

Application Report

Freie Oberflächenenergie von druckbehandeltem Holz

Applikations-bericht: AR263d

Industrie: Building Materials

Autor: CR

Datum: Dezember 2008

Methode:



Drop Shape Analyzer –
DSA100

Force Tensiometer – K100

Keywords: surface free energy, wood, contact angle, interfacial tension, weathering



Der Nässe keine Chance!

Grenzflächenwissenschaft für optimalen Holzschutz

Abstract

Vor etwa 80 Jahren entwickelte Dr. Karl Wolman das Verfahren der Kesseldruckimprägnierung von Holz. Dank dieser Technik dringen Wirkstoffe tief und gleichmäßig in das Holz ein – so ist es langfristig vor Holzschädlingen und Pilzbefall geschützt und für den Außeneinsatz gewappnet. Druckbehandeltes Holz wird in verschiedenen Klassen gehandelt, die sich nach der absorbierten Wirkstoffmenge je Kubikmeter richten und den Einsatzbereich für das Holz angeben – je nach Belastung durch Umgebungsbedingungen wie Bodenkontakt oder Nässe.

Um auch die Oberfläche vor Witterungseinflüssen zu schützen, wird das druckbehandelte Holz häufig zusätzlich beschichtet – hunderte von Produkten zur Abschlussbehandlung sind derzeit auf dem Markt. Unsere Applikationsabteilung arbeitet mit verschiedenen Herstellern zusammen und untersucht, welchen Einfluss die Druckbehandlung des Holzes und der Wirkstoffgehalt auf die Langzeitstabilität eines solchen Coatings haben. Die Ermittlung der Grenzflächenspannungen im Dreieck Coating, Wasser und Holz bringt Aufschluss.



Behandeltes Holz verlässt einen Druckkessel (Bild: Dr. Wolman GmbH)

Aufgabenstellung

Einer unserer Kunden stellte anhand von Witterungsuntersuchungen fest, dass seine ölasierte Holzlasur (im

Folgenden Coating A) beim Einsatz auf ACQ¹-druckbehandeltem Holz dem Produkt eines Marktbegleiters (Coating B) offenbar unterlegen war – insbesondere bei geringem ACQ-Gehalt des Holzes. Entsprechend hatte der Kunde einen recht hohen Marktanteil beim intensiv behandelten Schiffsbauholz, war aber auf dem weitaus größeren Markt für den Häuserbau gegenüber seinem Wettbewerber im Hintertreffen. Untersuchungen der Ober- bzw. Grenzflächen der beteiligten Komponenten sollten die Ursachen ans Licht bringen.

¹ „Alcaline Copper Quat“; ein wässriges Gemisch eines alkalischen Kupferkomplexes und einer quartären Ammoniumverbindung

Die untersuchten Holzproben wurden nach einer gängigen Klassifizierung² für druckbehandeltes Holz (Kiefer) nach dem Wirkstoffgehalt in kg/m³ ausgewählt:

Wirkstoffgehalt	Anwendungsbereich
4,0 kg/m ³	oberirdische Anwendung
6,4 kg/m ³	Bodenkontakt
9,6 kg/m ³	dauerhafte Holzfundamente
40,0 kg/m ³	Salzwasserkontakt

Für den Langzeitwitterungsschutz der Holzoberfläche sind vor allem zwei Größen maßgeblich: der Kontaktwinkel von Wasser auf dem Coating und die Grenzflächenspannung (im Weiteren „GFS“) zwischen dem Coating und dem Holz. Ersterer zeigt an, wie das Holz durch Wasser benetzt wird – ein hoher Kontaktwinkel zeugt von einem guten Abperleffekt. Letztere beschreibt beim Vergleich mit der GFS zwischen Wasser und unbeschichtetem Holz die Neigung zur Umnetzung, also zum Bruch der Adhäsion zwischen Coating und Holz durch Wasserkontakt. Das Verhältnis der beiden GFS (Coating/Holz und Wasser/Holz) drückt aus, ob und wie weit die Verbindung zwischen Coating und Holz gegenüber dem Aufbrechen dieser Bindung durch Wasser thermodynamisch bevorzugt ist. Dieser Zusammenhang ist im Applikationsbericht AN232 [1] eingehend geschildert.

Messungen und Ergebnisse

Kontaktwinkel auf dem beschichteten Holz

Eine schlechte Benetzbarkeit mit Wasser, also die Ausbildung eines hohen Kontaktwinkels, ist für die Langzeitstabilität eines Coatings unerlässlich.

Mit dem DSA100 wurden Wasser-Kontaktwinkel auf den beschichteten Holzproben gemessen. Zwischen dem Auftrag und der Messung verstrich eine ganze Woche; die Coatings waren also vollständig ausgehärtet.

Wirkstoffgehalt	Wasser-Kontaktwinkel	
	mit Coating A	mit Coating B
0,0 kg/m ³	106.5°	101.1°
4,0 kg/m ³	106.3°	101.2°
6,4 kg/m ³	106.9°	101.6°
9,6 kg/m ³	107.4°	101.4°
40,0 kg/m ³	107.1°	101.9°

² Die Zahlenwerte wurden aus Angaben in PPCF (pounds per cubic foot) umgerechnet und auf eine Nachkommastelle gerundet; die Klassifizierung stammt ebenfalls aus dem englischen Originaltext.

Coating A bildet demnach gegenüber Coating B einen um 5° bis 6° höheren Kontaktwinkel aus. Beide Coatings liegen jedoch über dem Benetzungsgrenzwert von 90°, so dass beide als nicht benetzbar betrachtet werden können. Der Grad der Druckbehandlung hat auf die kurzfristige wasserabweisende Wirkung eines Coatings offenbar keinen Einfluss.

Für die Qualitätsbeurteilung der Coatings reicht demnach die Kenntnis der Benetzbarkeit nicht aus. Um festzustellen, wie stabil die Coating-Verbindung gegen Feuchtigkeit ist, müssen zusätzlich ober- und grenzflächenenergetische Betrachtungen herangezogen werden.

Bestimmung der Oberflächenenergien und -spannungen

Wir bestimmten zunächst die Oberflächenenergie von Holz-Probenstreifen für jede der vier Behandlungsklassen sowie von einem unbehandelten Kiefernholz. Für die Außenseite der Streifen ermittelten wir die Oberflächenenergie mit Hilfe eines DSA100 von KRÜSS mit der Methode des liegenden Tropfens; Wasser und Ethylenglycol dienten als Testflüssigkeiten. Dabei achteten wir darauf, dass die Tropfen nach dem Kontaktzeitpunkt jeweils einen stabilen Kontaktwinkel erreichten, aber noch nicht signifikant von der Probe absorbiert wurden. Unser Kriterium lautete, dass noch 98% des Ausgangsvolumens sichtbar vorhanden sein mussten. Die dazu notwendige Berechnung ist Bestandteil der DSA-Software. Folgende Kontaktwinkel (Durchschnittswerte für jeweils 10 Tropfen) wurden für die unbeschichteten Holzproben gemessen:

Wirkstoffgehalt	Kontaktwinkel auf der Außenfläche	
	Wasser	Ethylenglycol
0,0 kg/m ³	73.1°	42.8°
4,0 kg/m ³	75.1°	46.0°
6,4 kg/m ³	76.2°	47.7°
9,6 kg/m ³	77.5°	55.4°
40,0 kg/m ³	82.7°	60.3°

Anhand der Fowkes-Theorie wurden aus diesen Kontaktwinkeldaten folgende Werte für die freien Oberflächenenergien (vgl. [2]) der Holzproben berechnet:

Wirkstoffgehalt	gesamte Oberflächenenergie (mJ/m ²)	polarer Anteil (mJ/m ²)	dispersiver Anteil (mJ/m ²)	Oberflächenpolarität (%)
0,0 kg/m ³	39.56	6.58	32.98	16.63
4,0 kg/m ³	38.17	5.93	32.24	15.54
6,4 kg/m ³	37.42	5.58	31.84	14.91
9,6 kg/m ³	36.37	5.26	31.11	14.46
40,0 kg/m ³	32.42	4.01	28.41	12.37

Wie zu sehen ist, nehmen die Gesamtoberflächenenergie und die Polarität der nicht beschichteten Holzoberflächen mit zunehmendem Wirkstoffgehalt ab.

Die Gesamtoberflächenspannungen der flüssigen Produkte A und B wurden mit einem Force Tensiometer – K100 von KRÜSS mit der Wilhelmy-Plattenmethode bestimmt. Ferner wurden Kontaktwinkel der beiden Coatings auf PTFE gemessen. Die folgenden Daten sind Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen:

	Oberflächenspannung (mN/m)	Kontaktwinkel auf PTFE
Coating A	34.24	68.6°
Coating B	36.19	73.6°

Auf dieser Grundlage wurden die polaren und dispersiven Anteile der Oberflächenspannung nach Fowkes (vgl. TN306 [2]) berechnet:

Wirkstoff- gehalt	gesamte Oberflächen- energie (mJ/m ²)	polarer Anteil (mJ/m ²)	dispersiver Anteil (mJ/m ²)	Oberflä- chen- polarität (%)
Coating A	34.24	3.91	30.33	11.41
Coating B	36.19	6.28	29.91	17.35

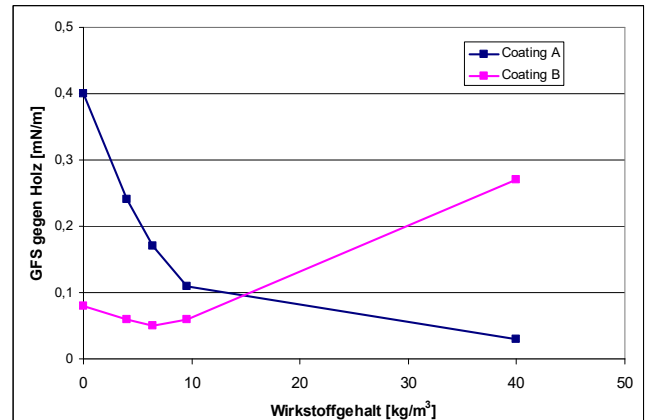
Es zeigt sich, dass die Oberflächenpolarität des Coatings B größer und die des Coatings A kleiner ist als die Oberflächenpolarität aller Holzproben. Demnach wird die Kompatibilität des Coatings A mit zunehmendem Wirkstoffgehalt besser, d.h. die erwartete GFS (s.u.) wird abnehmen. Bei Coating B wird die GFS mit zunehmendem Wirkstoffgehalt zunehmen, d.h. das Coating wird weniger kompatibel mit der Holzoberfläche. Diese Abschätzung wird im Folgenden durch die Berechnung der Grenzflächenspannungen nach Fowkes bestätigt.

Berechnung und Interpretation der Grenzflächenspannungen

Die GFS drückt die Spannung aus, die nach dem adhäsiven Kontakt zwischen dem Coating und der Oberfläche verbleibt. Für eine Langzeitverbindung sollte dieser Wert so klein wie möglich sein. Für viele Anwendungen sind Werte unterhalb von 1 mN/m für eine langfristige Adhäsion akzeptabel; Werte darüber lassen auf lange Sicht eine instabile Verbindung erwarten. Hier nun die nach Fowkes berechneten GFS-Werte der beiden Coatings mit den Holzproben im Vergleich:

Wirkstoff- gehalt	GFS mit Coating A (mN/m)	GFS mit Coating B (mN/m)	GFS mit Wasser (mN/m)
0,0 kg/m ³	0.40	0.08	18.40
4,0 kg/m ³	0.24	0.05	19.45
6,4 kg/m ³	0.17	0.05	20.05
9,6 kg/m ³	0.11	0.06	20.61
40,0 kg/m ³	0.03	0.27	23.17

Beim Coating A nimmt also die GFS mit zunehmendem Wirkstoffgehalt ab, was mit der geringen Oberflächenpolarität des Coatings zusammenhängt. Umgekehrt verhält es sich mit der sehr polaren Flüssigkeit Wasser, da die Polarität der Holzoberfläche mit zunehmendem Wirkstoffgehalt abnimmt.



Coating B zeigt die kleinste GFS beim geringsten Wirkstoffgehalt, da die Oberflächenpolaritäten dieses Coatings und des Holzes bei 4,0 und 6,4 kg/m³ ähnliche Werte annehmen. Gemessen an dem Richtwert vom 1 mN/m scheinen beide Coatings für alle Behandlungsklassen geeignet.

Für Coatinganwendungen in sehr rauer, feuchter Umgebung gelten jedoch strengere Kriterien: Die GFS zwischen Substrat und Coating sollte höchstens ein Hundertstel der GFS zwischen dem Substrat und Wasser (Umgebungsfeuchtigkeit und Regen) betragen. Erst dann ist die Gefahr, dass die Bindung durch Witterungseinfluss aufgebrochen wird, deutlich reduziert.

Wirkstoff- gehalt	Verhältnis der GFS Wasser/Holz und Coating A/Holz	Verhältnis der GFS Wasser/Holz und Coating B/Holz
0,0 kg/m ³	45.8	234.5
4,0 kg/m ³	81.2	399.8
6,4 kg/m ³	120.1	395.1
9,6 kg/m ³	195.6	362.4
40,0 kg/m ³	720.2	85.0

Der Grenzwert von 100 wird durch das Coating A bei unbehandeltem und wenig behandeltem Holz unterschritten, während er beim Coating B über den gesamten Bereich deutlich übertroffen wird; das Verhältnis GFS Wasser zu GFS Coating liegt bei Coating B zwei bis fünf mal höher als beim Coating A. Nur beim Schiffsbauholz mit dem höchsten Wirkstoffgehalt ist Coating A leistungsstärker (ca. um den Faktor 8) als Coating B; hier liegt Coating B unterhalb des Grenzwertes von 100. Der Befund aus den Bewitterungsversuchen korreliert also deutlich mit dem Verlauf der Grenzflächenspannungen.

Unser Kunde entwickelt auf Basis dieser Ergebnisse ein Coating mit höherer Oberflächenpolarität, um den Marktanteil bei weniger behandeltem Holz zu erhöhen.

Zusammenfassung

Wir untersuchten die Oberflächeneigenschaften von fünf Holzproben mit unterschiedlich intensiver Druckkesselbehandlung (Einpressung von Holzschutzwirkstoffen). Dabei stellten wir fest, dass bei zunehmendem Wirkstoffgehalt des Holzes die Oberflächenenergie und -polarität abnehmen. Danach ermittelten wir die Oberflächenspannung und deren Komponenten von zwei ölbasierten Holzschutzlasuren und wandten klassische Theorien zur Berechnung der GFS zwischen dem Coating und dem Holz an. Es stellte sich heraus, dass die durch Bewitterungsversuche ermittelten Qualitätsunterschiede und die unterschiedliche Eignung der Coatings für verschiedene Holzqualitäten gut mit den Ergebnissen der GFS-Berechnungen korrelierten.

Ausblick

Bisher wurden nur die oberflächenenergetischen Aspekte der Coating- und Holzqualität betrachtet. Holz ist jedoch porös, und es ist bekannt, dass auch das Eindringen des Coatings in das Holz dessen Lebensdauer beeinflusst. Derzeit untersuchen wir Oberflächenenergien der inneren Poren von verschiedenen Holzarten.

Literatur

1. 2003, *Adhesion Energy and Interfacial Tension - Two Related Coating/Substrate Interfacial Properties Which is More Important for Your Application, and Why?*, KRÜSS Application Note AN232e
2. 1999, *So You Want to Measure Surface Energy?*, KRÜSS Technical Note TN306e

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte und Technical Notes unter

<https://www.kruss-scientific.com/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/>