{\gamma_d (\cos \Theta_d + 1) - \sqrt{\frac{\gamma_d^P}{\gamma_w^P}} \gamma_w (\cos \Theta_w + 1)}{2 \left[ \sqrt{\gamma_d^D} - \sqrt{\frac{\gamma_d^P}{\gamma_w^P}} \frac{\gamma_w^D}{\gamma_w^P} \right]} \quad (3)$$

oraz polarną ( $\gamma_s^P$ ):

$$(\gamma_s^P)^{0,5} = \frac{\gamma_w (\cos \Theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^D \gamma_w^D}}{2\sqrt{\gamma_w^P}} \quad (4)$$

gdzie  $\gamma_d$  — swobodna energia powierzchniowa diiodometanu,  $\gamma_d^D$  — składowa dyspersyjna  $\gamma_d$ ,  $\gamma_d^P$  — składowa polarna  $\gamma_d$ ,  $\gamma_w$  — swobodna energia powierzchniowa wody,  $\gamma_w^D$  — składowa dyspersyjna  $\gamma_w$ ,  $\gamma_w^P$  — składowa polarna  $\gamma_w$ ,  $\Theta_d$  — kąt zwilżania diiodometanem,  $\Theta_w$  — kąt zwilżania wodą.

Metodę Owensa—Wendta (zwaną niekiedy metodą Kaelble'a—Owensa—Wendta) stosuje się powszechnie do wyznaczania SEP różnorodnych materiałów [15, 19, 25].

Ponieważ nie znaleźliśmy w literaturze danych dotyczących swobodnej energii powierzchniowej interesujących nas kompozytów polimerowo-drzewnych, zapoczątkowaliśmy prace z tym związane. W niniejszym artykule przedstawiamy fragment naszych badań.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Wykorzystane do badań próbki WPC obejmujące jeden z dwóch rodzajów polimerów [poli(chlorek winylu) lub polipropylen] oraz jeden z dwóch rodzajów napelniczy drewnopochodnych (lignocel albo mączka drzewna) scharakteryzowano w tabelach 1 i 2. Szczegółowy opis analizowanych kompozytów oraz metodykę przygotowania próbek przedstawiono w [2, 5]. W obecnych badaniach uwzględniono również nienapełnione PVC i PP.

**Tabela 1.** Charakterystyka składów kompozytów na podstawie poli(chloru winylu)

**Tabela 1.** Compositions of PVC based composites

Numer próbki	Polimer	Napelnicz	Udział napelnicza, %
1	PVC	bez napelnicza	0
2	PVC	„C120 Lignocel”	25
3	PVC	„C120 Lignocel”	35

**Tabela 2.** Charakterystyka składów kompozytów na podstawie polipropylenu

**Tabela 2.** Compositions of PP based composites

Numer próbki	Polimer	Napelnicz	Udział napelnicza, %
1	„Malen S 901”	bez napelnicza	0
2	„Malen S 901”	mączka ATR	10
3	„Malen S 901”	mączka ATR	20
4	„Malen S 901”	mączka ATR	35
5	„Malen S 901”	mączka ATR	50

### Metoda pomiarów

W celu obliczenia swobodnej energii powierzchniowej badanych kompozytów przeprowadzono pomiary ich kąta zwilżania  $\Theta$ . Wykorzystano przy tym metodę bezpośredniego pomiaru kąta, jaki tworzy kropla cieczy pomiarowej z badaną powierzchnią. Opis stanowiska zamieszczono w [29].

Zastosowano dwie cieczy pomiarowe: wodę destylowaną oraz diiodometan. Woda destylowana jest cieczą silnie polarną—wartość składowej polarnej  $\gamma_w^P$  wynosi aż 51 mJ/m<sup>2</sup>, podczas gdy całkowita wartość  $\gamma_w$  jest równa 72, 8 mJ/m<sup>2</sup> [19, 23]. Składowe SEP diiodometanu to: polarna — 2,4 mJ/m<sup>2</sup> i dyspersyjna — 50,8 mJ/m<sup>2</sup> [19, 28]. Składowe  $\gamma_s^D$  oraz  $\gamma_s^P$  badanych materiałów wyznaczano z zależności (3) i (4).

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na podstawie wyników zamieszczonych w tabeli 3 można zauważyć, że obecność napelnicza w kompozytach na podstawie PVC powoduje zwiększenie wartości składowej dyspersyjnej  $\gamma_s^D$  oraz sumarycznej wartości

SEP. Wzrost ten jest tym wyraźniejszy, im większa jest zawartość „Lignocelu”. Natomiast  $\gamma_S^P$  zmienia się w sposób odwrotny— największą jej wartością charakteryzuje się PVC bez napełniacza. Jest to zależność interesująca, albowiem wydawałoby się, iż większy udział napełniacza drewnopochodnego (jako substancji higroskopijnej) powinien raczej powodować zwiększenie  $\gamma_S^P$ . Dotychczasowe nasze wyniki nie pozwalają na wyjaśnienie tego zjawiska.

**T a b e l a 3.** Wartość ( $\text{mJ/m}^2$ ) swobodnej energii powierzchniowej ( $\gamma_S$ ) oraz jej składowych ( $\gamma_S^D$  i  $\gamma_S^P$ ), kompozytów na podstawie PVC; numery próbek wg tabeli 1

**T a b l e 3.** Surface free energy ( $\gamma_S$ ) and its components  $\gamma_S^D$  and  $\gamma_S^P$  values ( $\text{mJ/m}^2$ ) for PVC based composites; numbers of samples according to Table 1

Numer próbki	$\gamma_S$	$\gamma_S^D$	$\gamma_S^P$
1	34,0	30,5	3,5
2	37,9	36,3	1,6
3	38,5	38,1	0,4

**T a b e l a 4.** Wartości ( $\text{mJ/m}^2$ ) swobodnej energii powierzchniowej ( $\gamma_S$ ) oraz jej składowych ( $\gamma_S^D$  i  $\gamma_S^P$ ), kompozytów na podstawie PP; numery próbek wg tabeli 2

**T a b l e 4.** Surface free energy ( $\gamma_S$ ) and its components  $\gamma_S^D$  and  $\gamma_S^P$  values ( $\text{mJ/m}^2$ ) for PP based composites; numbers of samples according to Table 2

Numer próbki	$\gamma_S$	$\gamma_S^D$	$\gamma_S^P$
1	37,5	28,4	9,1
2	36,1	25,0	11,1
3	38,5	25,8	12,7
4	43,8	31,8	12,0
5	39,4	30,8	8,6

Z analizy danych zawartych w tabeli 4 wynika, że dodatek mączki drzewnej powoduje z reguły zwiększenie wartości  $\gamma_S^P$  i  $\gamma_S$  kompozytów na podstawie PP. Nie występuje natomiast wyraźna zależność  $\gamma_S^D$  od dodanej ilości mączki drzewnej: próbki 2 i 3 wykazują mniejszą, a próbki 4 i 5 — większą jej wartość niż sam PP (próbka 1). Ta różnica w porównaniu z kompozytem na podstawie PVC jest spowodowana zmianą zarówno rodzaju polimeru (polarności), jak i rodzaju napełniacza (postaci, cech strukturalnych). Podsumowując przedstawione powyżej wyniki można stwierdzić, że dobierając odpowiednie udziały napełniacza w WPC na podstawie PVC lub PP można uzyskać materiały o wyraźnie większych wartościach SEP, a więc o lepszych właściwościach adhezyjnych niż polimery wyjściowe. Nasze obecnie prowadzone prace zmierzają do dalszej poprawy tych właściwości dzięki określeniu wpływu na nie sposobu otrzymywania kompozytów polimerowo-drewnych.

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2009 jako projekt badawczy nr 3T10C02730

## LITERATURA

- Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 2000.
- Zajchowski S.: VIII Profesorskie Warsztaty Naukowe „Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych”, Koszalin- -Darlówko 2003, mat. konf. str. 93.
- Kuciel S., Liber A.: *Polimery* 2005, 50, 436.
- Liber-Kneć A., Kuciel S., Dziadur W.: *Polimery* 2006, 51, 571.
- Zajchowski S.: X Profesorskie Warsztaty Naukowe „Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych”, Lublin-Kazimierz Dolny 2005, mat. konf. str. 89.
- Gajewski J.: X Seminarium „Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn”, Kraków 2003. mat. konf. str. 153.
- Bakrjii E. H., Salman N.: *Radiat. Phys. Chem.* 2003, 66, 49.
- Anonim: *Add. Polym.* 2006, 5, 9.
- Anonim: *Add Polym.* 2004, 6, 2.
- Anonim: *Add Polym.* 2005, 7, 3.
- Anonim: *Plast Add. Compounding* 2005, 7, 20.
- Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1992.
- Sikora R.: „Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1991.
- Gonzalez-Martin M. L., Labajos-Broncano L., Jańczuk B., Broque J. M.: *J. Mat. Sci.* 1999, 34, 5923.
- Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, 50, 365.
- Hutchinson A. R., Iglauer S.: *Int. J. Adhes Adhes* 2006, 26, 555.
- Della Volpe C., Siboni S.: *J. Coll. Interface Sci.* 1997, 195, 121.
- Garbacz T.: *Polimery* 2004, 49, 23.
- Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
- Dalet P., Papon E., Villenave J. -J.: *J. Adhes Sci. Technol.* 1999, 13, 857.
- Jańczuk B., Białopiotrowicz T., Zdziennicka A.: *J. Coll Interface Sci.* 1999, 211, 96.
- Hołysz L.: *J. Mat. Sci.* 2000, 35, 6081.
- Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, 50, 429.
- Żenkiewicz M.: *Polimery* 2006, 51, 169.
- Żenkiewicz M.: *Polimery* 2006, 51, 584.
- Kuczmaszewski J.: „Fundamental of metal-metal adhesive bonding”, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006.
- Zielecka M.: *Polimery* 2004, 49, 327.
- Park S. -J., Cho M.-S., Lee J. -R.: *J. Coll Interface Sci.* 2000, 226, 60.
- Rudawska A.: „Wpływ czynników technologicznych i konstrukcyjnych na wytrzymałość połączeń klejowych blach ocynkowanych”, Rozprawa doktorska, Lublin 2003.