

Milan Šernek¹ Matej Vovk²

Lepljenje lesa in Kerrocka

POVZETEK

Kerrock ali »umetni kamen« je tržno ime za trd kompozitni material, ki je sestavljen iz 40 ut. % polimetil metakrilata (PMMA) in 60 ut. % aluminijevega hidroksida (ATH). Kerrock se največ uporablja za opremo notranjih prostorov in v gradbeništvu. Njegovo uporabo je možno razširiti z lepljenjem z drugimi materiali, kot je na primer les. Ker pa sta Kerrock in les v nekaterih pogledih precej različna materiala, je bil glavni cilj raziskave proučiti njuno kompatibilnost z nekaterimi lepili in ugotoviti kakovost lepljenja. Ugotovili smo, da je z lepili, ki se najpogosteje uporabljajo v lesni industriji, mogoče lepiti Kerrock z lesom. Izkazalo se je, da dobro omočenje ne pomeni nujno tudi dobre adhezije med Kerrockom in lesom. Za učinkovito lepljenje so pomembne tudi mehanske lastnosti utrjenega lepilnega spoja (kohezija) in hrapavost površine Kerrocka.

Ključne besede: Adhezija, Kerrock, les, lepilo, površinska napetost, strižna trdnost.

1. Uvod

Kerrock je trd kompozitni material, sestavljen iz 40 ut. % polimetil metakrilata (PMMA) in 60 ut. % aluminijevega hidroksida (ATH). PMMA je trd, voodporen in UV odporen polimer, ki se ga lahko enostavno obdeluje. ATH je bel, netoksičen material, relativno mehak in neabraziven ter eden izmed najbolj razširjenih samougasiljivih dodatkov v polimernih kompozitih. Zaradi takšne sestave je Kerrock možno obdelovati kot les in ga termoformirati, podobno kot plastomerne materiale. Kerrock se največ uporablja za opremo notranjih prostorov in v gradbeništvu kot fasadni element.

Z željo po razširitvi uporabe Kerrocka smo ugotavljali v kolikšni meri sta les in Kerrock kompatibilna. Gre za zelo različna materiala, za katera pa menimo, da ju je možno povezati v kompozit, vendar pa je pred tem potrebno proučiti površinske lastnosti Kerrocka in ugotoviti ali se le-te ujemajo z lesom. Pomembna (ali morda celo ključna) pa je tudi kompatibilnost Kerrocka z lepili za les, oziroma lepili, ki se najpogosteje uporabljajo v lesni industriji.

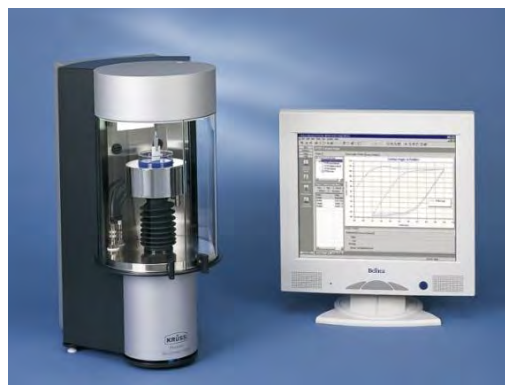
2. Materiali in metode

2.1 Proučevanje proste površinske energije Kerrocka

Prosto površinsko energijo Kerrocka smo ugotavljali z dinamično metodo z uporabo Wilhelmyjeve ploščice, s katero smo izmerili stične kote Kerrocka z dvema polamima (demineralizirana voda in formamid) in eno nepolarno tekočino (dijodometan). Fizikalne lastnosti tekočin so podane v preglednici 1.

Uporabili smo 3 mm debele Kerrock ploščice (Kolpa, d.d.), dimenzije 27 mm x 27 mm, bele barve (št. 108). Ploščice smo z vseh strani zbrusili z brusnim papirjem p800 in jih pred začetkom merjenja očistili z etanolom, sprali z destilirano vodo, popivnali s papirnato brisačo ter jih posušili pri sobni temperaturi.

Za merjenje stičnih kotov smo uporabili tenziometer Krüss Processor Tensiometer K100 (Slika 1). Meritve so potekale pri sobni temperaturi (22 °C) in relativni zračni vlagi 45 ± 5 %.



Slika 1. Krüss Processor Tensiometer K100 (foto: www.kruss.de).

¹ Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta,
Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina C. VIII/34, Ljubljana
² Kolpa d.d., Rosalnice 5, Metlika

Preglednica 1. Fizikalne lastnosti in komponente proste površinske energije uporabljenih tekočin.

Tekočina	Gostota [kg/m ³]	Viskoznost [mPa s]	Prosta površinska energija [mJm ⁻²]				
			γ	γ^{AB}	γ^{LW}	γ^+	γ^-
Voda ^a	1000	1,0	72,8	51,0	21,8	25,5	25,5
Formamid ^a	1130	3,6	58,0	19,0	39,0	2,28	39,6
Dijodometan ^a	3330	2,8	50,8	0,0	50,8	0,0	0,0

^aPodatki so iz podatkovne zbirke Krüss Processor Tensiometer K100MK2.

Meritve stičnih kotov z uporabo tenziometra temeljijo na enačbi 1, kjer je F sila, ki potiska ali vleče preizkušane, P je obseg omočenega preizkušanca, γ je površinska napetost tekočine, θ je stični kot (tekočina-trdna snov-zrak), ρ je gostota tekočine, A prečni preizkušanca, d je globina potopitve preizkušanca (položaj preizkušanca), g pa je gravitacijska konstanta (Walinder in Johansson, 2001). Če izmerimo silo, ki deluje na preizkušane in globino potopitve preizkušanca, potem lahko določimo stični kot med preizkušancem in tekočino (Kutnar in sod., 2008):

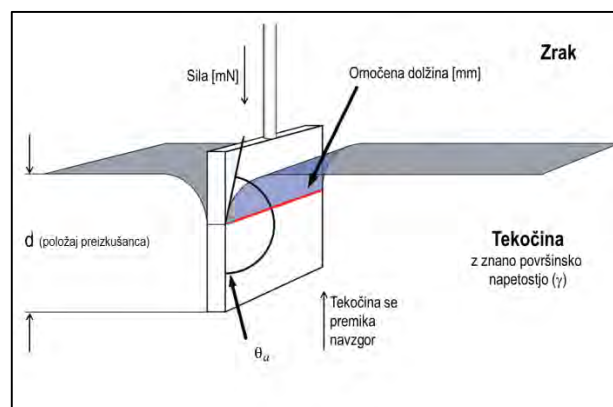
$$F(d) = P\gamma \cos \theta - \rho A d g \quad (1)$$

Hitrost potapljanja preizkušancev smo nastavili na 6 mm/min. Globina potopitve, pri kateri naprava začne z meritvami, je bila 2 mm, globina pri kateri naprava konča z meritvami pa 6 mm. Zaznavna občutljivost aparata na površinski dotik med preizkušancem in tekočino je bila nastavljena na 0,01 g.

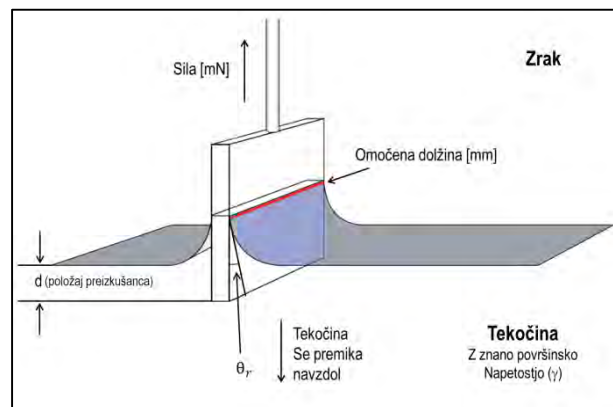
Stične kote Kerrock ploščic z različnimi tekočinami smo pridobili iz grafa izmerjenih sil v odvisnosti od položaja preizkušanca – d (Slika 3). Naklon krivulje, ko preizkušane potapljam v tekočino, določa sprednji stični kot (Slika 2). Zadnji stični kot pa določimo z naklonom krivulje, ko preizkušane vlečemo iz tekočine (Slika 4). V našem primeru smo določili le sprednji stični kot, saj je bil zadnji stični kot 0°.



Slika 2. Sila v odvisnosti od položaja Kerrock preizkušanca med potapljanjem in vlečenjem iz dijodometana.



Slika 3. S potapljanjem preizkušanca v tekočino z znano površinsko napetostjo pridobimo sprednji stični kot (ang. »advancing contact angle«, θ_a).



Slika 4. Pri vlečenju preizkušanca iz tekočine pridobimo zadnji stični kot (ang. »receding contact angle«, θ_r).

Komponente proste površinske energije Kerrocka smo izračunali iz izmerjenih stičnih kotov z uporabo naslednje enačbe (De Meijer in sod., 2000):

$$0,5\gamma_1(1 + \cos\theta) = \sqrt{(\gamma_s^{LW}\gamma_1^{LW})} + \sqrt{(\gamma_s^-\gamma_1^+)} + \sqrt{(\gamma_s^+\gamma_1^-)} \quad (2)$$

Lifshitz-van der Waalovo komponento oziroma nepolarni disperzijski del proste površinske energije (γ_s^{LW}) smo izračunali iz stičnega kota med Kerrockom in dijodometanom (s podpisano številko 1):

$$\gamma_s^{LW} = 0,25\gamma_1^{LW}(1 + \cos\theta)^2 \quad (3)$$

Z znano komponento γ_s^{LW} je možno izračunati kisli (γ_s^+) in bazični (γ_s^-) parameter površinske energije iz stičnih kotov med Kerrockom in vodo (s podpisano številko 2) ter formamidom (s podpisano številko 3) (de Meijer in sod., 2000):

$$\sqrt{\gamma_s^+} = \frac{AF - BD}{CF - CE} \quad (4)$$

in

$$\sqrt{\gamma_s^-} = \frac{BC - AE}{CF - CE} \quad (5)$$

kjer so:

$$\begin{aligned} A &= \gamma_2(1 + \cos\theta) - 2\sqrt{(\gamma_s^{LW} \gamma_2^{LW})} & D &= 2\sqrt{\gamma_2^+} \\ B &= \gamma_3(1 + \cos\theta) - 2\sqrt{(\gamma_s^{LW} \gamma_3^{LW})} & E &= 2\sqrt{\gamma_3^+} \\ C &= 2\sqrt{\gamma_2^-} & F &= 2\sqrt{\gamma_3^-} \end{aligned} \quad (6)$$

Polarno (ali kislinsko-bazično) komponento površinske energije (γ_s^{AB}) dobimo z geometrično sredino dveh parametrov:

$$\gamma_s^{AB} = 2(\gamma_s^+ \gamma_s^-)^{1/2} \quad (7)$$

Skupno površinsko energijo pa z enačbo:

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} \gamma_s^{AB} \quad (8)$$

2.2. Omočenje Kerrocka z lepili za les

Z dinamično metodo Wilhelmyjeve ploščice smo proučevali tudi omočenje Kerrocka z lepili za les. Odločili smo se za uporabo najbolj pogostih lepilnih smol v lesni industriji, zato smo za analizo izbrali:

- urea-formaldehidno (UF) lepilo Lendur 200 (proizvajalec Nafta Lendava d.o.o.),
- melamin-urea-formaldehidno (MUF) lepilo Meldur H97 (proizvajalec Melamin d.d.),
- fenol-formaldehidno (FF) lepilo Borofen B-407/45 (proizvajalec, Fenolit d.d.).



Slika 5. Platinasta ploščica za določevanje površinske napetosti tekočin (levo) in Krüss Processor Tensiometer K100 z lepilnimi smolami UF, MUF in FF (desno).

Pred začetkom ugotavljanja omočenja Kerrocka z lepilnimi smolami smo določili njihovo gostoto in površinsko napetost. Gostoto smo določali s piknometrom, površinsko napetost pa s tenziometrom Krüss Processor Tensiometer K100 z uporabo platinaste ploščice. Z isto napravo smo merili tudi stične kote med Kerrockom in lesom. Meritve so potekale pri sobni temperaturi (22 °C) in relativni zračni vlažnosti $45 \pm 5\%$.



Slika 6. Merjenje površinske napetosti FF lepila z uporabo platinaste ploščice (levo) in merjenje stičnega kota med Kerrockom in FF lepilom (desno).

2.3. Merjenje hrapavosti Kerrock plošč

Z napravo Mitutoyo SurfTest-211 smo izmerili hrapavost grobo brušene strani Kerrock plošče. Meritve smo izvedli po DIN standardu s 25 mm dolgo merilno razdaljo. Na vsaki plošči smo izvedli po 5 meritev, skupno 15 meritev. Tako smo pridobili podatke za aritmetično sredino globine raze (R_a) in maksimalno globino raze (R_{max}).

2.4. Lepljenje lesa in Kerrocka ter preizkušanje strižne trdnosti lepilnega spoja

Uporabili smo standardne, enobarvne (barva 108) Kerrock plošče (12 mm debele, dimenzije 120 mm x 500 mm) in bukove lamele brez napak (5 mm debele, dimenzije 130 mm x 500 mm). Vlažnost lesa je bila 10,6 %, določili pa smo jo po standardu SIST EN 13183-1:2003. Za lepljenje Kerrocka z lesom smo uporabili ista lepila kot pri predhodnih raziskavah. Pri UF lepilu smo uporabili v vodi raztopljen katalizator amonijev sulfat, pri MUF lepilu pa amonijev formiat (AF 3,3). Pri FF lepilu katalizator ni bil potreben. Sestava lepilne mešanice za posamezna lepila je podana v preglednici 2.

Na lesene lamele smo nanесли 200 g/m² lepilne mešanice, nanje pa položili Kerrock plošče tako, da je bila groba stran plošče v stiku z lepilom. Lepljenec smo dali v vročo stiskalnico in jih stisnili. Parametri stiskanja so podani v preglednici 2. Po preteku predvidenega časa stiskanja smo plošče vzeli iz stiskalnice in jih ohladili pri sobni temperaturi. Štiriindvajset ur po stiskanju smo plošče po prilagojenem standardu SIST-TS CEN/TS 13354 (2004) razžagali na preizkušance za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnega spoja in jih nato sedem dni klimatizirali pri standardnih pogojih ($65 \pm 5\%$ zračne vlažnosti, 22 °C).

Preglednica 2. Sestava lepilne mešanice in parametri stiskanja za UF, MUF in FF lepila.

Lepilo	Sestava lepilne mešanice (deli)			Parametri stiskanja		
	Smola	Katalizator	Voda	P [bar]	T [°C]	t [min]
UF (L-200)	96	1	3	15	120	7
MUF (H 97)	98	2		15	140	9
FF (B-407/45)	100	0	0	15	150	12

Preizkus strižne trdnosti lepilnega spoja s tlačno obremenitvijo smo opravili na stroju Zwick Z100, podatke pa smo obdelali s statističnim programom R in Microsoft Excel.

3. Rezultati in razprava

3.1. Prosta površinska energija Kerrocka

Najvišje stične kote smo zabeležili med Kerrockom in demineralizirano vodo (v povprečju 82,19°), sledita formamid (62,62°) in dijodometan (40,66°) (Preglednica 3). Kerrock torej bolje omoči nepolarna tekočina z nizko površinsko napetostjo (kot je dijodometan), omočenje s polarnima tekočinama (formamid in demineralizirana voda) pa je bistveno slabše.

Preglednica 3. Sprednji stični kot med Kerrockom in različnimi tekočinami.

Št. meritve	Stični kot θ_a [°]		
	Dijodometan	Formamid	Demin. voda
Povprečje	40,66	62,62	82,19

Prosta površinska energija Kerrocka znaša 39,7 mJ/m². Nepolarna komponenta (γ^{LW}) znaša 39,3 mJ/m², polarna (γ^{AB}) pa 0,4 mJ/m². Elektron akceptorska (kislina) komponenta (γ^+) znaša 0,0 mJ/m², elektron donorska (bazična) komponenta (γ^-) pa 6,1 mJ/m² (Preglednica 4).

Preglednica 4. Izračunana prosta površinska energija.

Podlaga	Prosta površinska energija [mJ/m ²]				
	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-	γ
KERROCK	39,3	0,4	0,0	6,1	39,7

Največji vpliv na površinsko energijo Kerrocka imata PMMA in ATH, saj sta tudi njegovi najpomembnejši sestavini. V literaturi ni bilo moč najti podatka o prosti površinski energiji Kerrocka ali njemu podobnih materialov, lahko pa primerjamo ugotovitve avtorjev, ki so proučevali površinske energije njegovih glavnih sestavin. PMMA ima na svoji površini zelo nepolarne metilne (-CH₃) skupine, vendar pa so na isti površini prisotne tudi hidrofilne (polarne) estrske skupine, ki zmanjšajo stični kot PMMA z vodo celo do 68° (Ma in sod., 2007). V literaturi so dostopni podatki o vrednostih proste površinske

energije PMMA med 40,6 in 41,9 mJ/m² (Radelczuk in sod., 2002), kar je za 0,9 do 2,2 mJ/m² več od proste površinske energije Kerrocka, ki smo jo izmerili. Večje razlike se pojavijo pri ostalih komponentah proste površinske energije, predvsem pri elektron-donorski komponenti (γ^-). Ugotavljamo, da je površina Kerrocka monopolarna, oziroma izraža le elektron-donorske interakcije (γ^-), medtem ko elektron-akceptorskega parametra ni moč zaznati, kar se ujema z ugotovitvami avtorjev, ki so proučevali površinsko energijo PMMA (Chibowski in sod., 2002; Radelczuk in sod., 2002). O površinski energiji ATH pa je v literaturi zelo malo podatkov. Bunker in sod. (2008) so z metodo inverzne plinske kromatografije izračunali, da površinska energija ATH znaša 215 mJ/m², delo adhezije med PMMA in ATH pa po podatkih istih avtorjev znaša 140 mJ/m².

Sodeč po teh podatkih lahko sklepamo, da je PMMA v proučevanih ploščah Kerrocka popolnoma prekril ATH delce.

Na proučevanje proste površinske energije PMMA pa ima pomemben vpliv tudi relativna zračna vlažnost eksperimentalnega okolja. Holysz in sod. (2008) so pri 15 % relativni vlažnosti zabeležili le 35,5 mJ/m² proste površinske energije, pri 35 % relativni zračni vlažnosti pa 37,5 mJ/m² proste površinske energije. Z nadaljnjim dvigom relativne zračne vlažnosti pa prosta površinska energija linearno upada. Slednje si razlagamo z zmanjšano elektron-donorsko interakcijo med vodo in PMMA.

Pri ugotavljanju kompatibilnosti Kerrocka in lesa so pomembne tudi lastnosti proste površinske energije lesa. V Preglednici 5 so podane vrednosti komponent proste površinske energije lesa bukve (Gerardin in sod., 2007). Prosta površinska energija bukve je v primerjavi s Kerrockom za 18,9 mJ/m² večja.

Pri površinski energiji bukve je zaznavna elektron-akceptorska komponenta (γ^+), ki je pri Kerrocku nezaznavna, večja pa je tudi vrednost elektron-donorske komponente. Verjetno najpomembnejša razlika pa je v polarni komponenti (γ^{AB}), ki je pri Kerrocku 0,4 mJ/m², pri lesu bukve pa 9,1 mJ/m².

Preglednica 5. Komponente proste površinske Energije in skupna površinska energija lesa bukve (Gerardin in sod., 2007).

Drevesna vrsta	Prosta površinska energija (mJ m ⁻²)				
	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-	γ
Bukev	49,5	9,1	1,5	13,5	58,6

3.2. Omočenje Kerrocka z lepili za les

Najvišjo povprečno površinsko napetost med proučevanimi lepili je imelo lepilo MUF (73,34 mJ/m²), pri katerem smo izmerili tudi najvišjo gostoto (1271 kg/m³). Povprečna površinska napetost UF je bila 72,27 mJ/m², njegova gostota pa 1286 kg/m³. FF lepilo je imelo najmanjšo površinsko napetost (51,21 mJ/m²) in najnižjo gostoto (1190 kg/m³).

Lepili UF in MUF omočita Kerrock, saj je njun stični kot s tem kompozitnim materialom manjši od 90°. Pri MUF lepilu smo zabeležili najmanjši stični kot (79,86°), vendar pa je potrebno opozoriti, da so med meritvami velike razlike, saj je najnižji izmerjeni stični kot znašal 70,52°, najvišji pa kar 91,46°. Povprečna vrednost stičnega kota med FF lepilom in Kerrockom je na meji omočljivosti, saj znaša 90,62° (Preglednica 6).

3.3. Hrapavost Kerrock plošč

Povprečna aritmetična sredina raze (R_a) je znašala 7,8 μm, povprečna maksimalna globina raze (R_{max}) pa je znašala 57,6 μm.

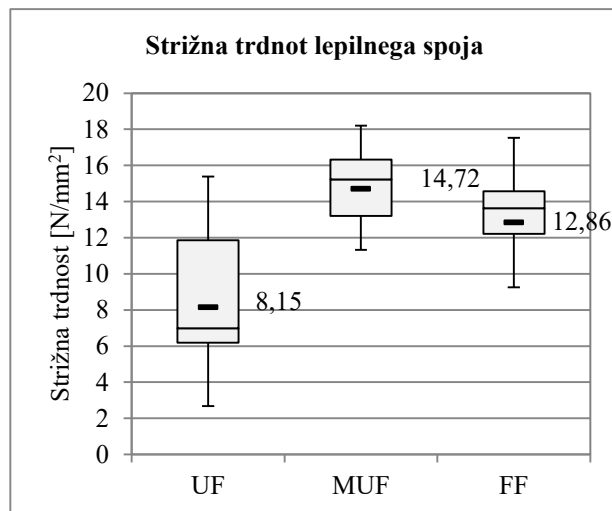
3.4. Strižna trdnost lepilnega spoja

Najvišjo povprečno vrednost strižne trdnosti lepilnega spoja med Kerrockom in lesom smo ugotovili pri lepljencih z MUF lepilom (14,72 N/mm²), kjer je bil tudi najnižji standardni odklon (Slika 7). Sledili so lepljenci z FF lepilom (12,86 N/mm², standardni odklon: 2,96 N/mm²), najnižje strižne trdnosti lepilnega spoja pa smo ugotovili pri lepljencih z UF lepilom (8,15 N/mm²), ki so imeli tudi najvišji standardni odklon (3,53 N/mm²). Pri vseh preizkušancih je prišlo do loma po lepilnem spoju.

Izmed vseh lepljencev le UF spoji niso dosegli povprečne vrednosti, ki jo zahteva standard (10,00 N/mm²). Analiza variance je pokazala, da obstajajo statistično značilne razlike z 99 % stopnjo zaupanja med preizkušanci z UF in MUF lepilom, ter med lepljenci z UF in FF lepilom. Med preizkušanci z MUF in FF lepilom ni statistično značilnih razlik.

Ugotovitve se delno ujemajo z rezultati omočenja Kerrocka z UF, MUF in FF. Najboljše omočenje smo namreč zabeležili pri MUF lepilu, ki je razvilo tudi najmočnejši lepilni spoj. Pri FF smo ugotovili slabo omočenje, a je kljub temu povprečna trdnost lepilnega spoja pri tem lepilu bila dobra, oziroma kar za več kot

4 N/mm² večja od povprečne strižne trdnosti UF lepilnega spoja. To je seveda posledica lastnosti samih lepil, saj je znano, da je popolno utrjen FF lepilni spoj trden, tog in duromeren, medtem ko je utrjena UF smola sicer trdna, a krhka.



Slika 7. Strižna trdnost suhih spojev lepljenih z UF, MUF in FF lepilom.

4. Sklepi

Ugotovili smo, da je z lepili, ki se pogosto uporabljajo v lesni industriji, mogoče lepiti Kerrock in les. Ugotovili smo, da dobro omočenje ne pomeni nujno tudi dobre adhezije med Kerrockom in lesom. Zaradi tega sklepamo, da sta glavna dejavnika, ki vplivata na adhezijo med Kerrockom in lesom mehanske lastnosti utrjenega lepilnega spoja (njegova togost oziroma krhkost) in hrapavost površine Kerrocka.

Zahvala

Prispevek je nastal v okviru projekta KROP Kolpa d.d. - 000477, ki so ga financirali Ministrstvo za gospodarski razvoj in tehnologijo (MGRT), Evropska unija ter podjetje Kolpa, proizvodnja in predelava plastičnih mas, d.d., Metlika in v okviru raziskovalnega programa P4-0015 »Les in lignocelulozni kompoziti«, ki ga financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost RS.

Preglednica 6. Povprečne vrednosti površinske napetosti lepil UF, MUF in FF ter stični koti med njimi in kompozitnim materialom Kerrock.

Lepilo	Gostota [kg/m ³]	Površinska napetost [mJ/m ²]			Stični kot med Kerrockom in lepilom [°]			
		Meritev		Povprečje	Meritev			Povprečje
		1	2		1	2	3	
UF	1268	72,21	72,34	72,27	84,30	90,75	85,81	86,95
MUF	1271	73,32	73,35	73,34	70,52	77,56	91,49	79,86
FF	1190	51,38	51,04	51,21	91,49	89,85	90,51	90,62

Literatura

1. Bunker S. P., Alsina M. F., Mundra M. K., Guerra S. 2008. Investigation of cracking behavior of halogen free flame retardant systems. International wire and cable symposium: proceedings of the 57th IWCS. http://iwcs.omnibooksonline.com/data/papers/2008/4_2.pdf (april 2013).
2. Chibowski E., Ontiveros-Ortega A., Perea-Carpio R. (2002). On the interpretation of contact angle hysteresis. *Journal of adhesion science and technology*, 16 (10). Str.: 1367-1404.
3. De Meijer M., Haemers S., Cobben W., Militz H. (2000). Surface energy determinations of wood: Comparison of methods and wood species. *Langmuir*, 16(24). Str.: 9352-9359.
4. Gerardin P., Petric M., Petrissans M., Lambert J., Ehrhardt J. J. 2007. Evolution of wood surface free energy after heat treatment. *Polymer degradation and stability*, 92 (4). Str.: 653-657.
5. Holysz L., Chibowski E., Terpilowski K. 2008. Influence of ambient humidity on the apparent surface free energy of poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Vol. 5. Mittal K. L. Zeist, VST, str.: 95 – 111.
6. Kutnar A., Kamke F. A., Petric M., Šernek M. 2008. The influence of viscoelastic thermal compression on the chemistry and surface energetics of wood. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 329 (1-2). Str.: 82-86.
7. Ma Y., Cao X. Y., Feng X. J., Ma Y. M., Zou H. 2007. Fabrication of superhydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90 degrees. *Polymer*, 48 (26). 7455-7460.
8. Radelczuk, H., Holysz L., Chibowski E. 2002. Comparison of the Lifshitz–van der Waals/acid–base and contact angle hysteresis approaches for determination of solid surface free energy. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 16 (12). Str.: 1547-1568.
9. SIST-TS CEN/TS 13354. 2004. Masivne lesne plošče – Kakovost zlepljenosti – Preskusna metoda: 10 str.
10. Walinder, M. E. P., Johansson I. 2001. Measurement of wood wettability by the Wilhelmy method - Part 1. Contamination of probe liquids by extractives. *Holzforschung*, 55, str.: 21-32.