



Raksturojošās kontaktleņķa vērtības un virsmas enerģijas noteikšana koksnei

Determination of the Characteristic Value of the Contact Angle and Surface Energy for Wood

Tatjana Rubina

LLU Matemātikas katedra
Department of Mathematics, LLU
e-mail: Tatjana.Zukova@inbox.lv

Egils Stalidzāns

LLU Datoru sistēmu katedra
Department of Computer Systems, LLU
e-mail: Egils.Stalidzans@llu.lv

Fredijs Dimiņš, Pēteris Kūka, Andris Morozovs

LLU Ķīmijas katedra
Department of Chemistry, LLU
e-mail: Andris.Morozovs@llu.lv

Abstract. The roughness and structural or compositional heterogeneity of wooden surface causes significant differences in the contact angle. Wooden surface does not correspond to all mentioned prerequisites to gain a stable value of the contact angle. Therefore during measurements one can observe exponential decrease in the contact angle value until the drop fully soaks into the wood. Assuming that rapid contact angle changes are consequences of hydrodynamic processes, a hypothesis can be advanced that the characteristic value of the contact angle is the extrapolation of the linear period of contact angle changes in time to the moment of drop forming. Modelling a drop with constant contact surface with wood and constant speed of the change in the volume suggests that at the starting period the changes have to be close to linearly decreasing ones. Thus it is assumed that characteristic value of the contact angle is the y-intercept of linear approximation of the linear period of contact angle dynamics excluding nonlinear changes in the contact angle. A methodology is developed to calculate the characteristic contact angle excluding the influence of nonlinear part that corresponds to transition processes. It is assumed that nonlinear part of measurements is the part that does not fit into the one standard deviation wide corridor around the linear approximation of all the set of measurements. The influence of nonlinear part on the contact angle using different test liquids decreases in the following sequence (from high to low): formamide>ethylene glycol>water=diiodomethane. To simplify the measurement procedure it is proposed to start the measurements when nonlinear processes are finished. The measurements can be started (influence of non-linear part has ended) the soonest in case of formamide on non-sanded wood transversally to the fibre (after 4.4 s), and the latest in case of diiodomethane on sanded wood transversally to the fibre (after 40.0 s). Replacing linearly approximated values of the contact angle (θ) with the corrected ones (θ'), the surface tension (σ_{sb}) calculated after acid-base method increases by 1-2%, and in case of Owens-Wendt-Rabel and Kaelble method – by 2-6%.

Key words: wood, contact angle, sessile drop, surface energy.

Ievads

Mūsdienās būtiska ir koksnes resursu racionāla izmantošana, tāpēc praktiski visa kokapstrāde ir saistīta ar līmju un pārklājumu izmantošanu. Koksnes izstrādājuma lietošanas laikā pārklājumus nākas atjaunot to samērā īsā kalpošanas laika dēļ. Līmējuma vai pārklājuma noturība ir atkarīga no līmes vai pārklājuma kārtiņas uzklājuma vienmērīguma un no

tās saistības ar koksni, ko nodrošina labas adhēzijas izveidošanās.

Koksne ir porains, caurlaidīgs, higroskopisks, anizotrops, bioloģisks materiāls ar ārkārtēji lielu ķīmisko dažādību un fizikālo īpašību mainīgumu. Līmējuma vai pārklājuma saistību ar koksni nodrošina ļoti daudzi mainīgie lielumi, no kuriem galvenie ir: a) līmes vai pārklājuma īpašības; b) koksnes īpašības;

c) ekspluatācijas apstākļi. Koksnes īpašību atšķirības starp vienas sugas atsevišķiem kokiem ir pietiekami nozīmīgas, lai visnotaļ izmainītu līmējuma vai pārklājuma izturību (Bowyer et al., 2003; Smith et al., 2003; Dinwoodie, 2000; Уголев, 2001).

Lai pētītu un prognozētu koksnes (Gérardin et al., 2007; Aydın, 2004; Gindl et al., 2004), kā arī sasmalcinātas koksnes vai tās šķiedras saturošu kompozītu (Qin, Holmbom, 2008; Gupta et al., 2007; Garcia et al., 2006) virsmas slapināšanos ar šķidrumiem, pēdējo desmit gadu laikā tiek izmantoti šķidruma un cietas virsmas veidotā kontaktleņķa (saukta arī par malas leņķi), ko veido pieskare piliena kontūrai saskares punktā ar cietu virsmu, mērījumi (1. att.). Kontaktleņķi galvenokārt nosaka ar divām metodēm: tieši mērot leņķi piliena kontūras pieskarei ar goniometru (piliena metode) (Qin, Holmbom, 2008; Gupta et al., 2007; Aydın, 2004; Gindl et al., 2004) vai mērot svara izmaiņu paraugam, to iegremdējot un izvelkot no šķidruma (Vilhelmī metode) (Gérardin et al., 2007; Garcia et al., 2006). Ar piliena metodi var noteikt gan statisko, gan dinamisko kontaktleņķi. Statisko kontaktleņķi mēra uz virsmas sēdošam, konstanta tilpuma pilienam. Dinamiskā kontaktleņķa mērīšanas laikā sēdoša piliena tilpumu palielina (augošais) vai samazina (dilstošais), vai arī ļaujot pilienam noripot pa slīpu virsmu un mērot kontaktleņķi piliena priekšā un aizmugurē. Sēdoša piliena un Vilhelmī metodei katrai ir savas priekšrocības un trūkumi. Kontaktleņķa mērījums ar piliena metodi raksturo slapināšanos ļoti mazam virsmas laukumam ($2\text{--}10\text{ mm}^2$), tādēļ, lai noskanētu visu virsmu, nepieciešams veikt daudz mērījumu. Savukārt Vilhelmī metodes trūkums ir tas, ka kontaktleņķa aprēķinam izmanto slapināšanas perimetru, kurš virsmas raupjuma dēļ ir lielāks par ģeometrisku un izmainās parauga iegremdēšanas un izcelšanas laikā koksnes uzbrišanas dēļ.

Neatkarīgi no lietotās metodes stabils kontaktleņķa vērtības iegūšanai nepieciešams, lai pētāmā objekta virsma būtu līdzena, homogēna, necaurlaidīga un ķīmiski inerta attiecībā pret testa šķidrumu. Koksnes virsmas raupjums un strukturālā

vai sastāva heterogenitāte izraisa ievērojamas kontaktleņķa atšķirības. Koksnes virsmai neīstenojas neviena no minētajām prasībām stabila kontaktleņķa vērtības iegūšanai, tāpēc mērījumu laikā novēro eksponenciālu kontaktleņķa vērtības samazināšanos, līdz pilieni pilnībā iesūcas koksnē.

Koksnes porainās struktūras dēļ uz koksnes virsmas uzliktais pilieni porās iesprosto gaisu, līdz ar to piliena robežvirsmas ar koksni ir mazāka par piliena noklāto. Iesprostotā gaisa burbuļa robežvirsmas ar šķidruma pilieni virsmas spraigums atšķiras no koksnes un šķidruma robežvirsmas spraiguma, kas izmaina kontaktleņķi. Iesprostotais gaiss var izdalīties difūzijas ceļā caur šķidrumu vai caur koksni, kam nepieciešams laiks, kas atkarīgs no koksnes un šķidruma gāzu caurlaidības (Unsal et al., 2004, 2005). Šķidruma iesūkšanās koksnē samazina piliena tilpumu, un tā sekas ir kontaktleņķa samazināšanās.

Pieņemot, ka straujas kontaktleņķa izmaiņas ir hidrodinamisko procesu sekas, var izvirzīt hipotēzi, ka koksni raksturojošā kontaktleņķa vērtība ir leņķa izmaiņas laikā lineārā posma ekstrapolācija uz piliena veidošanās sākuma momentu.

Materiāli un metode

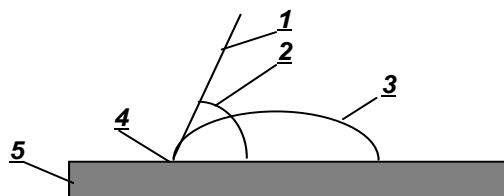
Materiāli

Priedes (*Pinus Sylvestris* L.) kodolkoksnes paraugus ($15 \times 25 \times 50$) mm un ($20 \times 100 \times 100$) mm (radiālā, tangenciālā un šķiedras virzienā) izžāģēja no dēļiem bez koksnes vainām. Paraugus kondicionēja $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā un 50% gaisa relatīvā mitrumā līdz konstantai masai.

Kontaktleņķa mērīšanai par testa šķidrumiem izmantoja dijdodmetānu, etilēnglikolu, formamīdu un demineralizētu ūdeni (skat. 1. tabulu).

Aparatūra un metode

Kontaktleņķi noteica ar kontaktleņķu mērīšanas iekārtu OCA20 (Dataphysics), kas aprīkota ar videokameru, elektronisko dozēšanas iekārtu E-MD un četrām $500\text{ }\mu\text{L}$ gāzes ciešām šļircēm DS500/GT (Hamilton). Testa šķidruma padeves



1. att. Šķidruma piliena uz cietas virsmas kontaktleņķis: 1 – pieskare piliena kontūrai tās perimetrā, 2 – kontaktleņķis, 3 – piliena kontūra, 4 – piliena perimetra punkts, kurā konstruēta pieskare, 5 – cietā virsma.

Fig. 1. The contact angle of liquid drop on solid surface: 1 – tangent of drop profile on its perimeter,

2 – contact angle, 3 – drop profile, 4 – point on perimeter of drop where tangent is drawn, 5 – solid surface.

1. tabula / Table 1

Kontaktleņķa mērīšanai izmantotie testa šķidrumi un piliena veidošana
Test liquids and drop development used for contact angle measurement

Testa šķidrums / Test liquid	Tīrība / Purity	Ražotājs / Producer	Piliena tilpums / Volume of drop, μL	Piliena veidošanas ātrums / Speed of drop formation, μL s ⁻¹
Dijodmetāns / Diiodomethane	99+%, stabilizēts / 99+%, stabilised	ACROS organics	2.0	1.0
Etilēnglikols / Ethylene glycol	99+%, sevišķi tīrs / 99+%, extra pure	ACROS organics	6.0	1.0
Formamīds / Formamide	99.5+%, sevišķi tīrs / 99.5+%, extra pure	ACROS organics	8.0	2.7
Attīrīts ūdens / Purified water	filtrēts ar apgrieztu osmozi, demineralizēts attīrīšanas sistēmā TKA 0.2 μS / reverse osmosis filtered, demineralised in purifying system TKA 0.2 μS	LLU Ķīmijas katedras laboratorija / Laboratory of the Department of Chemistry of LLU	10.0	2.0

ātrums un piliena tilpums dots 1. tabulā. Kontaktleņķi noteica pēc videosignāla apstrādes ar Laplasa-Junga piliena kontūras nogludināšanas un optimizācijas metodi ar maksimālo ātrumu, izmantojot dinamiskās izsekošanas režīmu rezultātu reģistrēšanai. Rezultātu tabulā fiksēja mērījuma numuru, kontaktleņķi (grādi), piliena augstumu (mm), piliena bāzes diametru (mm) un piliena vecumu (ms). Piliena augstuma un bāzes diametra mērogošanas koeficientu noteica pēc dozēšanas adatas attēla ārējā diametra (pikseli mm⁻¹), izmantojot OCA20 mērogošanas funkciju.

Kontaktleņķa mērījumus veica testa šķidruma piliena profilam gan uz neapstrādātas, gan uz virsmas, kas slīpēta ar smilšpapīru (graudu raupjums 400), koksnes šķiedru virzienā un tām perpendikulāri.

Rezultāti un diskusija

Ievadā minētās koksnes īpatnības (raupjums, heterogenitāte, caurlaidība un ķīmiskā aktivitāte) nosaka mērījumu rezultātu dinamisku nestabilitāti. Koksnes virsma ātri izmainās apkārtējās vides ietekmē (Gardner, 1996), tāpēc visi mērījumi veikti ar vienu un to pašu paraugu, kam puse no virsmas slīpēta ar smilšpapīru tieši pirms mērījumu veikšanas, lai to salīdzinātu ar novecojušos virsmu. Kontaktleņķa papildu nestabilitāti mērījumu sākuma posmā izraisa pārejas procesi, kas saistīti ar piliena veidošanos un stabilizāciju. Līdz ar to jānoskaidro, kāda rakstura likne būtu sagaidāma, ja pārejas procesi netraucētu mērījumus. Kontaktleņķa θ izmaiņu gaidāmais raksturs modelēts, balstoties uz pieņēmumu, ka

piliena forma ir lodes segments (2. att.), piliena bāzes rādiuss (a) laikā nemainās, un piliena tilpuma (V) samazināšanās ātrums ir konstants. Lodes segmenta tilpumu aprēķina pēc formulas (1) (Бронштейн, Семендяев, 1967):

$$V = h^3 \frac{\pi}{6} + h \frac{a^2 \pi}{2} = \frac{1}{3} \pi h^2 (3r - h), \quad (1)$$

kur

V – lodes segmenta tilpums, μL;
 a – piliena saskares virsmas ar koksni rādiuss, mm;
 r – lodes rādiuss, mm;
 h – piliena augstums, mm.

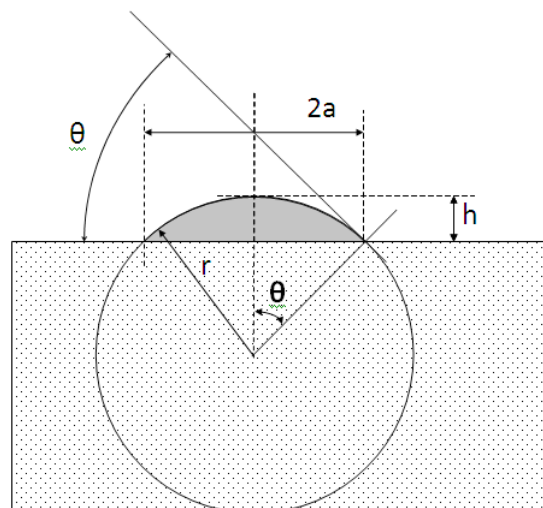
No izteiksmes (1) var iegūt sakarību (2):

$$r = \frac{a^2 + h^2}{2h}. \quad (2)$$

Kontaktleņķis θ ir aprēķināms pēc formulas (3) (Бронштейн, Семендяев, 1967):

$$\theta = \arccos\left(\frac{r-h}{r}\right). \quad (3)$$

3. attēlā redzams kontaktleņķa θ izmaiņas modelis pilienam ar konstantu tilpuma samazināšanās ātrumu. Redzams, ka modelī pie lielākām leņķu vērtībām



2. att. Piliena kontaktleņķa izmaiņas modelēšana ar lodes segmenta šķērsgriezumu:

θ – kontaktleņķis, h – piliena augstums, r – lodes rādiuss, a – piliena un parauga saskares virsmas rādiuss.

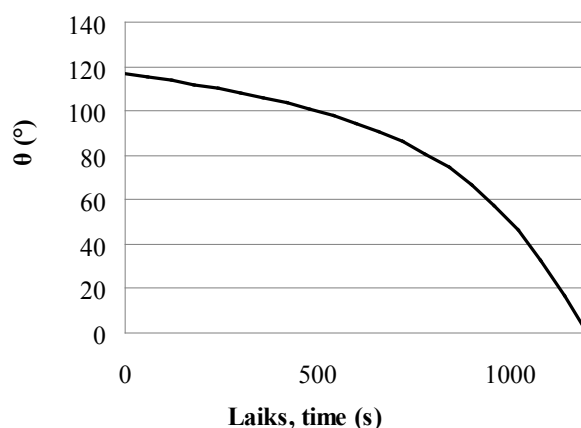
Zīmējuma tekstūra: punktētais laukums – paraugs, tonētais laukums – pilienis.

Fig. 2. Modelling of the contact angle of a drop by a segment section of a sphere:

θ – contact angle, h – height of the drop, r – radius of the sphere,

a – radius of drop and sample contact surface.

Pattern: dotted area – sample, shaded area – a drop.



3. att. Kontaktleņķa θ izmaiņas dinamika laikā, pieņemot, ka piliena forma ir lodes segmenta ar lineāri dilstošu tilpumu un konstantu piliena robežvirsmu ar koksni.

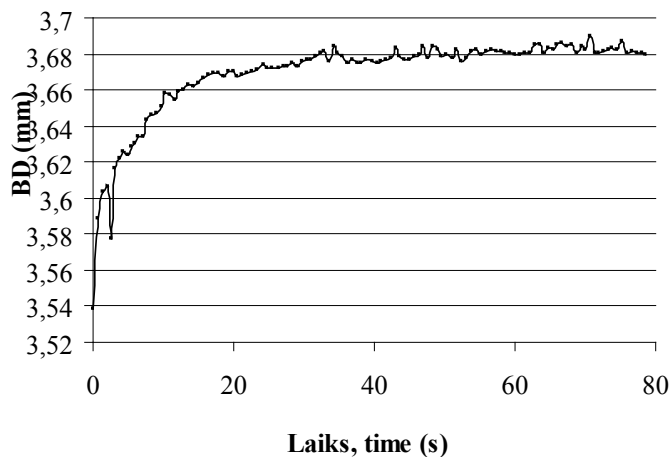
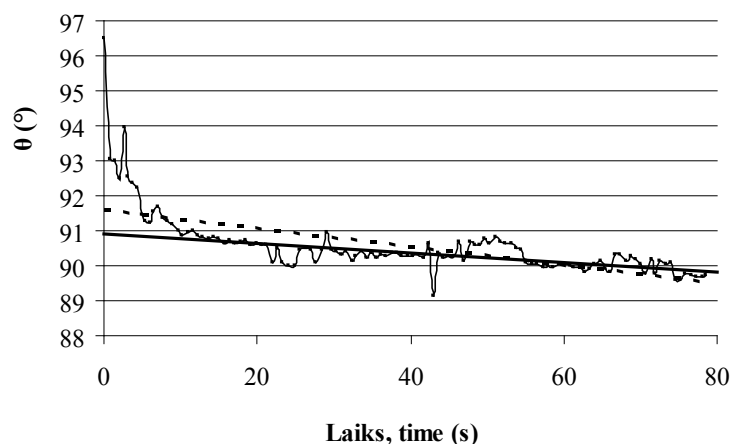
Fig. 3. Dynamics of the contact angle θ assuming that drop has the form of a segment of a sphere, volume of a drop is lineary decreasing, and radius of drop and interface with wood is constant.

Līknes dilšanas raksturs ir ļoti tuvs lineāram. Tātad kontaktleņķa mērījumu sākumposmā vērojamā izteikti nelineārā samazināšanās nav saistāma ar lineāru piliena tilpuma samazināšanos, tam iesūcoties koksnē. To var uzskatīt par pārejas procesu ietekmi (piliena formas ieņemšana, gaisa izspiešana no koksnes porām u.c.), kā arī piliena izplešanos pa virsmu (4. att.), ko neņem vērā modelis.

Pamatojoties uz iepriekš gūto atziņu, kontaktleņķa θ vērtības noteikšana balstāma uz grafika lineārās

daļas lineārās aproksimācijas θ_{lin}' projekciju uz kontaktleņķa ass, kura, pretstatā visa grafika lineārai aproksimācijai θ_{lin} , neņem vērā pārejas procesu raksturojošās nelineāri dilstošās daļas ietekmi (5. att.).

Lai noteiktu, kurā līknes posmā vairs nav novērojama būtiska nelineārās dilstošās daļas ietekme, kopējais mērījuma laiks tiek sadalīts 10 vienādos laika posmos, un pa posmiem tiek veikta lineārā aproksimācija (6. att.), sākot no laika

4. att. Piliena robežvirsmas ar koksni diametra (BD) dinamika.Fig. 4. Dynamics of base diameter (BD) of drop interface with wood.5. att. Kontaktleņķa θ dinamikas eksperimentālo datu lineārā aproksimācija visā laika diapazonā (θ_{lin}) – pārtrauktā taisne; datu lineārā aproksimācija laika posmā, kas neietver nelineāro daļu (θ_{lin}') – nepārtrauktā taisne.Fig. 5. Linear approximation in the whole time range (θ_{lin}) of experimental data of contact angle θ dynamics – dashed line; linear approximation of time range excluding non-linear part (θ_{lin}') – uninterrupted line.

momenta „0”. Tiek meklēts pirmais posms, kura lineārā aproksimācija nešķērso visa grafika lineārās aproksimācijas (θ_{lin}) vienas standartnovirzes koridora augšējo malu. Kad šis posms ir atrasts, tiek veikta jauna to datu daļas lineārā aproksimācija (θ_{lin}'), kura sākas ar atrasto posmu un beidzas līdz ar mērījuma beigām. Šīs lineārās regresijas brīvais loceklis ir meklētā kontaktleņķa θ' raksturīgā vērtība. Atkarībā no mērījumu skaita un vēlamās precizitātes laiku var sadalīt vairāk vai mazāk posmos. Palielinot posmu skaitu, var nonākt līdz pārāk mazam mērījumu skaitam posmā, kas rada viena mērījuma pārāk lielu ietekmi uz posma lineāro aproksimāciju.

Visa grafika lineārās aproksimācijas standartnovirzes koridors tiek noteikts, izdarot lineāru

aproksimāciju x_{lin} pēc laika visā kontaktleņķu līknes garumā. Standartnovirzi $s_{\theta_{lin}}$ nosaka pēc pielāgotās standartnovirzes (Ennos, 2000) formulas (4):

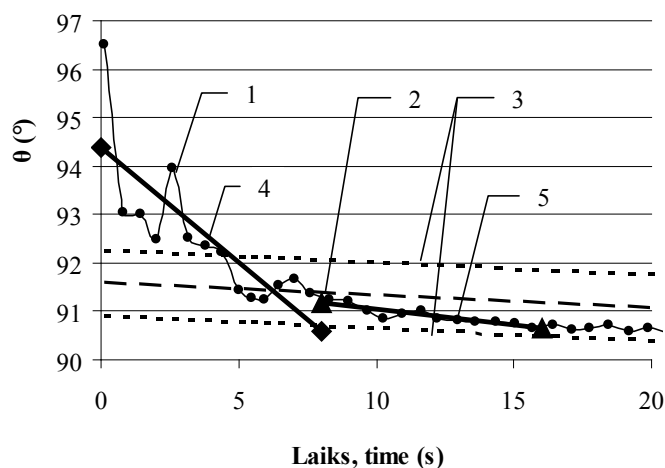
$$s_{\theta_{lin}} = \sqrt{\frac{\sum (\theta_i - \theta_{lin})^2}{N - 1}}, \quad (4)$$

kur

θ_i – kontaktleņķa mērījums laika momentā i , °;

θ_{lin} – lineārās aproksimācijas vērtība laika momentā i , °;

N – mērījumu skaits kontaktleņķa dinamikas grafikā.



6. att. Kontaktleņķa θ dinamikas (1) nelineārās daļas noteikšana ar lineāro aproksimāciju visā laika diapazonā (θ_{lin}) (2), vienas standartnovirzes koridoris ap lineāro aproksimāciju ($\theta_{lin} + s$ un $\theta_{lin} - s$) (3), laika posma 0-8 sekundes lineārā aproksimācija (θ_{lin} (0-8)) (4) un laika posma 8-16 sekundes lineārā aproksimācija (θ_{lin} (8-16)) (5).

Fig. 6. Determination of nonlinear part of contact angle θ dynamics (1) by linear approximation in the whole time range (θ_{lin}) (2), one standard deviation wide corridor around the linear approximation ($\theta_{lin} + s$ and $\theta_{lin} - s$) (3), linear approximation of time range 0-8 seconds (θ_{lin} (0-8)) (4), and linear approximation of time range 8-16 seconds (θ_{lin} (8-16)) (5).

Standartnovirzes koridora augšējo malu veido taisne $\theta_{lin} + s$, bet apakšējo malu – taisne $\theta_{lin} - s$.

Atdalot kontaktleņķu izmaiņas dinamikas līknēs nelineāri dilstošo komponenti no lineārās pēc iepriekš aprakstītās metodikas, rodas divas raksturīgu gadījumu kopas. Visbiežāk novērojamais līknes raksturs ir nelineāri dilstoša līkne sākuma daļā, kas turpinājumā pāriet uz lineāri dilstošu. Tomēr pastāv arī līknes, kuras atbilst piedāvātajiem linearitātes kritērijiem visā to garumā.

Nelineārās daļas beigas t_n (pēdējā nelineārā posma beigu moments) norāda laika momentu, pēc kura mērījumos vairs nav būtiskas nelineārās daļas ietekmes. Tātad to var izmantot mērījumu procedūras vienkāršošanai, nosakot nelineārās komponentes ietekmes beigu momentu konkrētiem testa šķidrumiem.

Apkopojot datus par dažādiem testa šķidrumiem, iegūti dati par nelineārās daļas beigu momentu t_n un to standartnovirzi s_n (2. tabula). Nelineārā daļa visātrāk beidzas formamīdam gadījumā ar neslīpētu paraugu garenvirzienā (4.4 s), bet visvēlāk – dijudmetānam gadījumā ar slīpētu koksni šķiedru virzienā (40.0 s). Lai vienkāršotu mērījumu procedūru, neveicot mērījumus nelineārās daļas posmā, iesakām sākt mērījumus laika momentā t_m , kas tiek aprēķināts pēc formulas (5):

$$t_m = t_n + 3s_n. \quad (5)$$

Tādējādi mērījumi tiktu sākti 3 standartnoviržu attālumā no eksperimentāli noteiktās t_n vērtības, nodrošinot 99.7% varbūtību, ka nelineārā daļa ir beigusies. Laika momentā t_m pēc piliena novietošanas uz koksnes parauga uzsāktie kontaktleņķa mērījumi atbilst pirmās kārtas regresijas vienādojumam (6), un tā brīvais loceklis b būs meklētā raksturīgā kontaktleņķa vērtība:

$$y = -ax + b. \quad (6)$$

2. tabulā apkopotas kontaktleņķu θ vidējās vērtības, kas iegūtas visa grafika lineārās aproksimācijas krustojumā ar vertikālo asi (projekcija uz θ ass), salīdzinājumā ar raksturīgo kontaktleņķa vērtību θ' – kontaktleņķa vērtību grafika lineārās daļas aproksimācijas brīvo locekli. Nelineārās daļas ietekme $\theta - \theta'$ dažādiem testa šķidrumiem (nosaukti dilstošā secībā): formamīdam – 16-21%, etilēnglikolam – 7-16%, ūdenim 1-4% un dijudmetānam 1-4%. Tā kā pēdējiem diviem nosauktajiem testa šķidrumiem nelineārās daļas ietekme ir neliela (līdz 4%), tad to varētu arī ignorēt un uzskatīt, ka kontaktleņķa izmaiņa ir lineāra visā mērījumu diapazonā.

Lai raksturotu kontaktleņķu θ un θ' vērtību noteikšanas metodes ietekmi uz koksnes virsmas brīvās enerģijas vērtībām, tās aprēķinātas ar divām metodēm: skābes-bāzes metodi (Della Volpe et al., 2004; Shalel-Levanon, Marmur, 2003; Gardner, 1996) un Owens, Wendt, Rabel un Kaelble (OWRK) metodi (Gindl et al., 2001).

2. tabula / Table 2

Kontaktleņķa θ eksperimentālie rezultāti, ieteicamais mērījumu uzsākšanas laiks un nelineārās daļas ietekme ($\theta-\theta'$)
Experimental results of contact angle θ measurement, suggested starting time of measurements, and impact of the nonlinear part ($\theta-\theta'$)

Testa šķidrums / Test liquid	Skaits / Number	Nelineārās daļas beigas t_n (t_n vidējā vērtība; t_n standartnovirze s_n) / The end of nonlinear part t_n (t_n mean; t_n standard deviation s_n), s	Ieteicamais mērījumu uzsākšanas laiks t_m / Suggested starting time of measurements t_m , s	θ (<0.05)	θ' (<0.05)	$\theta-\theta'$
Neslīpēts, garenvirzienā / Non-sanded, longitudinally						
Ūdens / Water	10	8.2; 4.1	20.5	80.1±8.0	77.9±9.3	2.2 (3%)
Etilēnglikols / Ethylene glycol	7	3.4; 1.5	7.9	33.5±4.9	28.2±4.1	5.3 (16%)
Dijodmetāns / Diiodomethane	6	7.8; 1.6	12.6	27.1±4.8	26.1±4.9	1.0 (4%)
Formamīds / Formamide	—	—	—	—	—	—
Neslīpēts, šķērsvirzienā / Non-sanded, transversally						
Ūdens / Water	9	3.8; 3.7	14.9	109.4±6.6	108.5±7.7	0.9 (1%)
Etilēnglikols / Ethylene glycol	6	7.9; 4.7	22.0	47.2±5.9	40.9±6.3	6.3 (7%)
Dijodmetāns / Diiodomethane	5	4.6; 5.0	19.6	46.1±4.3	45.0±5.2	1.1 (3%)
Formamīds / Formamide	4	1.7; 0.9	4.4	43.5±11.1	34.6±8.5	9.0 (21%)
Slīpēts (raupjums 400), garenvirzienā / Sanded (grid 400), longitudinally						
Ūdens / Water	9	11.2; 1.8	16.6	96.2±6.7	92.5±7.0	3.7 (4%)
Etilēnglikols / Ethylene glycol	6	11.3; 3.7	22.4	54.1±11.9	47.6±11.7	6.5 (12%)
Dijodmetāns / Diiodomethane	6	6.8; 7.7	29.9	59.3±11.2	58.9±11.6	0.4 (1%)
Formamīds / Formamide	9	4.2; 4.3	17.1	50.7±9.2	41.6±9.7	9.1 (18%)
Slīpēts (raupjums 400), šķērsvirzienā / Sanded (grid 400), transversally						
Ūdens / Water	9	8.4; 6.9	29.1	122.5±12.4	121.2±12.7	1.3 (1%)
Etilēnglikols / Ethylene glycol	8	11.8; 4.8	26.2	70.6±16.8	63.9±18.4	5.9 (8%)
Dijodmetāns / Diiodomethane	9	12.1; 9.3	40.0	66.3±5.8	65.8±5.9	0.6 (1%)
Formamīds / Formamide	9	6.9; 6.0	24.9	66.7±14.0	55.8±16.7	11.0 (16%)

3. tabula / Table 3

Testa šķidrumus raksturojošo parametru σ_L , σ_L^{LW} , σ_L^A un σ_L^B izmantotās vērtības aprēķiniem pēc skābes–bāzes metodes
Values of parameters σ_L , σ_L^{LW} , σ_L^A and σ_L^B used in calculations with acid–base method

Testa šķidrums / Test liquid	σ_L , mJ m ⁻²	σ_L^{LW} , mJ m ⁻²	σ_L^A , mJ m ⁻²	σ_L^B , mJ m ⁻²
Ūdens / Water	72.8	21.8	25.5	25.5
Etilēnglikols / Ethylene glycol	48.0	29.0	1.92	47.0
Dijodmetāns / Diiodomethane	50.0	50.0	0	0
Formamīds / Formamide	58.0	33.0	3.25	48.1

Skābes–bāzes metodes gadījumā izmanto Junga–Good–Grifalko–Fovkes vienādojumu (7) (Gardner, 1996):

$$(1 + \cos \Theta) \cdot \sigma_{Li} = 2\sqrt{\sigma_S^{LW} \cdot \sigma_{Li}^{LW}} + 2\sqrt{\sigma_S^A \cdot \sigma_{Li}^B} + 2\sqrt{\sigma_S^B \cdot \sigma_{Li}^A}, \quad (7)$$

kur

- σ_L – testa šķidruma virsmas brīvā enerģija, mJ m⁻²;
- σ_L^{LW} – testa šķidruma brīvās enerģijas Lifšica van der Valsa jeb dispersā komponente, mJ m⁻²;
- σ_L^A – testa šķidruma brīvās enerģijas skābā komponente, mJ m⁻²;
- σ_L^B – testa šķidruma brīvās enerģijas bāziskā komponente, mJ m⁻²;
- i – testa šķidruma indekss;
- σ_S^{LW} – koksnes brīvās enerģijas Lifšica van der Valsa jeb dispersā komponente, mJ m⁻²;
- σ_S^A – koksnes brīvās enerģijas Luisa skābes (elektronakceptorā) komponente, mJ m⁻²;
- σ_S^B – koksnes brīvās enerģijas Luisa bāzes (elektrondonorā) komponente, mJ m⁻².

Savukārt koksnei σ_S^{LW} , σ_S^A un σ_S^B vērtības tiek iegūtas, risinot minimizācijas uzdevumu summai (8), izmantojot Excel Solver programmatūru

$$\sum_i \left(\sigma_{Li} \cdot (1 + \cos \theta) - 2 \cdot \sqrt{\sigma_S^{LW} \cdot \sigma_{Li}^{LW}} - 2 \cdot \sqrt{\sigma_S^A \cdot \sigma_{Li}^B} - 2 \cdot \sqrt{\sigma_S^B \cdot \sigma_{Li}^A} \right) \quad (8)$$

un testa šķidrumus raksturojošo parametru σ_L , σ_L^{LW} , σ_L^A un σ_L^B izmantotās vērtības, kas norādītas 3. tabulā. Trīs meklējamo mainīgo (σ_S^{LW} , σ_S^A un σ_S^B) vērtības var aprēķināt, ja tiek minimizēta vismaz trīs vienādojumu (viens vienādojums katram testa šķidrumam) sistēma. Šo prasību var apmierināt dažādās kombinācijās, jo ir pieejami eksperimentālie dati par četriem testa šķidrumiem.

OWRK metodes gadījumā koksnes virsmas brīvās enerģijas σ_{OWRK} vērtību nosaka atkarībā no divām komponentēm:

$$\sigma_{OWRK} = \sigma_S^D + \sigma_S^P, \quad (9)$$

kur

- σ_S^D – koksnes brīvās enerģijas dispersā komponente, mJ m⁻²;
- σ_S^P – koksnes brīvās enerģijas polārā komponente, mJ m⁻².

Summējot disperso un polāro komponenti, tiek noteikta arī testa šķidrumu brīvā virsmas enerģija σ_L :

$$\sigma_L = \sigma_L^D + \sigma_L^P, \quad (10)$$

kur

σ_L^D – testa šķidruma brīvās enerģijas dispersā komponente, mJ m^{-2} ;

σ_L^P – testa šķidruma brīvās enerģijas polārā komponente, mJ m^{-2} .

4. tabula / Table 4

Testa šķidrumus raksturojošo parametru σ_L , σ_L^D un σ_L^P izmantotās vērtības aprēķiniem pēc OWRK metodes
Values of parameters σ_L , σ_L^D and σ_L^P used in calculations with OWRK method

Testa šķidrums / Test liquid	σ_L , mJ m^{-2}	σ_L^D , mJ m^{-2}	σ_L^P , mJ m^{-2}
Ūdens / Water	72.1	19.9	52.2
Etilēnglikols / Ethylene glycol	48.0	29.0	19.0
Dijodmetāns / Diiodomethane	50.0	47.4	2.6
Formamīds / Formamide	56.9	23.5	33.4

5. tabula / Table 5

Virsmas spraigums σ_{sb}
Surface tension σ_{sb}

Paraugs / Sample	Izejas dati / Calculation data	Testa šķidruma leņķis ar / Contact angle with				σ_s^{LW} , mJ m^{-2}	σ_s^A , mJ m^{-2}	σ_s^B , mJ m^{-2}	σ_{sb} , mJ m^{-2}	$ \sigma_{sb}(\theta') - \sigma_{sb}(\theta) ^*$
		ūdeni / water	etilēnglikolu / ethylene glycol	dijodmetānu / diiodomethane	formamīdu / formamide					
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Neslīpēts garenvirzienā / Non-sanded, longitudinally	θ	80.1	33.5	27.1	–	45.4	0.73	1.87	47.71	0.94 (1%)
	θ'	77.9	28.2	26.1	–	45.8	0.94	2.23	48.65	
Neslīpēts šķērsvirzienā / Non-sanded, transversally	θ	109.4	47.2	46.1	43.5	36.42	1.30	0.00	36.42	0.68 (2%)
		109.4	47.2	46.1		36.4	1.30	0.00	36.42	
		109.4	47.2		43.5	0.00	34.57	0.00	0.00	
	θ	109.4		46.1	43.5	36.42	4.91	0.00	36.42	
		108.5	40.9	45.0	34.6	37.01	1.87	0.00	37.01	
		108.5	40.9	45.0		37.01	1.87	0.01	37.28	
	θ'	108.5	40.9		34.6	0.00	37.78	0.00	0.00	
		108.5		45.0	34.6	37.01	6.68	0.00	37.01	

5. tabulas turpinājums / Table 5 continued

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Slīpēts garenvirzienā / Sanded, longitudinally	θ	96.2	54.1	59.3	50.7	28.98	1.67	0.03	29.39	0.60 (2%)
		96.2	54.1	59.3		28.98	1.67	0.03	29.39	
		96.2	54.1		50.7	39.68	0.37	0.00	39.68	
		96.2		59.3	50.7	28.98	5.62	0.00	28.98	
	θ'	92.5	47.6	58.9	41.6	29.21	2.39	0.12	30.30	
		92.5	47.6	58.9		29.21	2.39	0.12	30.30	
		92.5	47.6		41.6	55.08	0.001	0.00	55.08	
		92.5		58.9	41.6	29.21	3.60	0.00	29.21	
		122.5	70.6	66.3	66.7	24.96	0.55	0.00	24.96	
		122.5	70.6	66.3		24.96	0.55	0.00	24.96	
Slīpēts šķērsvirzienā / Polished, transversally	θ	122.5	70.6		66.7	0.00	21.74	0.00	0.00	0.29 (1%)
		122.5		66.3	66.7	24.96	2.88	0.00	24.96	
		121.2	63.9	65.8	55.8	25.25	1.28	0.00	25.25	
		121.2	63.9	65.8		25.25	1.19	0.00	25.25	
	θ'	121.2	63.9		55.8	0.00	25.80	0.00	0.00	
		121.2		65.8	55.8	25.25	5.62	0.00	25.25	

* vidējās vērtības rēķinātas bez rindām ar diiodometānu

* mean values are calculated without diiodomethane

Testa šķidrumu raksturojošo parametru σ_L , σ_L^D un σ_L^P izmantotās vērtības norādītas 4. tabulā. Koksnes virsmas brīvās enerģijas komponentu atrašanai izmanto taisnes vienādojumu (11) (Ferreira et al., 2007):

$$y = a \cdot x + b, \quad (11)$$

kur

$$y = \frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\sigma_L^P}{\sqrt{\sigma_L^D}}, \quad (12)$$

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^D}}, \quad (13)$$

$$a = \sqrt{\sigma_S^P}, \quad (14)$$

$$b = \sqrt{\sigma_S^D}. \quad (15)$$

Ievietojot vienādojumā (12) eksperimentāli iegūtās, ar katru testa šķidrumu izmērītās kontaktleņķa vērtības, tiek iegūti taisnei piederošie punkti, kas ļauj noteikt koeficientus a un b taisnes vienādojumā (11), un līdz ar to meklējamās σ_S^D un σ_S^P vērtības aprēķina saskaņā ar vienādojumiem (14) un (15).

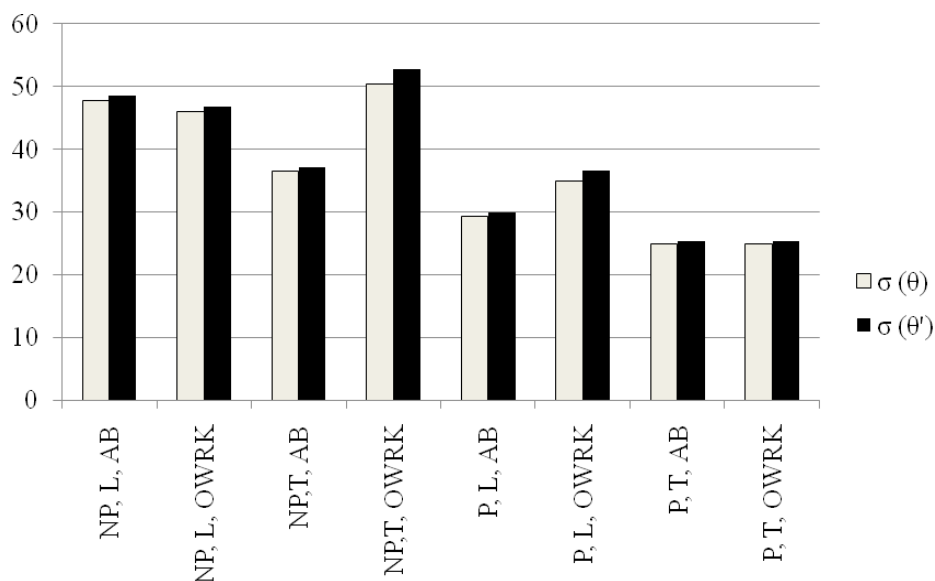
Izmantojot 2. tabulā norādītās θ un θ' vērtības, aprēķinātas virsmas spraiguma vērtības pēc skābes-bāzes (5. tabula) un OWRK (6. tabula) metodes. Veicot aprēķinus pēc skābes-bāzes metodes ar 3 izmantotajiem testa šķidrumiem gadījumos, kad netiek izmantots diiodmetāns, aprēķinātās vērtības būtiski atšķiras no pārējām, kas ir izskaidrojams ar to, ka ar vidējā ģeometriskā vienādojumu aprēķinātās virsmas brīvās enerģijas vērtības ir atkarīgas no mērījumu izvēlētajiem šķidrumiem, un ticamas vērtības var iegūt tikai tad, ja izmanto polāra un nepolāra šķidruma pāri (Gindl et al., 2001). No izmantotajiem četriem testa šķidrumiem tikai diiodmetāns ir nepolārs (nav skābes un bāzes komponentes), tāpēc arī aprēķinātās vērtības koksnes virsmas enerģijai bez nepolārā diiodmetāna kontaktleņķiem ir nereālas, kas apstiprina empīrisko likumību.

6. tabula / Table 6

Virsmas spraigums σ_{OWRK} Surface tension σ_{OWRK}									
Paraugs / Sample	Izejas dati / Calculation data	Testa šķidruma leņķis ar / Contact angle with				$\sigma_{\text{S}}^{\text{D}}$, mJ m ⁻²	$\sigma_{\text{S}}^{\text{P}}$, mJ m ⁻²	σ_{OWRK} , mJ m ⁻²	$\sigma_{\text{OWRK}}(\theta) - \sigma_{\text{OWRK}}(\theta')$, mJ m ⁻²
		ūdeni / water	etilēnglikolu / ethylene glycol	dijodmetānu / diiodomethane	formamīdu / formamide				
Neslīpēts garenvirzienā / Non-sanded, longitudinally	θ	80.1	33.5	27.1	–	42.45	3.47	45.92	0.87 (2%)
	θ'	77.9	28.2	26.1	–	42.56	4.23	46.79	
Neslīpēts šķērsvirzienā / Non-sanded, transversally	θ	109.4	47.2	46.1	43.5	43.94	6.37	50.31	2.41 (5%)
	θ'	108.5	40.9	45.0	34.6	52.62	0.10	52.72	
Slīpēts garenvirzienā / Sanded, longitudinally	θ	96.2	54.1	59.3	50.7	31.88	3.08	34.95	1.73 (5%)
	θ'	92.5	47.6	58.9	41.6	32.02	4.65	36.68	
Slīpēts šķērsvirzienā / Polished, transversally	θ	122.5	70.6	66.3	66.7	36.31	0.09	36.40	2.33 (6%)
	θ'	121.2	63.9	65.8	55.8	38.73	0.01	38.73	

Lineāri aproksimētās θ vērtības aizvietojo ar koriģētajām θ' vērtībām, pēc skābes–bāzes metodes aprēķinātās virsmas spraiguma σ_{sb} vērtības palielinās par 1-2%, bet OWRK metodes gadījumā – par 2-6%.

Pēc abām metodēm ar identiskiem izejas datiem iegūtās vērtības salīdzinātas 7. attēlā. Nebūtiskas atšķirības vērojamas neslīpētiem paraugiem garenvirzienā un slīpētiem paraugiem šķērsvirzienā,



7. att. Koksnes virsmas enerģijas aprēķinu pēc skābes–bāzes (AB) metodes un Owens, Wendt, Rabel, Kaelble (OWRK) metodes rezultātu salīdzinājums.

Lietotie apzīmējumi: NP – neslīpēts, P – slīpēts, L – garenvirzienā, T – šķērsvirzienā.

Fig. 7. Comparison of the results of surface tension calculations using acid-base (AB) and Owens, Wendt, Rabel, Kaelble (OWRK) methods.

Applied abbreviations: NP – non polished, P – polished, L – longitudinally, T – transversally.

turpretī pēc OWRK metodes aprēķinātais virsmas spraigums neslīpētiem paraugiem šķērsvirzienā ir par 28% un 30% augstāks (attiecīgi rēķinot ar θ un θ' vērtībām), bet slīpētiem garenvirzienā – par 16% un 18% augstāks, kas izskaidrojams ar atšķirīgiem cietas vielas virsmas un šķidrums mijiedarbības modeļiem, uz ko balstās katra no metodēm.

Secinājumi

1. Modelējot piliena, kam ir konstanta robežvirsmas ar koksni un konstants tilpuma izmaiņas ātrums, kontaktleņķa dinamiku, secināts, ka mērījumu sākumposmā izmaiņai jābūt tuvu lineāri dilstošai.
2. Līdz ar to ir pieņemts, ka kontaktleņķa raksturīgā vērtība ir kontaktleņķa dinamikas lineārās daļas aproksimācijas brīvais loceklis, izslēdzot nelineārās kontaktleņķa izmaiņas.
3. Izstrādāta metodika raksturīgā kontaktleņķa iegūšanai, izslēdzot nelineārās, pārejas procesiem raksturīgās, daļas ietekmi. Par nelineāro daļu pieņem visas mērījumu kopas lineārās aproksimācijas vienas standartnovirzes platā koridorā neietilpstošo daļu.
4. Nelineārās daļas ietekme uz kontaktleņķi, izmantojot dažādus testa šķidrumus, samazinās secībā: formamīds > etilēnglikols > ūdens > dijdometāns.
5. Mērījumu procedūras vienkāršošanai tiek piedāvāts uzsākt mērījumus, kad nelineārie

procesi ir beigušies. Visātrāk mērījumi uzsākami formamīdam gadījumā uz neslīpētas koksnes perpendikulāri šķiedrām (pēc 4.4 s), bet visvēlāk – dijdometānam gadījumā uz slīpētas koksnes perpendikulāri šķiedrām (pēc 40.0 s).

6. Lineāri aproksimētās θ vērtības aizvietojo ar raksturīgām θ' vērtībām, pēc skābes–bāzes metodes aprēķinātās virsmas spraiguma σ_{sb} vērtības palielinās par 1-2%, bet OWRK metodes gadījumā – par 2-6%. Līdz ar to skābes–bāzes metodes gadījumā korekcija ir mazāka.

Literatūra

1. Aydin, I. (2004) Activation of wood surfaces for glue bonds by mechanical pre-treatment and its effects on some properties of veneer surfaces and plywood panels. *Applied Surface Science*, Vol. 233, (1-4), 268-274. (doi: 10.1016/j.apsusc.2004.03.230.)
2. Bowyer, J.L., Shmulsky, R., Haygreen, J.G. (2003) *Forest products and wood science: an introduction*. 4th ed. Ames etc., Iowa State Press, 554 pp.
3. Della Volpe, C., Maniglio, D., Brugnara, M., Siboni, S., Morra, M. (2004) The solid surface free energy calculation. I. In defense of the multicomponent approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 434-453. (doi: 10.1016/j.jcis.2003.09.049.)

4. Dinwoodie, J.M. (2000) *Tiber: Its nature and behaviour*. 2nd ed. London, New York, E&FN Spon, 257 pp.
5. Ennos, R. (2000) *Statistical and data handling skills in biology*. Pearson Education Ltd, 132 pp.
6. Ferreira, P., Pereira, R., Coelho, J.F.J., Silva, A.F.M., Gil, M.H. (2007) Modification of the biopolymer castor oil with free isocyanate groups to be applied as bioadhesive. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 40, 144-152.
7. Garcia, R.A., Cloutier, A., Riedl, B. (2006) Chemical modification and wetting of medium density fibreboard panels produced from fibres treated with malenated polypropylene wax. *Wood Science and Technology*, Vol. 40, (5), 402-416. (doi:10.1007/s00226-005-0043-8.)
8. Gardner, D.J. (1996) Application of the Lifshitz-van der Waals acid-base approach to determine wood surface tension components. *Wood and Fiber Science*, Vol. 28 (4), 422-428.
9. Gérardin, P., Petrič, M., Petrisans, M., Lambert, J., Ehrhardt, J. J. (2007) Evolution of wood surface free energy after heat treatment. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, (4), 653-637. (doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.016.)
10. Gindl, M., Reiterer, A., Sinn, G., Stanzl-Tschegg, S.E. (2004) Effects of surface ageing on wettability, surface chemistry, and adhesion of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, Vol. 62, (4), 273-280. (doi: 10.1007/s00107-004-0471-4.)
11. Gindl, M., Sinn, G., Gindl, W., Reiterer, A., Tschegg, S. (2001) A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 181, (1-3), 279-287. (doi: 10.1016/S0927-7757(00)00795-0.)
12. Gupta, B. S., Reiniati, I., Laborie, M.-P. G. (2007) Surface properties and adhesion of wood fiber reinforced thermoplastic composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 302, (1-3), 388-395. (doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.03.002.)
13. Qin, M., Holmbom, B. (2008) Effect of hydrophilic substances in spruce TMP resin on its physico-chemical characterization and deposition tendency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 312, (2-3), 226-230. (doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.06.059.)
14. Shalel-Levanon, S., Marmur, A. (2003) Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches. *Colloid and Interfacial Science*, Vol. 262, 489-499. (doi: 10.1016/S0021-9797(02)00231-X.)
15. Smith, I., Landis, E., Gong, M. (2003) *Fracture and Fatigue in Wood*. Chichester, John Wiley & Sons Ltd., 234 pp.
16. Unsal, E., Dane, J. H., Schwartz, P. (2005) Effect of liquid characteristics on the wetting, capillary migration, and retention properties of fibrous polymer networks. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, (1), 282-292.
17. Unsal, E., Schwartz, P., Dane, J. H. (2004) Role of capillarity in penetration into and flow through fibrous barrier materials. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 95, (4), 841-846.
18. Бронштейн, И.Н., Семендяев, К.А. (1967) *Справочник по математике*. Москва, Наука, 610 с.
19. Уголев, Б.Н. (2001) *Древесиноведение с основами товароведения*. Москва, Издательство Московского государственного университета леса, 340 с.