

VPLYV PLAZMY A UV-ADITÍV V TRANSPARENTNÝCH NÁTEROCH NA FAREBNÚ STABILITU SMREKOVÉHO DREVA (*PICEA ABIES*) PRI STARNUTÍ V XENOTESTE

EFFECT OF PLASMA AND UV-ADDITIVES IN TRANSPARENT COATINGS ON THE COLOUR STABILITY OF SPRUCE (*PICEA ABIES*) WOOD AT ITS WEATHERING IN XENOTEST

Ladislav Reinprecht – Marek Šomšák

ABSTRACT

This work examined the colour stability, measured in the CIE-L*a*b* colour system, of the Norway spruce samples which have firstly been pre-treated with the ADRE (Atmospheric Discharge with Runway Electrons) low temperature plasma, following painted with acrylic or alkyd transparent coatings containing UV stabilizers, and finally subjected for one week to accelerated weathering in the Xenotest Q-SUN Xe-1-S. The ADRE plasma (power 1.4 kW; frequency 2000 Hz; time 60 s) had a positive photostabilizing effect on the painted spruce samples. Colour stability of spruce samples was improved as well as by a presence of the UV stabilizers in coatings – the photo-antioxidant HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) and the UV-absorber BTZ (2-(2'-hydroxyphenyl)-benzotriazole) – applied either alone (c = 0.25 %, 0.5 %, 1 % m/m) or in mutual combination (c = 0.125 + 0.125 %, 0.25 + 0.25 %, 0.5 + 0.5 % m/m). Linear correlation analysis confirmed that the colour stability of the painted spruce significantly increased with a greater allowance of the both UV stabilizers into transparent coatings.

Keywords: spruce, plasma, coatings, photo-antioxidant HALS, UV-absorber BTZ, Xenotest, CIE-L*a*b*.

ÚVOD

Drevo je prírodný materiál, ktorý pomerne ľahko podlieha poveternostným vplyvom (slnečné žiarenie s UV-, VIS- a IČ- spektrálnou zložkou, vodné zrážky, kyslík, zmeny vlhkosti a teploty vzduchu, prúdenie vzduchu, kyslé emisie, smog, prach), respektíve vo vlhkom prostredí aj biologickým poškodeniam (hniloby, plesnivenia, požerky). Drevárske výrobky vystavené do exteriéru – eurookná, fasádne obklady, záhradný nábytok i iné – je preto nezriedka žiaduce ošetriť vhodným ochranným prostriedkom. Preventívna povrchová ochrana drevárskych výrobkov sa vykonáva nátermi, ktoré sú schopné blokovat' vniknutie kvánt UV žiarenia do dreva, zvyšujú hydrofóbnosť i rozmerovú stabilitu dreva a dokážu potlačiť aktivitu plesní, drevosfarbujúcich húb, drevokazných húb alebo aj iných škodcov dreva.

Dnes sa okrem chemických technológií ochrany povrchov dreva skúmajú a v praxi začínajú uplatňovať aj fyzikálno-chemické a fyzikálne modifikačné technológie. Patria k nim úpravy povrchov dreva vysokou teplotou (Termodrevo) v kombinácii aj s lisovaním, no testujú sa aj iné metódy, napr. aplikácia plazmového výboja alebo lasera (HILL 2006).

Plazmová úprava dreva predstavuje moderný prístup k vylepšeniu jeho povrchových vlastností. Plazma, ako štvrté skupenstvo hmoty, sa používa pri fyzikálno-chemických úpravách povrchu rôznych materiálov. Na povrchu dreva vytvára tenkú vrstvičku, ktorá ho dokáže v určitej miere ochrániť pred poveternostnými i biologickými vplyvmi. Z viacerých experimentov zameraných na úpravu dreva plazmou vyplynulo, že plazma cielene mení chemické zloženie povrchovej vrstvy dreva, čím mení aj jeho zmáčanlivosť a zlepšuje príľnavosť náterov i pevnosť lepených spojov (REHN *et al.* 2003, ODRÁŽKOVÁ *et al.* 2008, WOLKENHAUER *et al.* 2009, ACDA *et al.* 2012, AVRAMIDIS *et al.* 2012, VIÖL 2013, REINPRECHT & ŠOMŠÁK 2015).

Plazmovými výbojmi sa aktivujú polysacharidy a lignín v povrchu dreva. Takáto cielená úprava umožňuje vytvoriť na povrchu dreva množstvo nových aktívnych centier a radikálov. Radikály v komponentoch dreva dokážu následne tvoriť nové chemické väzby s inými zložkami dreva, respektíve väzby s molekulami použitého náterového systému. Novo vytvorené väzby zabezpečia lepšie príľnutie náteru k povrchu dreva, čo sa pozitívne prejaví na jeho kvalite a životnosti. Okrem toho, plazmová úprava aplikovaná v pracovných atmosférach typu vzduch, kyslík alebo oxid uhličitý produkuje ozón, ktorý je efektívnym sterilizačným plynom, čiže sa simultánne zabezpečuje sterilizácia povrchu dreva (ODRÁŽKOVÁ *et al.* 2008, AVRAMIDIS *et al.* 2012).

V posledných rokoch sa čoraz častejšie na modifikáciu povrchových vlastností dreva, ale aj iných materiálov, využíva nízkotepelná plazma. Pri jej aplikácii nie je potrebná vysoká teplota, ale ani prítomnosť aktivačných činidiel, ktorými sa inak maximalizujú výhody následne použitých prírodných alebo syntetických náterov (YOUSOO *et al.* 2011). Okrem toho, reakčná doba nízkotepelnej plazmy so zložkami dreva je pomerne krátka (niekoľko sekúnd až minút), technologický proces je v suchom prostredí a nevznikajú žiadne vedľajšie produkty.

Vplyvom plazmy sa povrch dreva stáva najskôr viac polárnym, hydrofilnejším a lepšie zmáčanlivým pre vodné systémy. Je to v dôsledku tvorby nových hydroxylových, karbonylových a karboxylových funkčných skupín. Avšak postupne v určitom časovom odstupe, v priebehu 7 až 30 dní od pôsobenia plazmy, sa povrch dreva stáva naopak viac hydrofóbnym a chemicky inertným (ŠMETKO 2013).

Drevárske výrobky ošetrené transparentnými nátermi pomerne rýchlo tmavnú a žltnú (PÁNEK & REINPRECHT 2014). Príčinou je jednak chemické zloženie filmotvornej zložky náterov (v alkydových náteroch sú napr. chromofóry na báze konjugovaných dvojitéch väzieb z vyšších nenasýtených mastných kyselín; v akrylátových náteroch sú napr. auxochrómy typu esterov karboxylových kyselín), a jednak ich priepustnosťou pre UV-zložku slnečného žiarenia postupne až k fotosenzibilným chromofórom a auxochrómom prítomných vo fenylpropánových jednotkách lignínu dreva. Do transparentných náterov pre exteriéry je preto žiaduce pridávať vhodné UV-aditíva, a to s cieľom, aby sa spomalili zmeny prirodzenej farby dreva. Farebnú stálosť dreva ošetreného transparentnými nátermi možno zvýšiť UV-absorbérmi, nano-systémami rozptyľujúcimi UV žiarenie, foto-antioxidantami, ale aj inými UV stabilizátormi (ALLOUI *et al.* 2007, CRISTEA *et al.* 2010, FORSTHUBER *et al.* 2013).

Cieľom tejto experimentálnej práce bolo skúmať farebnú stabilitu smrekového dreva ošetreného dvoma typmi transparentných akrylátových náterov a jedným typom transparentného alkydového náteru počas urýchleného starnutia v Xenoteste.

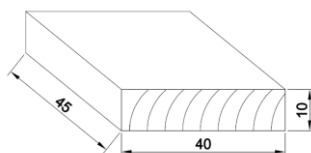
Premenlivými faktormi boli: a/ predúprava dreva plazmou; b/ prídavok rôznych množstiev foto-antioxidanta HALS a UV-absorbéra BTZ do jednotlivých náterov.

MATERIÁL A METODIKA

Skúšobné telesá zo smrekového dreva

Z prírezov smreka obyčajného (*Picea abies* Karst L.) sa vymanipulovali kvalitné skúšobné telesá – bez poškodení (hniloby, požerkov, trhlín, a pod.) i bez rastových chýb a nehomogéností (väčších hrčí, živičných kanálikov, odklonu vlákien, a pod.). Telesá mali tieto rozmery: hrúbka v tangenciálnom smere 10 ± 1 mm (T), šírka v radiálnom smere 40 ± 1 mm (R), dĺžka v pozdĺžnom smere 45 ± 1 mm (L) (obr. 1).

Povrchy telies sa vybrúsili najskôr brúsnym papierom zrnitosti 80 a potom 120. Následne sa tlakovým vzduchom zbavili prachových nečistôt a klimatizovali pri teplote 20 ± 2 °C a relatívnej vlhkosti vzduchu 65 ± 5 % na rovnovážnu vlhkosť 12 ± 2 % v zhode s STN ISO 554 (2003).



Obr. 1 Skúšobné teleso smreka určené na urýchlené starnutie v Xenoteste.
Fig. 1 The spruce sample assigned for accelerated weathering in the Xenotest.

Predúprava povrchu telies smreka plazmou

Skúšobné telesá smreka boli pred aplikáciou náterových látok rozdelené do dvoch rovnakých súborov. Prvý súbor sa predupravil plazmou, zatiaľ čo druhý súbor nie. Plazmové predúpravy telies smreka o rozmere 45 mm × 40 mm × 10 mm sa vykonali v prístroji ADRE (Atmospheric Discharge with Runway Electrons) plasma (obr. 2). Pracovné podmienky nízko-teplotnej plazmy boli nasledujúce: výkonom 1,4 kW, frekvencia 2000 Hz, čas 60 sekúnd.



Obr. 2 Predúprava telies smreka plazmou v prístroji ADRE plasma.
Fig. 2 Pretreatment of the spruce samples in the ADRE plasma device.

Povrchová úprava telies smreka nátermi

Na povrchovú úpravu telies smreka sa použili dva typy transparentných akrylátových náterov „Akryl 1“ o sušine 28,6 % a „Akryl 2“ o sušine 31,4 %, ako aj jeden transparentný alkydový náter „Alkyd 1“ o sušine 34,9 %. Výrobcom náterov s označením (1) je Chemolak Smolenice, respektíve náteru s označením (2) Slovlak Košeca. V experimente použité nátery boli buď bez UV stabilizátorov ($c = 0\%$) alebo boli nastavené dvoma

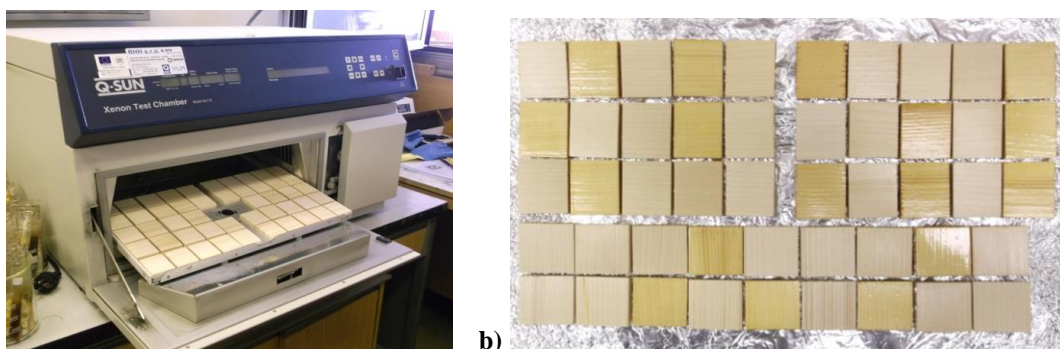
typmi UV stabilizátorov v definovaných koncentráciách. Vo funkcii UV stabilizátora sa použil jednak foto-antioxidant HALS „Hindered Amine Light Stabilizer“, a jednak UV-absorbér BTZ „2-(2'-hydroxyfenyl)-benzotriazol“. UV-aditíva HALS a BTZ sa do náterov pridali v hmotnostnom podiele 0,25 %, 0,5 %, alebo 1,0 %, respektíve v prípade ich vzájomnej kombinácie $\frac{1}{2}$ HALS + $\frac{1}{2}$ BTZ v hmotnostnom podiele 0,125 % + 0,125 %, 0,25 % + 0,25 %, alebo 0,5 % + 0,5 %.

Nátery sa na povrchy telies smreka aplikovali v troch vrstvách: - prvá vrstva štetcom; - druhá a tretia vrstva ponorom na dobu 3 sekúnd. Telesá s určitou vrstvou náteru sa pred aplikáciou ďalšej vrstvy náteru sušili v laboratóriu 8 hodín a potom prebrúsili brusným papierom zrnitosti 120. Nánosy sušiny náterov na telesá smreka, t.j. po vysušení a klimatizácii telies, boli v sumáre pre Akrylát 1 = 118 g/m² (48+35+35), pre Akrylát 2 = 115 g/m² (45 + 35 + 35) a pre Alkyd 1 = 124 g/m² (48 + 38 + 38).

Nátery sa nanášali na všetky plochy telies, s cieľom, aby sa zabránilo nežiaducim transportom vlhkosti do telies počas urýchleného starnutia od čiel, bokov a zadných strán. Všetky telesá ošetrené nátermi, i kontrolné bez náterov, sa pred urýchleným starnutím v Xenoteste klimatizovali 7 dní v bezprašnom prostredí pri teplote 20 ± 2 °C a relatívnej vlhkosti vzduchu 65 ± 5 % na vlhkosť cca 12 %.

Starnutie telies smreka v Xenoteste

Skúšobné telesá smreka ošetrené nátermi, a taktiež kontrolné bez náterov, sa podrobili starnutiu v Xenoteste Q-SUN Xe-1-S (Q-Lab Corporation, USA). Jednalo sa o urýchlené starnutie vychádzajúce z normy EN 927-6 (2006), s použitím určitých modifikácií. V Xenoteste je xenónová výbojka obklopená svetelným a tepelným filtrom na simuláciu denného svetla. Výbojka má výkon 1800 W. Senzor UVA-340 umožňuje, aby na povrch telies pôsobilo UV-žiarenie s definovanou vlnovou dĺžkou 340 nm (obr. 3).



Obr. 3 Urýchlené starnutie telies smreka v Xenoteste Q-Sun Xe-1-S. a) Zariadenie b) Skúšobné telesá podrobené starnutiu.

Fig. 3 Accelerated weathering of the spruce samples in the Xenotest Q-Sun Xe-1-S. a) Equipment b) Testing samples undergone to weathering.

1-týždňový (168 h) cyklus urýchleného starnutia telies smreka v Xenoteste pozostával najskôr z jednej A-etapy v trvaní 24 hodín a potom zo 48 B-etáp každá v trvaní 3 hodín (48×3 h = 144 hodín):

- A-etapa – telesá v tme, pri teplote 45 ± 3 °C.
- B-etapa – telesá najskôr vystavené žiareniu zo xenónovej výbojky s dávkou UV radiácie $0,55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ s vlnovou dĺžkou 340 nm pri teplote 50 °C (t.j. namiesto $0,89 \text{ W/m}^2$ pri 60 °C podľa EN 927-6 (2006)) po dobu 2,5 h, a následne podrobené studenému šoku v tme vplyvom ich postreku redestilovanou vodou o teplote 20 °C po dobu 0,5 h.

Meranie farby

Farba povrchovo upravených a kontrolných telies smreka sa hodnotila kolorimetrom Color Reader CR-10 (Konica Minolta, Japan) v CIE-L*a*b* farebnom systéme. Použitý kolorimeter má CIE štandardný svetelný zdroj D65, senzorovú hlavu s priemerom otvoru 8 mm a detektor so 6 silikónovými fotobunkami.

Farba sa hodnotila na štyroch zadaných miestach každého telesa pred jeho starnutím a po 1 týždňovom starnutí v Xenoteste. Telesá sa pred hodnotením farby klimatizovali 7 dní v tmavej miestnosti pri teplote 20 ± 2 °C a relatívnej vlhkosti vzduchu 65 ± 5 % na vlhkosť cca 12 %. Počas hodnotenia farby sa v tmavej miestnosti vytvorilo stabilné osvetlenie stropnými neónovými lampami o výkone 8 x 40 W.

V CIE-L*a*b* systéme sa merali tri farebné parametre – farebné koordináty: L* je merná svetlosť od 100 pre bielu po 0 pre čiernu; a* je farebný odtieň medzi červenou (+) a zelenou (-); b* je farebný odtieň medzi žltou (+) a modrou (-). Celková zmena farby, t.j. celková farebná odchýlka ΔE^* telies sa vypočítala podľa rovnice 1, vychádzajúc z rozdielu farebných parametrov po a pred starnutím, t.j. ΔL^* , Δa^* , Δb^* :

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vplyv plazmy a UV-aditív v náteroch na farbu smreka pred starnutím

Vstupné parametre svetlosti L* a farebného odtieňa a*, b* referenčných i plazmou a nátermi upravených telies smreka pred starnutím v Xenoteste sú uvedené v tabuľke 1. Je z nich zrejmé, že prvotným pôsobením plazmy na povrchové vrstvy dreva a/alebo prídavkom UV-stabilizačných aditív HALS a BTZ do transparentných náterov sa pôvodná farba smrekových telies významnejšie nezmenila.

Pôvodná svetlosť referenčného plazmou neupraveného smreka ($L^* = 79,4$) sa zachovala po použití transparentných náterov bez UV-aditív ($L^* = 78,2$ až $82,0$) i s podielom UV-aditív typu HALS a/alebo BTZ ($L^* = 75,5$ až $83,4$). Podobne svetlosť smreka upraveného plazmou ($L^* = 82,3$) sa zjavnejšie nezmenila vplyvom transparentných náterov bez UV-aditív ($L^* = 76,8$ až $83,1$) i s podielom HALS a/alebo BTZ ($L^* = 76,3$ až $82,9$) – vid' tab.1.

Plazma nespôsobila tendenčný posun farebnej koordináty medzi červeným a zeleným odtieňom. Napríklad pre smrek upravený transparentnými nátermi boli hodnoty a* v rozpätí 3,4 až 9,9 ak sa plazmová predúprava nepoužila, respektíve 3,2 až 7,1 ak sa použila. Zaujímavý je ale poznatok, že alkydový náter bez UV-aditív spôsobil sčervenanie smreka ($a^* = 9,9$ bez plazmy; 7,1 s plazmou), ktoré sa však prídavkom 0,5 % a 1 % HALS a/alebo BTZ do alkydu zmiernilo ($a^* = \text{max. } 7,8$ bez plazmy; min. 4,5 s plazmou) – vid' tab. 1.

Farebná koordináta b* referenčného smreka (19,6 bez plazmy; 18,5 s plazmou) sa vplyvom akrylátových náterov len mierne posunula k žltým odtieňom (20,8 až 24,8 bez plazmy; 19,1 až 24,1 s plazmou). Naopak, alkydový náter zjavne zvýraznil žltý odtieň smrekových telies (bez plazmy: $b^* = 32,6$ až $38,1$; s plazmou: $b^* = 25,9$ až $28,5$). Plazmová predúprava smreka mala zjavný inhibičný efekt na posun farebnej koordináty b* k žltým odtieňom pri aplikácii alkydového náteru, avšak pri aplikácii akrylátových náterov bol proti-žltňuci efekt plazmy iba mierny alebo žiadny – vid' tab. 1.

Tab. 1 Parametre farby L*, a*, b* telies smreka pred urýchleným starnutím.

Tab. 1 Colour parameters L*, a*, b* of the spruce samples before their accelerated weathering.

Typ náteru Typ UVA	Podiel UVA v nátere (%)	Plazmová predúprava Plasma pretreatment			Bez plazmovej predúpravy Without plasma pretreatment		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*
Akryl 1 (Chemolak Smolenice)							
–	0	78,9	5,3	24,1	80,1	4,2	20,8
HALS	0,25	77,5	5,7	23,3	81,7	5,3	23,9
	0,5	82,0	4,0	20,7	79,4	5,6	23,1
	1,0	79,7	4,6	23,3	81,2	4,9	22,9
BTZ	0,25	80,5	4,3	23,2	82,7	3,9	23,3
	0,5	80,7	5,5	22,2	82,5	4,7	22,0
	1,0	82,3	3,5	21,1	83,4	3,4	21,6
HALS + BTZ	0,125 + 0,125	76,9	6,0	23,5	81,9	4,6	23,4
	0,25 + 0,25	79,6	4,8	22,8	79,6	5,6	23,9
	0,5 + 0,5	77,1	5,7	23,3	81,5	4,3	23,1
Akryl 2 (Slovlak Košeca)							
–	0	83,1	3,2	19,4	82,0	5,1	24,8
HALS	0,25	77,6	5,6	22,6	81,3	5,1	23,3
	0,5	81,6	4,1	21,1	78,2	6,8	24,5
	1,0	80,5	4,4	22,5	79,8	5,8	23,8
BTZ	0,25	79,7	5,0	22,0	78,3	6,4	24,2
	0,5	82,0	4,0	20,7	78,8	6,2	24,5
	1,0	82,7	3,4	19,1	78,8	6,1	23,8
HALS + BTZ	0,125 + 0,125	82,9	3,3	19,3	78,1	6,8	24,2
	0,25 + 0,25	81,6	5,2	22,4	80,8	5,7	22,6
	0,5 + 0,5	82,1	3,8	20,6	82,0	5,0	22,1
Alkyd 1 (Chemolak Smolenice)							
–	0	76,8	7,1	28,1	78,2	9,9	38,1
HALS	0,25	80,1	5,3	26,8	78,4	9,9	37,0
	0,5	80,4	4,9	26,1	78,0	7,0	35,3
	1,0	80,0	5,8	25,9	78,5	6,1	35,7
BTZ	0,25	79,5	5,2	27,1	79,4	5,9	33,0
	0,5	76,4	6,1	27,3	76,1	7,4	34,0
	1,0	80,3	4,5	26,2	78,6	6,3	32,6
HALS + BTZ	0,125 + 0,125	79,6	5,1	25,9	77,0	7,5	33,5
	0,25 + 0,25	76,3	6,7	28,5	75,5	7,8	32,9
	0,5 + 0,5	77,7	6,1	27,0	78,7	6,5	34,1
R (Referencia bez náteru – Reference without coating)							
–	–	82,3	3,9	18,5	79,4	6,1	19,6

- Aritmetické priemerné hodnoty L*, a*, b* sú zo štyroch meraní na jednom telese (n = 4).

Vplyv plazmy a UV-aditív v náteroch na farebnú stabilitu smreka pri starnutí

Zmeny farby telies smreka po 1-týždňovom starnutí v Xenoteste sú spracované prostredníctvom hodnôt ΔL^* , Δa^* , Δb^* (obr. 4), ako aj formou celkovej farebnej odchýlky ΔE^* (obr. 5).

Efekt zvýšeného podielu UV-aditív v náteroch na farebnú stabilitu povrchovo upravených telies smreka je dokumentovaný formou lineárnych korelačných analýz pri transparentnom nátere Akryl 2 (obr. 6).

Vplyv plazmy

Predúprava smreka plazmou mala pozitívny vplyv na zvýšenie farebnej stálosti nátermi ošetrených telies pri ich 1-týždňovom urýchlenom starnutí v Xenoteste (obr. 4 a 5).

Fotostabilizačný efekt plazmy sa prejavil pri telesách ošetrených všetkými typmi transparentných náterov – Akryl 1, Akryl 2, Alkyd 1.

Plazma potlačila tmavnutia nátermi ošetrených telies smreka v Xenoteste, a to najmä vtedy, ak boli v náteroch prítomné aj UV-aditíva HALS a/alebo BTZ. Priemerné hodnoty ΔL^* bez aplikácie plazmy sa v danej situácii (napr. pri najnižšie použitej koncentrácii UV-aditíva, t.j. $c = 0,25 \%$) pohybovali v intervale cca -2 (Alkyd) alebo -7 až -9 (Akryly), no pri aplikácii plazmy už v užšom intervale cca -3 až -5 (Alkyd i Akryly) – vid' obr. 4.

Plazma v kombinácii s UV-aditívami znížila aj červenania povrchovo upraveného smreka v Xenoteste. Priemerné hodnoty Δa^* bez aplikácie plazmy sa pohybovali v intervale cca 0 až 1,5 (Alkyd) alebo 3 až 5 (Akryly). Avšak pri aplikácii plazmy to boli už menej výrazné zmeny Δa^* v intervale cca -1 až 1 (Alkyd) alebo 0,5 až 3 (Akryly) – vid' obr. 4.

Zaujímavý je poznatok, že plazmová predúprava smreka pri použití alkydového náteru podporila v Xenoteste posun jeho farebnej koordináty Δb^* od sivo-modrých k žltým odtieňom, t.j. Δb^* bez plazmy bolo -3 až -5, ale s plazmou 2 až 4,5. Pri použití akrylátových náterov bol efekt plazmy iba zanedbateľný, aj keď samotná intenzita zožltnutia vplyvom starnutia bola výraznejšia ako pri aplikácii alkydového náteru. Napríklad pre akryláty s UV-aditívami Δb^* bez plazmy bolo 8 až 10, respektíve s plazmou 4,5 až 11 – vid' obr. 4.

Efekt plazmy na celkovú farebnú odchýlku ΔE^* pri urýchlennom starnutí smreka upraveného alkydovými nátermi sa neprejavil. Hodnoty ΔE^* bez plazmy i s plazmou boli v intervale od 4 do 8. Pri použití akrylátových náterov boli celkové farebné odchýlky ΔE^* už pomerne väčšie, no plazmovou predúpravou boli mierne potlačené, t.j. bez plazmy $\Delta E^* = 10$ až 16, respektíve s plazmou $\Delta E^* = 7$ až 15,5 – vid' obr. 5.

Z dosiahnutých výsledkov vyplynulo, že účinok plazmového výboja na povrch dreva pred aplikáciou transparentných náterov je perspektívna metóda na potlačenie jeho farebných zmien v náročných expozíciách za pôsobenia slnečného žiarenia a zrážkovej vody. Tento poznatok získaný z urýchlenného starnutia v Xenoteste je v zhode s prácou ŠOMŠÁKA *et al.* (2015), v ktorej sa analyzoval efekt plazmy na starnutie smreka upraveného akrylátovými nátermi priamo v exteriéri.

Vplyv UV-aditív (fotostabilizátorov)

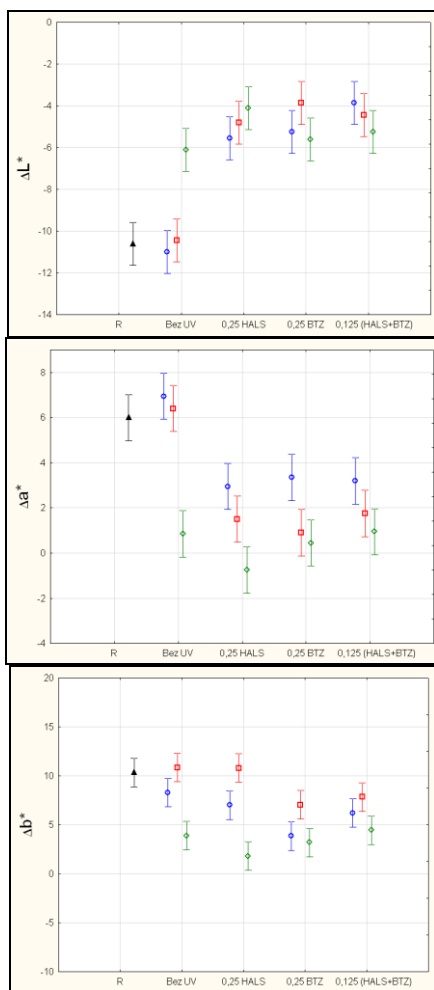
UV-aditíva typu HALS, BTZ a ich kombinácia, pridané do transparentných náterov v 0,25 %, 0,5 % a 1 % koncentrácii, potlačili intenzitu farebných zmien povrchovo upravených telies smreka pri ich 1-týždňovom starnutí v Xenoteste. Vplyvom UV-aditív sa znížilo tmavnutie (menšie záporné hodnoty ΔL^*) a potlačili sa farebné zmeny (menšie absolútne hodnoty Δa^* i Δb^*) transparentnými nátermi upravených telies smreka. Fotostabilizačný efekt UV-aditív v 0,25 % koncentrácii bol výraznejší vtedy, ak sa telesá smreka predupravili plazmou (obr. 4 a 5). Avšak pri ich vyššej 0,5 % a 1 % koncentrácii v náteroch sa už pozitívny efekt plazmovej predúpravy neprejavil (obr. 6 – vid' Akryl 2).

Zvýšenie koncentrácie UV stabilizátorov HALS a BTZ v náteroch ($c =$ od 0 do 1 %) malo viac alebo menej kladný efekt na potláčanie farebných zmien ΔL^* , Δa^* , Δb^* a ΔE^* nátermi upraveného smreka v procese jeho starnutia. Pre smrek upravený akrylátovým náterom „Akryl 2“ to dokumentujú lineárne korelácie typu:

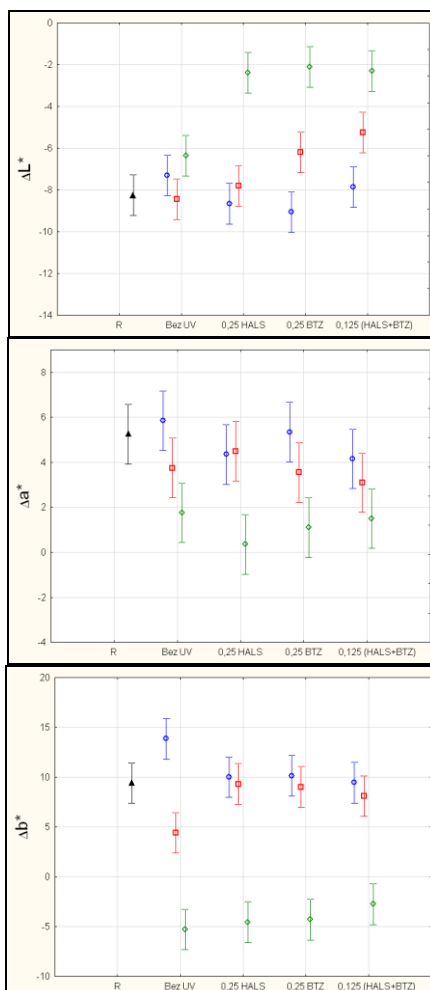
$$\Delta \text{Farebná koordináta} = \Delta \text{Colour parameter} = A + B \cdot c \quad (2)$$

(kde $\Delta \text{Farebná koordináta}$ je ΔL^* , Δa^* , Δb^* , alebo ΔE^*), spolu aj s ich koeficientmi determinácie R^2 , ktoré boli zvyčajne v oblasti 0,30 až 0,96 (obr. 6).

Plazmová predúprava



Bez plazmovej predúpravy



Akryl 1

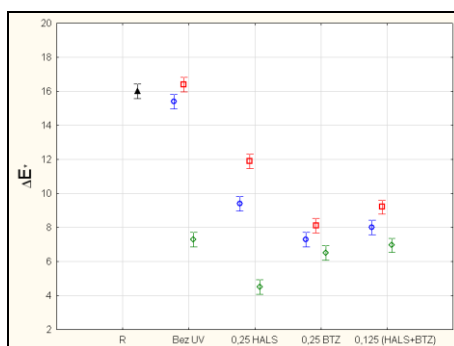
Akryl 2

Alkyd 1

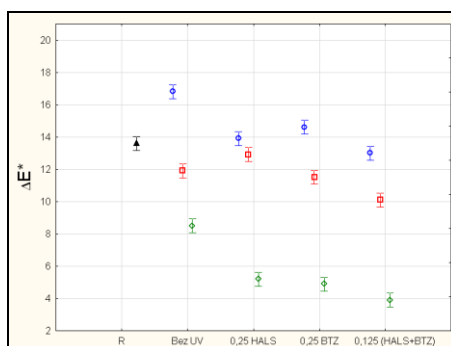
Obr. 4 Zmeny parametrov farby ΔL^* , Δa^* , Δb^* telies smreka pri urýchlenom starnutí v Xenoteste v závislosti na: a/ predúprave plazmou; b/ prítomnosti 0,25 % podielu UV-aditív (HALS, BTZ a ich zmes) v náteroch.

Fig. 4 Changes of the colour parameters ΔL^* , Δa^* , Δb^* of the spruce samples at their accelerated weathering in Xenotest in relation to: a/ the plasma pretreatment; b/ the presence of 0.25 % m/m portion of the UV-additives (HALS, BTZ and their mixture) in coatings.

Plazmová predúprava



Bez plazmovej predúpravy



Akryl 1

Akryl 2

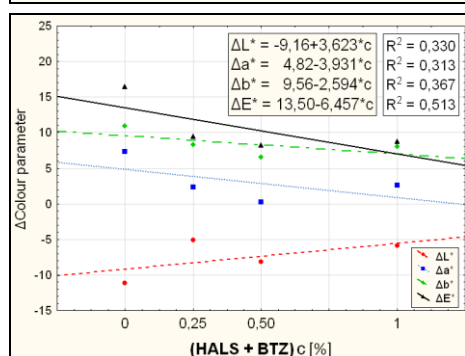
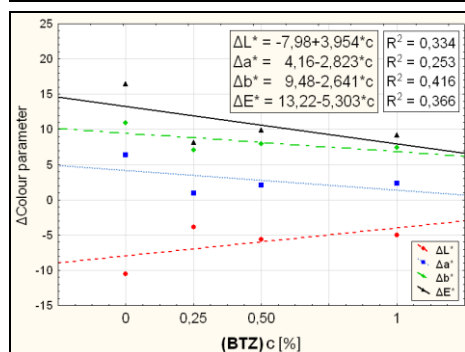
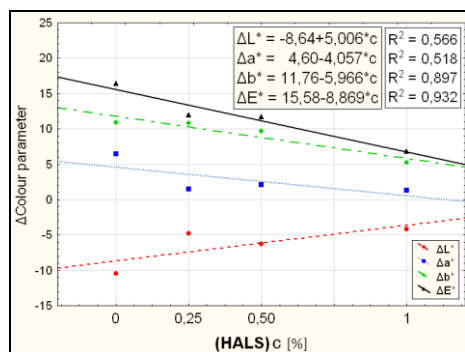
Alkyd 1

Obr. 5 Zmeny celkovej farebnej diferencie ΔE^* telies smreka pri urýchlenom starnutí v Xenoteste v závislosti na: a/ predúprave plazmou; b/ prítomnosti 0,25 % podielu UV-aditív (HALS, BTZ a ich zmes) v náteroch.

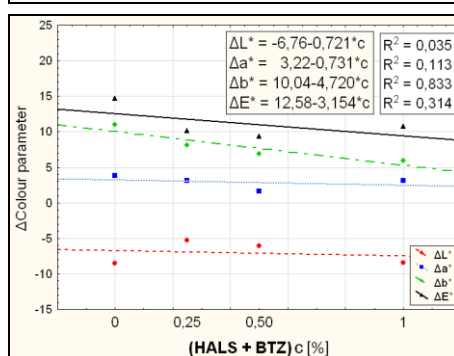
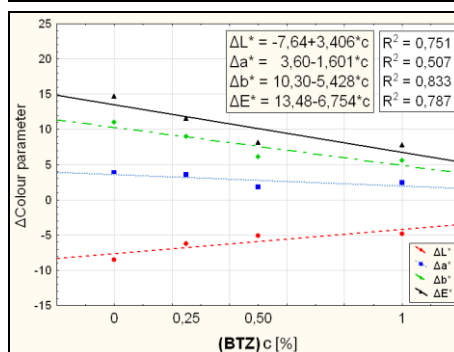
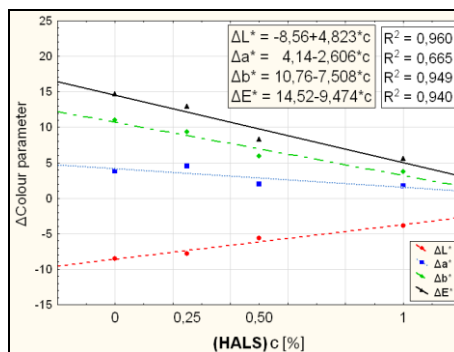
Fig. 5 Changes of the total colour difference ΔE^* of the spruce samples at their accelerated weathering in Xenotest in relation to: a/ the plasma pretreatment; b/ the presence of 0.25 % m/m portion of the UV-additives (HALS, BTZ and their mixture) in coatings.

Akryl 2

Plazmová predúprava



Bez plazmovej predúpravy



Obr. 6 Vplyv koncentrácie UV-aditív (HALS, BTZ, zmes HALS a BTZ) v transparentnom nátere „Akryl 2“ z hľadiska potlačenia farebných zmien telies smreka pri urýchlenom starnutí v Xenoteste.
Fig. 6 Concentration effect of the UV-additives (HALS, BTZ, mixture of HALS and BTZ) in the transparent coating „Akryl 2“ for retarding of the colour changes of the spruce samples at their accelerated weathering in Xenotest.

V prácach FORSHUBERA & GRÜLLA (2010), FORSHUBERA *et al.* (2013), ale aj vo viacerých ďalších, sa vysvetľuje mechanizmus fotostabilizačného účinku UV-aditív typu HALS (foto-antioxidant, pôsobiaci ako lapač voľných radikálov) a BTZ (UV-absorbér). Foto-antioxidanty typu HALS v princípe nemenia mechanizmus degradácie náterov, ale potláčajú fotoindukované štiepenia postranných reťazcov v makromolekulách filmtvornej zložky náteru, resp. aj v ligníne dreva. UV-absorbér typu BTZ má dve absorpčné maximá pri vlnovej dĺžke UV žiarenia cca 300 nm a cca 350 nm, čím znižuje prienik UV žiarenia do náterov i dreva. FORSHUBER & GRÜLL (2010) poukázali na výhodnú kombináciu HALS s BTZ, čo sa vcelku potvrdilo aj v našich experimentoch.

ZÁVER

- Vplyvom transparentných akrylátových náterov sa farebné koordináty L^* , a^* , b^* pôvodného – referenčného smreka v podstate nezmenili. Naopak, alkydový náter mierne zvýšil jeho kladnú hodnotu a^* (zvýraznil odtieň do červena) a výraznejšie zvýšil jeho kladnú hodnotu b^* (zvýraznil odtieň do žltá).
- Vplyv plazmy a podobne aj vplyv prídavku UV-aditív, t.j. foto-antioxidanta HALS „Hindered Amine Light Stabilizer“ a UV-absorbéra BTZ „2-(2'-hydroxyfenyl)-benzotriazol“, do transparentných náterov bol iba minimálny na farebné koordináty L^* , a^* , b^* povrchovo upraveného smreka pred starnutím.
- Farebná stabilita povrchovo upraveného smreka pri urýchlennom 1-týždňovom starnutí v Xenoteste sa zvýšila vplyvom jeho plazmovej predúpravy, ako aj vplyvom prídavku UV-aditív typu HALS a/alebo BTZ do jednotlivých typov transparentných náterov. Znamená to, že plazma i UV-aditíva dokázali potlačiť farebné zmeny ΔL^* , Δa^* , Δb^* a ΔE^* povrchovo upraveného smreka pri jeho urýchlennom starnutí v Xenoteste, t.j. modelujúc exteriér s pôsobením slnečného žiarenia a dažďa.
- V praxi sa farebná stabilita dreva ošetreného transparentnými nátermi zvyšuje prídavkom rôznych typov UV-aditív do náterov. Plazmové predúpravy povrchov dreva sú zatiaľ iba na úrovni laboratórnych a poloprevádzkových výskumov. Prvotný účinok plazmy na drevo v kombinácii s rôznymi typmi a množstvami UV-aditív aplikovaných do náterov sa ukázal ako perspektívny spôsob povrchovej úpravy drevárskych výrobkov pre exteriéry.

LITERATÚRA

- ACDA, M. N., DEVERA, E. E., CABANGON, R. J., RAMOS, H. J. 2012. Effects of plasma modification on adhesion properties of wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 32: 70–75.
- ALOU, F., AHAI, A., IRMOULI, Y., GOERGE, B., CHARRIER, B., MERLIN, A. 2007. Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Applied Surface Science*, 253(8): 3737–3745.
- AVRAMIDIS, G., KLARHÖFER, L., MAUS-FRIEDRISCHS, W., MILITZ, H., VIÖL, W. 2012. Influence of air plasma treatment at atmospheric pressure on wood extractives. *Polymer Degradation and Stability*, 97(3): 469–471.
- CRISTEA, M. V., RIEDL, B., BLANCHET, P. 2010. Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers. *Progress in Organic Coatings*, 69(4): 432–441.
- EN 927-6, 2006. Paints and varnishes – Coating materials and coating systems for exterior wood – Part 6: Exposure of wood coatings to artificial weathering using fluorescent UV lamps and water.
- FORSTHUBER, B., GRÜLL, G. 2010. The effect of HALS in the prevention of photo-degradation of acrylic clear topcoats and wooden surfaces. *Polymer Degradation and Stability*, 95(5): 746–755.
- FORSTHUBER, B., SCHALLER, C., GRÜLL, G. 2013. Evaluation of the photo stabilizing efficiency of clear coatings comprising organic UV absorbers and mineral UV screeners on wood surfaces. *Wood Science and Technology*, 47(2): 281–297.
- ODRÁŠKOVÁ, M., RAHEL, J., ZAHORANOVÁ, A., TIŇO, R., ČERNÁK, M. 2008. Plasma activation of wood surface by diffuse coplanar surface barrier discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 28(2): 203–211.
- PÁNEK, M., REINPRECHT, L. (2014): Colour stability and surface defects of naturally aged wood treated with transparent paints for exterior constructions. *Wood Research*, 59(3): 421–430.
- REHN, P., WOLKENHAUER, A., BENTE, M., FÖRSTER, S., VIÖL, W. 2003. Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*, 174–175: 515–518.

REINPRECHT, L. ŠOMŠÁK, M. 2015. Effect of plasma and fungicides on weathering properties of spruce wood treated with transparent acrylic and alkyd coatings. In: *Advances in Modified and Functional Bio-based Surfaces, Final COST Action FP1006*, 8–9. April 2015, Thessaloniki – Greece, p. 72–74.

STN ISO 554, 2003. Normálne ovzdušie na skúšanie a/alebo klimatizovanie. Špecifikácie.

ŠMATKO, L. 2013. Fyzikálno-chemická úprava lignocelulóзовých materiálov pomocou DCSBD a ADRE plazmového výboja. Dizertačná práca, FCHPT – STU v Bratislave, 136 p.

ŠOMŠÁK, M., REINPRECHT, L., TIŇO, R. 2015. Účinok plazmy a UV-absorbérov v transparentných akrylátových náteroch na fotostabilitu smrekového dreva v exteriéri. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 57(1): 63–73.

VIÖL, W. 2013. Possibilities of cold plasma treatment at atmospheric pressure to modify wood surfaces and relevant applications. In *18th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams. Wood and Organic Materials. Kusadasi, Turkey, Abs. 9/2013*.

WOLKENHAUER, A., AVRAMIDIS, G., HAUSWALD, E., MILITZ, H., VIÖL, W. 2009. Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(1): 18–22.

YOUSOO, H., MANOLACH, S. O., DENES, F., ROWELL, R. M. 2011. Cold plasma treatment on starch foam reinforced with wood fiber for its surface hydrophobicity. *Carbohydrate Polymers*, 86(2): 1031–1037.

Pod'akovanie

Táto pôvodná vedecká práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0200-12 a Grantovou agentúrou Slovenskej republiky formou projektu VEGA 1/0574/12, za čo autori vyjadrujú pod'akovanie. Autori vyjadrujú pod'akovanie aj R. Tiňovi zo Slovenskej technickej univerzity v Bratislave za umožnenie prác na ADRE plazme a M. Jurkáčekovi za pomocné práce pri starnutí telies v Xenoteste.

Adresa autorov

prof. Ing. Ladislav Reinprecht, CSc.
Ing. Marek Šomšák
Technická univerzita vo Zvolene
Drevárska fakulta
Katedra mechanickej technológie dreva
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
reinprecht@tuzvo.sk
somsak@tuzvo.sk

