

A fa és a cement kapcsolatának javítása LbL nanobevonatokkal

BEJÓ László¹, MAJOR Balázs², CSÓKA Levente¹

¹ Nyugat-magyarországi Egyetem Simonyi Károly Kar, Faalapú Termékek és Technológiák Intézet

² Nyugat-magyarországi Egyetem Simonyi Károly Kar, Fizika-Elektrotechnika Intézet

Kivonat

A cementkötésű kompozitok a szerves kötőanyaggal készült termékeknel kevésbé éghetőek, és alacsonyabb az önsúlyuk, mint a hagyományos építőanyagoké (pl. vasbeton). Ennek ellenére, alacsony szilárdságuk miatt nem alkalmasak szerkezeti teherviselő építőelemek gyártására. A rétegenkénti (LbL: Layer-by-Layer) nanobevonat képzés segítségével a fa és a cement közötti kapcsolat jelentősen javítható.

Az ismertetésre kerülő kutatás a nyár fafurnér és a cement kapcsolatának javítását célozta Poli(Diallil-dimetil-ammonium klorid) (PDDA), Poli(Allilamin-hidroklorid) (PAH), illetve Poli(Nátrium 4-sztirénszulfonát) bevonatok segítségével. A különbségi spektroszkópiás vizsgálatok alapján a PDDA-PSS bevonat tökéletesen adszorbeálódott a felületen, egyre egyenletesebb rétegeket képezve, míg a PAH-PSS bevonat szintén jól megtapadt, azonban a rétegek kialakulása kevésbé volt egyenletes. Mindkét bevonatkombináció drámai módon javította a cement és a faanyag közötti kapcsolatot. A PDDA-PSS bevonattal a kihúzási ellenállás több mint tízszeresére, a PAH-PSS-sel pedig közel tízszeresére nőtt. A PDDA-PSS bevonat tíz réteg után, a PAH-PSS öt réteg után nem hozott további javulást. További vizsgálatok szükségesek annak megállapítására, hogy alkalmasak-e a nanobevonatok teherviselő cementkötésű kompozit gerendák készítésére.

Kulcsszavak: cementkötésű fakompozit, faalapú teherviselő anyagok, LbL nanobevonat, különbségi spektroszkópia, kihúzási ellenállás

Improving the wood-cement interface by LbL nano-coating

Abstract

Cement bonded composite materials are less flammable than their organic bonded counterparts, and they weigh less than traditional building materials (e.g. reinforced concrete).

Due to their low strength, however, they are not suitable for creating load-bearing building components. Layer-by-Layer (LbL) nanocoatings may be used to improve the connection between wood and cement.

The goal of this research project was improving the connection between hybrid poplar veneer and cement using Poly(Diallyl Dimethyl Ammonium Chloride) (PDDA), Poly(Allylamin Hydrochloride) (PAH), and Poly(Sodium 4-Styrenesulfonate) (PSS). Based on difference spectroscopy analysis, the PDDA-PSS coating was adsorbed to the surface very well, forming layers of increasing uniformity. PAH-PSS also bonded well, but layers were less uniform. Both combinations improved the connection between the wood and cement dramatically. PDDA-PSS improved the load-withdrawal resistance of wood from the cement matrix more than tenfold. Results were almost as good using PAH-PSS. There was no further improvement observed after 10 and 5 cycles of treatment by PDDA-PSS and PAH-PSS, respectively. Further experimentation is required to establish whether nanocoatings can improve the strength of cement bonded composites enough to be used as structural load bearing composite beams.

Keywords: cement bonded wood, structural wood composite, LbL nanocoating, difference absorbance spectra, withdrawal resistance

Bevezetés

A faalapú anyagok sok szempontból ideális megoldást jelentenek: könnyű, megújítható és újrahasznosítható anyagok, tulajdonságaik az adott alkalmazási területnek megfelelően alakíthatók. Többek között szerkezeti anyagokként is alkalmazást nyernek, például faalapú teherhordó gerendák formájában, melyek egyre elterjedtebbek Észak-Amerikában, de Európában is növekszik a népszerűségük (FPL 2010).

E termékek egyik jelentős hátránya az éghetőségük. A természetes faanyaghoz hasonlóan általában éghető, normál lobbanékonyaságú besorolást kapnak. Emiatt egyes régiókban – köztük hazánkban is – szigorú építési előírások vannak érvényben, amelyek korlátozzák a használatukat, kitűnő specifikus szilárdságuk és környezetbarát gyártástechnológiájuk ellenére.

Európában a vasbeton szerkezeti elemek alkalmazása a legelterjedtebb, különösen a nagyobb lakó- illetve közösségi épületek esetében. Ezek az építőanyagok jól beváltak, azonban nagy az önsúlyuk, nem megújuló alapanyagból készülnek, sok energia befektetésével, gyártásuk pedig jelentős szén-dioxid-kibocsátással jár. Környezeti szempontból előnyös, hogy az összetevők megfelelő odafigyeléssel bizonyos mértékig újrahasznosíthatók.

A faalapú teherhordó gerendák és a vasbeton szerkezetek kombinációja sok szempontból ideális megoldást jelenthetne. A meglévő cementkötésű faalapú anyagokkal kapcsolatos tapasztalatok, valamint a szerkezeti elemek előállítására vonatkozó előkísérletek (Bejó és tsai. 2005) eredményei azonban azt mutatják, hogy a cementkötésű termékek szilárdsága elégtelen teherhordó gerendák előállításához. Ennek az egyik oka a fa és a cement közötti kémiai összeférhetetlenség, amely megakadályozza a megfelelő kötési szilárdság létrejöttét (Takáts 2007).

Az LbL nanotechnológia (rétegenkénti nanobevonat képzés) egy viszonylag új eljárás, amelyet a '90-es években dolgoztak ki. A módszer lényege: az egyes anyagok felületkémiai tulajdonságainak megváltoztatása olyan módon, hogy az anyagot felváltva pozitív, illetve negatív töltésű polielektrolitokba mártjuk. A polielektrolit kolloid oldat a belemártott felületen megkötődve nanoréteget alkot, amelyhez a következő, ellentétes töltésű nanoréteg kapcsolódni tud. Ideális körülmények között a rétegek egyre folytonosabbá, a felületi töltés pedig egyre homogénabbá válik (Decher és tsai. 1994).

Az LbL nanotechnológia nagyon egyszerű, olcsó és hatékony eljárás. Sok különböző típusú polielektrolit, vagy akár egyéb anyag (pl. nanorészecskék) felhordható a kezelendő felületek széles választékára. De Villiers és tsai (2011) átfogó áttekintést tettek közzé a különböző tanulmányokban tárgyalt anyagokról, eljárásokról és alkalmazásokról. Az LbL nanobevonatok különösen hasznosnak bizonyultak az orvostudományban, ahol a felületkémiai változások drámaian javíthatják pl. az egyes gyógyszerek felszívódását. Az ipari alkalmazásokban szintén igen jól használhatók, pl. speciális kompozitok gyártásához, a festékek és felületkezelő szerek tapadásának a javításához, vagy a ragasztási technológia fejlesztésében.

A faanyag rétegenkénti nanobevonatos kezelésére vonatkozó első tanulmányok az ezredforduló környékén készültek (Froschberg és Wägberg 2000). Eleinte ezek a kísérletek tipikusan farostok kezelésére irányultak, főleg a papír tulajdonságainak, vagy a kompozitok kötésszilárdságának a javítása érdekében (Agarwal és tsai 2006, Zheng és tsai. 2006, Lu és tsai. 2007, Peng és tsai. 2008, Lin és Renneckar 2011, Lee és tsai. 2012, Halász 2013). Lingström és tsai. (2009) részletesen áttekintették a különböző tanulmányokat, bemutatva a polielektrolit nanobevonatok alkalmazási területeit a lignocellulóz rostok esetében.

Kevés tanulmány foglalkozik a nagyobb faelemek (pl. forgácsok, furnérok), vagy akár teljes fafelületek kezelésével. Renaccer és Zhou (2009) megállapította, hogy a nanofilmet a fafelület mikroszkopikus és makroszkopikus tulajdonságainak megváltoztatása nélkül fel lehet hordani a felületre. Zhou (2008) különböző polielektrolitokat és kezelési technikákat dolgozott ki, amelyeket sikeresen alkalmazott fenyő furnérok ragasztásához. Valent és tsai. (2015) nanoanyagok kezelést alkalmaztak a bükk faanyag hidrofobizálására.

Az LbL nanotechnológia a fa és a cement kapcsolatának javítására is használható. Egyetlen réteg montmorillonit nanoásvány és PDDA alkalmazásával 20%-kal lehet javítani az I-214-es olasznyár fagyapotból készülő lemezek hajlítószilárdságát (Alpár és tsai 2011, Alpár 2013). Tanulmányunk célja a polielektrolit kezelés alkalmasságának szisztematikus vizsgálata a fa és a cement kapcsolatának javítása céljából. A kutatás célkitűzései az alábbiak voltak:

- Furnérok különböző típusú és rétegszámú nano-polielektrolitos kezelése a felületi tulajdonságok megváltoztatása céljából;
- A nanoanyagok felvételének nyomon követése;
- A kezelés fa–cement kapcsolatra gyakorolt hatásának vizsgálata mechanikai vizsgálatok elvégzésével.

Anyagok és módszerek

A kezelések elvégzéséhez 2,5 mm vastagságú, I-214 olasznyárból készült (*Populus × euamericana* cv. I-214) hámozott furnért választottunk. A 25 mm széles csíkokra vágott, legalább 250 mm hosszú furnércsíkokat normál klímán tároltuk (21 °C, 65% rel. páratartalom), a kb. 12%-os egyensúlyi nedvességtartalom elérése érdekében. A furnérok véletlenszerűen kerültek kiválasztásra a kezeléshez.

A nanobevonatos kezelés az alábbi anyagok 0,1% koncentrációjú (m/m), desztillált vizes oldatában történt:

- Poli(Diallil-dimetil-ammonium klorid) (PDDA), molekulásúly: 400–500 kDa
- Poli(Allilamin-hidroklorid) (PAH), molekulásúly: 58 kDa
- Poli(Nátrium 4-sztirénszulfonát) (PSS), molekulásúly: 70 kDa

A fenti anyagokat gyakran használják LbL bevonatok készítéséhez. A PDDA és a PAH erős polikation, míg a PSS polianion. Az alábbi kezeléseket végeztük el a furnércsíkokon:

- PDDA + PSS, 5, 10, illetve 15 ismétlés,
- PAH + PSS, 5 illetve 10 ismétlés,
- desztillált víz kontroll, 30 ismétlés.

Minden esetben három furnércsík kezelése történt meg, a furnércsíkok 80 mm-es szakaszának az oldatba mártásával, 10 perces kezelési idővel. Az oldat mennyiségének a meghatározása a kezelt furnércszakasz becsült tömege alapján történt. A maradék oldatból minden kezelés után mintát vettünk, és spektrofotométerrel (WPA lightwave, diode array S2000 UV/Vis) elemeztük az abszorpciós változásokat. Mivel a kontrollmintákból várható volt a vizes kezelés hatására flavonoidok kioldódása, ezért ezt a kezelt vizet használtuk referenciának és a maradék polielektrolit koncentrációt ezzel a háttérrel vetettük össze a különbségi spektrum létrehozásához. Így a rétegszámnak megfelelő kontrollmintán mért spektrumok segítségével elkészültek a különbségi abszorbancia spektrumok és a Beer–Lambert-törvény segítségével megállapítható, hogy mennyi polielektrolit maradt az oldatban a kezelést követően. Az előbb említett törvény értelmében az elnyelés és koncentráció egyenes arányban vannak, ezért érzékenyen követhető a polielektrolit adszorpciója a fa mintatestek felületén.

Az LbL kezeléseket befejezése után a próbatesteket – a kontrollt is beleértve – 80 mm mélységben cement mátrixba ágyasztuk (ld. 1. ábra). Az alkalmazott cement CEM I 42.5 típusú, kereskedelmi forgalomban kapható Portland cement volt. A próbatestek vizsgálatát 28 napos cement hidratáció előzte meg.

A cement kikeményedése után megtörténtek a kihúzási vizsgálatok, a 2. ábrán látható elrendezés szerint. A vizsgálatokat egyenletes, 0,5 mm/perc keresztfej elmozdulással végeztük. A vizsgálat befejeztével a cement tapadását a furnérok felületén vizuálisan is ellenőriztük.

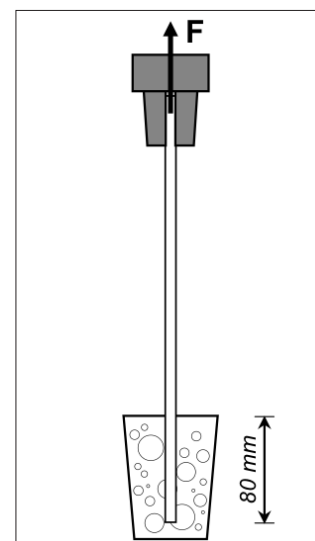
Eredmények és értékelés

A 3a és a 3b ábra mutatja a PDDA illetve a PSS különbségi abszorbancia spektrumait (a 15 ismétléses kezelés esetében). A diagramok függőleges tengelyén különbségi abszorbancia, a vízszintes tengelyén pedig a hullámhossz látható az UV-sugárzás tartománytól kezdődően a látható fény tartományon át 400 nm-ig. Az elnyelési tartomány 400 nm-ig tartalmazott a polielektrolit rendszerre jellemző különbségi csúcsokat. Ezek a diagramok mutatják, hogy az oldat visszamaradó polielektrolit koncentrációja többnyire csökkent a kezelések előrehaladtával. Ez megfelelt a várakozásoknak, ugyanis,



1. ábra Az LbL nanobevonatos, cement mátrixba ágyasztott nyár próbatestek

Figure 1 LbL treated poplar veneer samples encased in cement matrix



2. ábra A kihúzási vizsgálat mérési elrendezése

Figure 2 Schematic of the pullout test

ahogy a nagy molekulásúlyú (>400 kDa) nanorétegek száma növekszik a felületen, egyre egyenletesebb borítás érhető el, ami egyre jobban segíti a következő réteg tapadását. Kb. 5 PDDA-PSS kezelési ciklust követően a maradék koncentráció nullához közelít, azaz innentől kezdve gyakorlatilag az összes PDDA illetve PSS megkötődik a felületen.

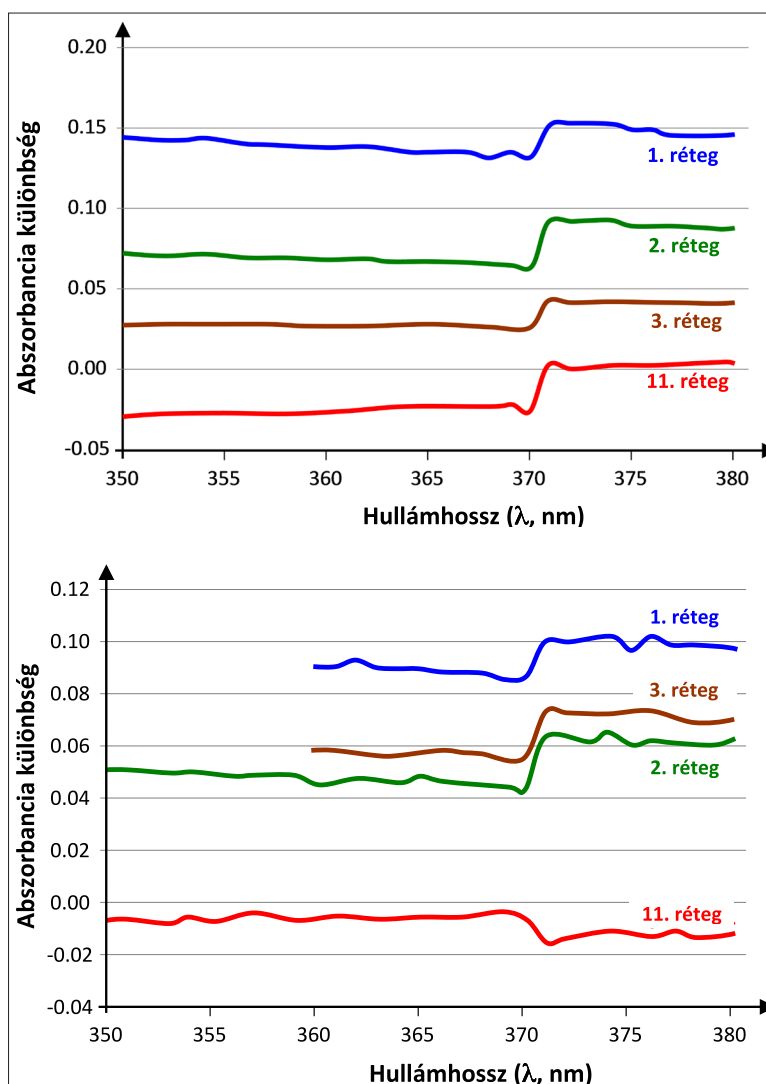
A PAH-PSS kezelés kevésbé egyértelmű eredményt hozott. Bár itt is általánosan csökkenő abszorpciós tendencia volt megfigyelhető, a maradék koncentrációk valamivel kevésbé szabályosan változtak. Ennek egyik lehetséges magyarázata a PAH alacsonyabb molekulásúlya. A kis molekulamérettek egyes esetekben potenciálisan megakadályozhatták a folytonos nanoréteg kialakulását, és ezáltal csökkentették a következő réteg tapadásának hatékonyságát. Ettől függetlenül, az ötödik kezelési ciklust követően vélhetőleg itt is eléggé folytonos nanoréteg alakult ki. A tapasztalatok alapján elképzelhető, hogy a további kísérletek során érdemes emelni a PAH oldat koncentrációját.

A 4. ábra a kihúzási tesztek eredményeit mutatja. Általánosságban, minden kezelés drámai mértékben megnövekedett kihúzási erőt eredményezett. Az 5 és 10 réteges PDDA-PSS kezelés a kihúzási ellenállást ötszörösére, illetve tízszeresére emelte. Tíz kezelési ciklus után további javulás nem volt megfigyelhető. Hasonlóképpen, az 5 réteges PAH-PSS kezelés közel tízszeresére növelte a kihúzási ellenállást, ezt követően viszont nem jelentkezett további javulás. Az eredmények jelentős szórása a viszonylag alacsony mintaszámnak köszönhető, az eredmények azonban ettől függetlenül szignifikánsak. A vizuális értékelés megerősítette az LbL kezeléssel elérhető kitűnő cementtapadást.

Összefoglalás, következtetések

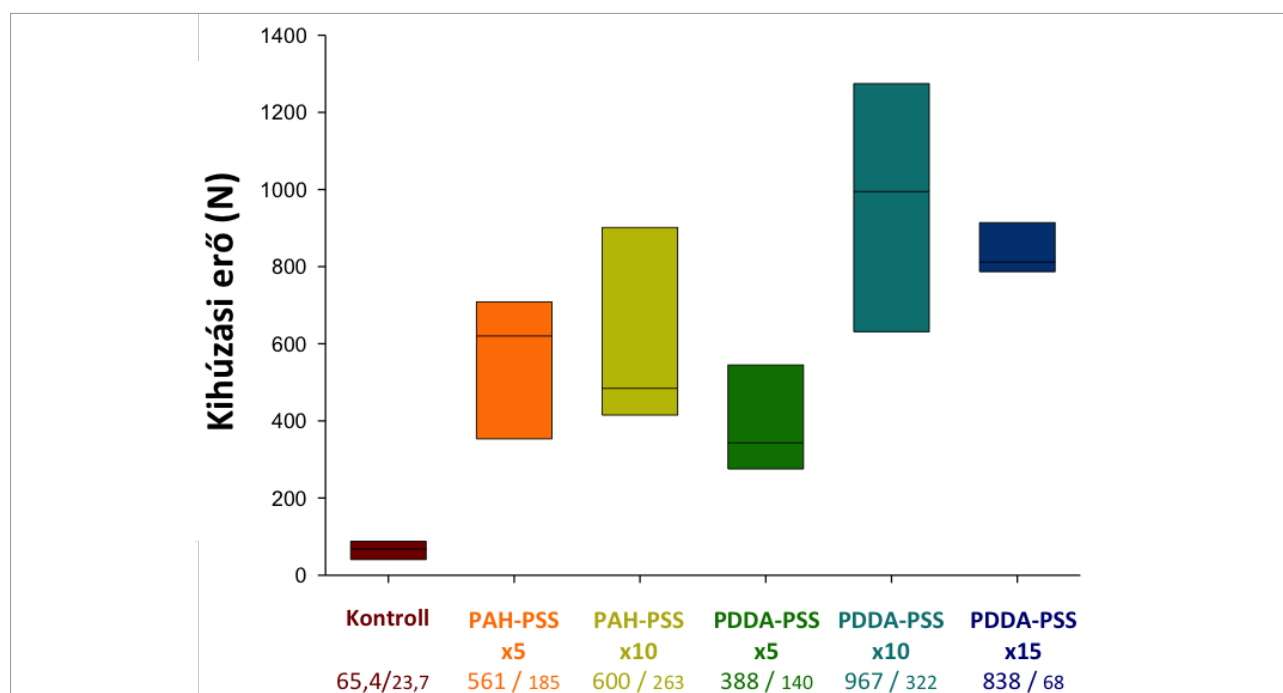
A tanulmányban ismertetett, a fa-cement kapcsolat LbL nano-polielektrolitos kezeléssel történő javítására irányuló kutatás az alábbi eredményekre vezetett:

- Az UV-Vis különbségi spektroszkópia eredmények alapján a PDDA-PSS kezelés az egymás után felvitt rétegek esetében egyre egyenletesebb nanorétegek kialakulásához vezetett. 5 kezelési ciklus után az oldatok maradék koncentrációja a nullához közelített.
- A PAH-PSS kezelés szintén viszonylag jól működött, azonban az eredmények kevésbé egyértelműek. A magasabb PAH koncentráció valószínűleg elősegítené az egyenletesebb rétegek képződését.
- Mindegyik kezelés drámaian megnövelte a kihúzási ellenállást, a legjobb esetben több mint tízszeresére. A kihúzási ellenállás nem növekedett tovább, PDDA-PSS kezelés esetében 10, PAH-PSS esetében 5 réteget követően.



3. ábra A PDDA (a) és a PSS (b) oldatok különbségi abszorbanca spektrumai az egyes polielektrolit kezelési lépéseket követően

Figure 3 Difference absorbance spectra of the PDDA (a) and PSS (b) solutions after the adsorption of the polyelectrolytes on the surface, measured in various stages of the LbL treatment



4. ábra A kihúzáshoz szükséges erő a különböző típusú és számú polielektrolit nanorétegekkel kezelt próbatestek esetében. Az átlag és szórásértékek a vízszintes tengelyen feltüntetve

Figure 4 Pullout force measurement results of veneer samples treated with various numbers of polyelectrolyte layers. The average and standard deviation values are indicated on the horizontal axis

Az eredmények jól mutatják az LbL nanotechnológiában rejlő kitűnő lehetőséget a cementkötésű faalapú termékek szilárdságának javítását illetően. Ugyanakkor további kísérletekre van szükség ahhoz, hogy megállapítsuk, alkalmas-e ez a technika cementkötésű szerkezeti termékek kifejlesztésére.

Köszönetnyilvánítás

Ez a tanulmány a Környezettudatos és energiahatékony épület című TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0068 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

A szerzők köszönetet mondanak Dr. Szabó Péternek a cikk elkészítésében nyújtott segítségéért.

Irodalomjegyzék

- Agarwal M., Y. M. Lvov, K. Varahramyan (2006) Conductive wood microfibres for smart paper through layer-by-layer nanocoating. *Nanotechnology* 17(21) 5319. doi:10.1088/0957-4484/17/21/006
- Alpar T. L., A. A. Pavlekovics, L. Csoka, L. Horvath (2011) Wood wool cement boards produced with nano minerals. In: *Proceedings 3rd Int. Scientific Conference on Hardwood Processing (ISCHP32011) I: Peer reviewed contributions*. October 16-18, 2011. Blacksburg, VA, USA. pp. 75-82. ISBN 978-0-9837700-0-8.
- Alpár T. (2013) Fa-cement rendszerek. *Doktori iskolai jegyzet*, Nyme Kiadó, 3-63. old. ISBN 978-963.359-017-1
- Bejo L., P. Takats, N. Vass. (2005) Development of Cement Bonded Composite Beams. *Acta Silvatica et Lignaria Hungarica* 1:111-119
- Decher G., Y. M. Lvov, J. Schmitt (1994) Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films. *Thin Solid Films*. 244(1994):771-777. DOI: 10.1016/0040-6090(94)90569-X
- de Villiers M. M., D. P. Otto, S. J. Strydom, Y. M. Lvov (2011) Introduction to nanocoatings produced by layer-by-layer (LbL) self-assembly. *Advanced Drug Delivery Reviews* 63(2011):701-715 DOI: 10.1016/j.addr.2011.05.011.
- Forest Products Laboratory (2010) *Wood handbook – Wood as an engineering material*. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: USDA Forest Service, Forest Products Laboratory. 508 pp.

- Forschberg S., L. Wågberg (2000) Production of Particles or Fibres having a Coating of Polyelectrolytes Interacting with Each Other and Paper or Nonwove Products with Improved Opacity Therefrom. SCA Hygiene Products AB. Sweden, 19 pp.
- Halász K. (2013) Politejsav alapú, montmorillonitot és cellulózt tartalmazó nanokompozitok. Doktori iskolai jegyzet, Nyme Kiadó, 64–151. old. ISBN 978-963.359-017-1
- Lee J., J. Ryu, H. J. Youn (2012) Conductive paper through LbL multilayering with conductive polymer: dominant factors to increase electrical conductivity. *Cellulose* 19(6): 2153–2164. DOI: 10.1007/s10570-012-9781-6
- Lingström R., E. Johansson, L. Wågberg (2009) Polyelectrolyte Multilayers for Fibre Engineering. In: L.A. Lucia and O.J. Rojas eds. *The Nanoscience and Technology of Renewable Biomaterials*. Wiley and Sons, Chichester, UK. pp. 123–148.
- Lin Z., S. Renneckar (2011) Nanocomposite-based lignocellulosic fibers 2: Layer-by-layer modification of wood fibers for reinforcement in thermoplastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42(1):84–91. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.10.011
- Lu Z., S. Eadula, Z. Zheng, K. Xu, G. Grozdits, Y. Lvov (2007) Layer-by-layer nanoparticle coatings on lignocellulose wood microfibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 292(1):56–62.
- Peng C. Q., Y. S. Thio, R. A. Gerhardt (2008) Conductive paper fabricated by layer-by-layer assembly of polyelectrolytes and ITO nanoparticles. *Nanotechnology* 19(50): 505603. doi: 10.1088/0957-4484/19/50/505603
- Renneckar S., Y. Zhou (2009) Nanoscale coatings on wood: polyelectrolyte adsorption and layer-by-layer assembled film formation. *ACS Appl Mater Interfaces*. 1(3):559–566. doi: 10.1021/am800119q.
- Takáts P. (2007) Szervetlen kötésű kompozitok. Szaktudás Kiadó Ház, Bp. ISBN 978-963-9736-26-9
- Zheng Z., J. McDonald, R. Killan, Y. Su, T. Shutava, G. Grozdits, Y. M. Lvov (2006) Layer-by-Layer Nanocoating of Lignocellulose Fibers for Enhanced Paper Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6(3):624–632. DOI: 10.1166/jnn.2006.081
- Zhou Y. (2008) Nanoscale surface modification of wood veneers for adhesion. MS Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA. 80 pp.
- Valent J., Csiha Cs., Csóka L. (2015) Nanoanyaggal való telítés hatása a bükk faanyag vízfelvételére. *Faipar, publikálásra benyújtva*.