

ÚČINOK PLAZMY A UV-ABSORBÉROV V TRANSPARENTNÝCH AKRYLÁTOVÝCH NÁTEROCH NA FOTOSTABILITU SMREKOVÉHO DREVA V EXTERIÉRI

EFFECT OF PLASMA AND UV-ABSORBERS IN TRANSPARENT ACRYLIC COATINGS ON PHOTOSTABILITY OF SPRUCE WOOD IN EXTERIOR

Marek Šomšák – Ladislav Reinprecht – Radovan Tiňo

ABSTRACT

Photostability (valued in the CIE-L*a*b* colour system) of spruce samples painted with two types of acrylic coatings and exposed outdoor under a slope of 45° in accordance with EN 927-3 was a slightly positively affected by their plasma pretreatment. Plasma decreased especially yellowing of spruce surfaces at weathering. On the other hand, positive effect of the UV-absorbers, i.e. HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) and BTZ (2-(2-hydroxyphenyl)-benzotriazole) present in coatings in 0,25 % m/m concentration, occurred only during the first 7 weeks of natural weathering, while then it was not evident. Generally, the highest colour changes of painted spruce surfaces in the industry environment of the town Zvolen could be seen in the early days of outdoor exposures – to the 7th or 14th week – while then until the 28th week they stayed stable.

Keywords: spruce, plasma, coatings, UV-absorbers, photodegradation, CIE-L*a*b*.

ÚVOD

Zmena farby dreva v exteriéroch je prvým indikátorom fotochemických i iných reakcií v jeho komponentoch (HAYOZ *et al.* 2003). Fotochemická degradácia povrchov dreva slnečným žiarením nastáva pomerne rýchlo v dôsledku oxidácie fenypropánových jednotiek lignínu iniciovaných UV-žiarením (FEIST & HON 1984). Drevo v exteriéri nadobúda spočiatku žlté a žltohnedé odtiene, ale neskôr odtiene svetlosivé i tmavosivé po vylúhovaní oxidovaných lignínov zrážkovou vodou a adsorpcii nečistôt. Fotodegradácii, hydrolýze a vylúhovaniu podliehajú okrem lignínu v menšej miere aj hemicelulózy dreva. Farba rastlého i nátermi ošetrovaného dreva závisí pri atmosférickej korózii aj od súbežnej aktivity baktérií, plesní a drevokazných húb a veľmi významne aj od usadzovania sa prachu, dechtu, sadzí a iných exhalátov (REINPRECHT *et al.* 1989).

Povrchová úprava dreva zvyšuje jeho trvanlivosť a zlepšuje aj jeho estetickú stránku. Je to najmä vďaka stabilizačným účinkom, ktorými chráni drevo pred vonkajšími nepriaznivými vplyvmi – slnečné žiarenie, vlhkostné a teplotné extrémny, sadze i iné chemikálie a mikroorganizmy. V exteriéroch povrchová ochrana dreva komplexne zlepšuje jeho estetické a funkčné vlastnosti, ako je farba, lesk, fotostabilita, vodoodpudivosť,

povrchová tvrdosť, pričom nezriedka zaistuje aj jeho ochranu pred biologickými a mechanickými poškodeniami (HAYOZ *et al.* 2003). Životnosť povrchovej úpravy významne závisí nielen od vlastností náteru a štruktúry povrchu dreva (LIPTÁKOVÁ & KÚDELA 1993), ale aj od orientácie drevárskeho výrobku na svetové strany, uhla jeho sklonu a komplexu klimatických faktorov (REINPRECHT *et al.* 1989).

Všeobecne platí, že svetelná stálosť náterov a nimi ošetreného dreva je jednou z veľmi dôležitých charakteristík pri hodnotení kvality povrchovej úpravy. RUŽINSKÁ *et al.* (2009) pri posudzovaní vplyvu ekologických náterov na povrchové a vzhľadové vlastnosti drevárskych výrobkov často krát zistili ich nízku svetelnú stálosť, čo zdôvodnili chemickým zložením ich filmovej zložky. Jednalo sa najmä o dvojité väzby vo vyšších nenasýtených mastných kyselinách, ktoré sú citlivé na pôsobenie UV žiarenia vlnovej dĺžky 340 nm. V transparentných náteroch pre exteriéry je preto vo väčšine prípadov nutné použiť aj účinné UV stabilizátory, aby nedochádzalo k rýchlym zmenám farby nimi ošetreného dreva. Fotostabilitu dreva ošetreného nátermi možno zvýšiť okrem aditív typu UV-absorbérov aj pigmentmi (REINPRECHT & PÁNEK 2013), nano-systémami rozptyľujúcimi UV žiarenie (CRISTEA *et al.* 2010, SELAMAWIT *et al.* 2013), prípadne aj fyzikálnymi predúpravami samotného dreva, napr. plazmou.

UV-absorbéry v transparentných náteroch zvyšujú celkovú stabilitu náterov, a tiež farebnú stálosť ošetreného dreva. Je to tým, že blokujú transport UV zložky slnečného žiarenia k lignínu a iným komponentom dreva, čím spomaľujú proces fotodegradácie povrchových vrstiev dreva (EVANS *et al.* 2002). Viaceré štúdie potvrdili, že UV-absorbéry pohlcujú slnečné žiarenie alebo ho rozptyľujú v samotnom náterovom filme. V súčasnosti sa do transparentných náterov určených pre povrchovú úpravu konštrukčného dreva v exteriéroch pridávajú rôzne typy UV-absorbérov. K najčastejšie používaným patria organické látky na báze hydroxyfenyl-benzotriazolu, hydroxyfenyl-s-triazínu a hydroxybenzofenónu. Tieto látky zabráňujú prieniku alebo spomaľujú prienik UV žiarenia do povrchových vrstiev dreva (SCHALLER & ROGEZ 2007, EWANS & CHOWDHURY 2010, OZGENC *et al.* 2012).

SELAMAWIT *et al.* (2013) zistili fotostabilizačný efekt nanočastíc TiO₂ pridaného do akrylátových náterov. Pri urýchlennom starnutí malo drevo ošetrené náterom s podielom TiO₂ zvýšenú farbostálosť, a aj samotný náter bol stabilnejší voči trhlinám a iným defektom. TEMIZ *et al.* (2007) popisujú vyššiu farbostálosť dreva ošetreného chróm/meď/arzénoými soľami (CCA), amóniovými meďnatými kvartérnymi zlúčeninami (ACQ) a ľanovým olejom, a to ako dôsledok jeho zníženej delignifikácie.

Farebná stabilita drevárskych výrobkov ošetrených transparentnými i bledo pigmentovanými nátermi je ovplyvnená aj samotným drevným materiálom. Napríklad MAMOŇOVÁ & REINPRECHT (2008) zistili, že fotostabilizačný účinok akrylátových náterov závisí od použitého druhu ihličnatého dreva.

Rôzne fyzikálne spôsoby predúprav povrchu dreva môžu, ale aj nemusia, prispieť k zlepšeniu jeho zmáčanlivosti a k lepšej adhézii náterových filmov, a taktiež k vyššej odolnosti náterových systémov „náter + tenká povrchová vrstva dreva“ proti nežiaducim vplyvom. Jednou z perspektívnych predúprav dreva je aplikácia plazmy. Technológie s využitím plazmy sa uplatňujú v rôznych odvetviach priemyslu, keďže sú efektívne a šetrné k životnému prostrediu. Po opracovaní povrchu dreva plazmou sa špecificky mení jeho zmáčanlivosť, povrchové napätie i iné vlastnosti (ODRÁŠKOVÁ *et al.* 2008), a vytvárajú sa aj vhodnejšie podmienky pre jeho následné povrchové úpravy, napr. sa zlepšuje príľnavosť náterových látok na povrchu dreva (VIÖL 2013). Termicky modifikované drevo má tiež špecifické povrchové vlastnosti (AYADI *et al.* 2003).

Cieľom našich experimentov bolo skúmať farebnú stabilitu smrekového dreva ošetrovaného transparentnými akrylátovými nátermi počas približne ½ ročného prirodzeného starnutia v exteriéri, keď premenlivými faktormi boli: a/ predúprava dreva plazmou; b/ prídavok 2 typov UV-absorbérov (HALS a BTZ) do náterov.

MATERIÁL A METODIKA

Skúšobné telesá zo smrekového dreva

Z prírezov smreka obyčajného (*Picea abies* Karst L.) sa vymanipulovali skúšobné telesá bez poškodení a bez rastových chýb alebo nehomogénností, t.j. bez hniloby, požerkov, väčších hrč, väčších živičných kanálikov, resp. iných defektov. Telesá smreka mali v súlade s normou STN EN 927-3 (2013) pre test prirodzeného starnutia v exteriéri tieto rozmery: hrúbka v tangenciálnom smere 20 ± 2 mm (T), šírka v radiálnom smere 78 ± 2 mm (R), dĺžka v pozdĺžnom smere 375 ± 2 mm (L) (obr. 2).

Povrchy telies sa vybrúsili najskôr brúsnymi papiermi zrnitosti 80 a potom 120, zbavili sa nečistôt i prachu a klimatizovali sa pri teplote 20 ± 2 °C a relatívnej vlhkosti vzduchu 65 ± 5 % na rovnovážnu vlhkosť 12 ± 2 % v zhode s STN ISO 554 (2003).

Predúprava povrchu telies smreka plazmou

Pred aplikáciou náterových látok boli skúšobné telesá smreka rozdelené do dvoch súborov. Prvý súbor telies bol predupravený plazmou a druhý súbor telies bol bez úpravy plazmou. Predúpravy telies smreka 375 mm x 78 mm x 20 mm (LxRxT) nízkoteplotnou plazmou sa vykonali v prístroji „ADRE plasma“ na pracovisku Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave (tab. 1, obr. 1).

Tab. 1 Podmienky predúpravy povrchu smrekových telies plazmou v zariadení „ADRE plasma“.

Tab. 1 Conditions of spruce surface pretreatment with plasma in the device „ADRE plasma“.

Pracovný výkon [kW]	Frekvencia [Hz]	Čas úpravy [s]
1,4	2 000	60



Obr. 1 Predúprava telies smrekového dreva plazmou v zariadení „ADRE plasma“.

Fig. 1 Pretreatment of spruce samples with plasma in the device „ADRE plasma“.

Povrchová úprava telies smreka nátermi

Na povrchovú úpravu smrekových telies boli použité transparentné akrylátové nátery od výrobcov Chemolak Smolenice a Slovlak Košeca (tab. 2). Tieto nátery boli jednak bez UV-absorbérov, a jednak s prídavkom UV-absorbérov typu HALS „Hindered Amine Light Stabilizer“ a BTZ „2-(2-hydroxyfenyl)-benzotriazol“ v ich konštantnom hmotnostnom podiele 0,25 % (tab. 2).

Nátery sa na povrchy skúšobných telies smreka aplikovali v troch vrstvách: (1) prvá základná vrstva štetcom; (2 a 3) druhá a tretia vrstva vzduchovým striekaním. Telesá s určitou vrstvou náteru sa pred aplikáciou ďalšej vrstvy náteru sušili v laboratóriu 8 hodín

a prebrúsili brusným papierom zrnitosti 120. Nánosy sušín náterov na povrchoch telies smreka boli pre Akrylát 1 v sumáre $118 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ($48 + 35 + 35$) a pre Akrylát 2 v sumáre $115 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ($45 + 35 + 35$).

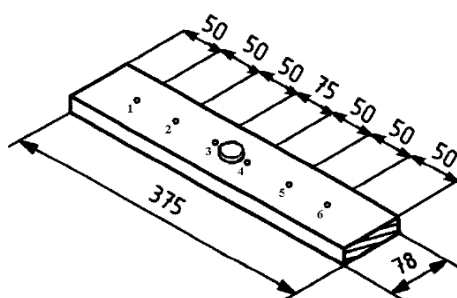
Nátery sa nanášali na všetky plochy telies s cieľom zabrániť nežiaducim transportom vlhkosti pri exteriérovej expozícii od ich čiel, bokov a zadných strán. Všetky telesá ošetrené nátermi, i kontrolné bez náterov, sa pred expozíciou v exteriéri klimatizovali 72 hodín v bezprašnom prostredí pri teplote $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a RH 65 %.

Tab. 2 Akrylátové nátery – Akryl 1 a Akryl 2 – s prídavkom UV-absorbérov.
Tab. 2 Acrylic paints – Akryl 1 and Akryl 2 – with addition of UV-absorbers.

Akrylátový náter	Typ UV-absorbéra (UVA)	Hmotnostný podiel UV-absorbéra v nátere
Akryl 1	HALS Hindered Amine Light Stabilizer (tínený aminový svetelný stabilizátor)	0,25 %
Akryl 2	BTZ 2-(2-hydroxyfenyl)-benzotriazol	0,25 %

- Akryl 1 (Výrobca – Producer = Chemolak Smolenice; Sušina – Dry matter = 28,6 %)
- Akryl 2 (Výrobca – Producer = Slovák Košeca; Sušina – Dry matter = 31,4 %)

Starnutie telies smreka v exteriéri



Obr. 2 Telesá smreka vystavené prirodzenému starnutiu podľa EN 927-3 (2013).
Fig. 2 Spruce samples exposed to natural weathering by EN 927-3 (2013).

Telesá smreka ošetrené nátermi i kontrolné telesá bez náterov sa podrobili prirodzenému starnutiu v exteriéri podľa STN EN 927-3 (2013). Telesá mali v strede na vrchnej strane vyfrézovanú dieru o priemere 25 mm do hĺbky $5 \pm 1 \text{ mm}$, ktorá slúžila ako lapač vody. Prirodzené starnutie telies sa vykonalo v špeciálnych kovových stojanoch patriacich odd. Ochrany dreva KMTD DF na terase TU vo Zvolene vo výške 300 m.n.m., v období od 28.4.2014 do 21.11.2014. Orientácia telies bola na juh, v sklone pod uhlom 45° (obr. 2).

Farba povrchu telies bola hodnotená po 7, 14, 21 a 28 týždni expozície. Pred hodnotením farby sa telesá 2 dni klimatizovali v interiéri. Počas hodnotenia farby sa v tmavom laboratóriu vytvorilo stabilné osvetlenie stropnými neónovými lampami ($8 \times 40 \text{ W}$). Celkový čas exteriérovej expozície bol 28 týždňov. Pripočítaním časov klimatizácie a meraní farby trval celý experiment cca 7 mesiacov.

Meranie farby

Farba povrchovo upravených telies smreka sa hodnotila kolorimetrom Color reader CR-10 (Konica Minolta, Japan), so svetelným zdrojom D65 a priemerom otvoru 8 mm. Farba sa hodnotila na 6-tych definovaných miestach každého telesa pred jeho starnutím a v definovaných časoch prirodzeného starnutia po 7, 14, 21 a 28 týždni (obr. 2).

Pre zobrazenie hodnôt farebných súradníc sa zvolil farebný priestor CIE-L*a*b* (L* – merná svetlosť od 100 pre bielu po 0 pre čiernu, a* – odtieň medzi červenou a zelenou, b* – odtieň medzi žltou a modrou). Celková zmena farby – celková farebná odchýlka ΔE^* telies sa vypočítala podľa rovnice 1:

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

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vstupné parametre svetlosti a farebného odtieňa L*, a*, b* telies smreka pred starnutím sú uvedené v tabuľke 3. Aj bez bližších štatistických analýz je zrejmé, že účinky plazmy a prítomnosť UV-absorbérov (UVA) v akrylátových náteroch mali iba mierny vplyv na východiskové farebné parametre povrchovo upraveného smreka. Zaujímavé je, že nátery s UVA zaistili mierne vyššiu počiatočnú svetlosť telies smreka (L* = 81,4 až 84,3) oproti náterom bez UVA (L* = 78,8 až 81,6). UV-absorbéry veľmi mierne posunuli aj farebnú škálu povrchov smreka k menej výrazne červeným odtieňom (a* = 3,2 až 4,8 bez UVA, resp. a* = 2,1 až 3,6 s UVA) a k menej žltým odtieňom (b* = 19,8 až 21,2 bez UVA, resp. b* = 18,0 až 20,0 s UVA) – vid' tab. 3.

Tab. 3 Parametre farby telies smreka pred prirodzeným starnutím.

Tab. 3 Colour parameters of spruce samples before natural weathering.

	Kontrolná bez náteru	Plazmová predúprava Plasma pretreatment						Bez plazmovej predúpravy Without plasma pretreatment					
		Akryl 1				Akryl 2		Akryl 1				Akryl 2	
		Bez UVA	Typ UV-absorbéra		Bez UVA	Typ UV-absorbéra		Bez UVA	Typ UV-absorbéra		Bez UVA	Typ UV-absorbéra	
			HALS	BTZ		HALS	BTZ		HALS	BTZ		HALS	BTZ
L*	82,3 (0,4)	79,3 (0,4)	82,5 (0,4)	83,3 (0,3)	81,6 (0,3)	81,9 (0,2)	84,0 (0,2)	78,8 (1,1)	81,4 (0,5)	83,0 (0,4)	81,2 (0,4)	83,2 (0,4)	84,3 (0,3)
a*	3,8 (0,2)	4,8 (1,3)	2,7 (0,1)	2,2 (0,2)	3,2 (0,2)	3,0 (0,1)	2,1 (0,4)	4,5 (0,9)	3,6 (0,3)	2,7 (0,3)	3,4 (0,1)	3,1 (0,2)	2,4 (0,1)
b*	17,6 (0,3)	20,4 (0,1)	19,3 (0,3)	19,5 (0,3)	21,2 (0,4)	20,0 (0,2)	19,8 (0,3)	20,1 (1,0)	19,3 (0,5)	19,1 (0,2)	19,8 (0,5)	18,8 (0,7)	18,0 (0,2)

- Aritmetické priemerné hodnoty L*, a*, b* pred starnutím sú zo 6 meraní, n = 6.
- Údaje v zátvorkách sú smerodajné odchýlky. (Standard deviations are in parentheses)

Zmeny farby skúšobných telies smreka po prirodzenom starnutí v exteriéri sa uvádzajú pomocou zmenených parametrov farby ΔL^* , Δa^* , Δb^* , spolu s uvedením celkovej farebnej diferencie ΔE^* (tab. 4, obr. 3).

Tab. 4 Zmeny farby smreka ošetreného akrylátovými nátermi (predupraveného alebo nepredupraveného plazmou) pri starnutí podľa EN 927-3 po dobu 7 až 28 týždňov.

Tab. 4 Colour changes of spruce treated with acrylic paints (pretreated or non-pretreated with plasma) at natural weathering in accordance with EN 927-3 lasting 7 to 28 weeks.

Čas - týždeň Time - week	Kontrolná bez náteru	Plazmová predúprava Plasma pretreatment						Bez plazmovej predúpravy Without plasma pretreatment					
		Akryl 1			Akryl 2			Akryl 1			Akryl 2		
		Bez UVA	Typ UV-absorbéru		Bez UVA	Typ UV-absorbéru		Bez UVA	Typ UV-absorbéru		Bez UVA	Typ UV-absorbéru	
			HALS	BTZ		HALS	BTZ		HALS	BTZ		HALS	BTZ
	0,25 %	0,25 %		0,25 %	0,25 %		0,25 %	0,25 %		0,25 %	0,25 %		
7.													
ΔL^*	-13,0 (0,5)	-7,8 (0,2)	-7,1 (0,8)	-7,4 (0,6)	-10,4 (1,2)	-8,0 (0,4)	-9,0 (0,3)	-8,4 (0,8)	-5,1 (0,6)	-6,9 (0,2)	-8,7 (0,6)	-7,9 (0,7)	-6,4 (0,7)
Δa^*	3,7 (0,3)	2,7 (1,3)	4,2 (0,5)	2,4 (0,3)	4,5 (1,0)	3,1 (0,2)	3,0 (0,3)	3,6 (0,4)	1,3 (0,2)	1,7 (0,2)	2,9 (0,5)	1,7 (0,9)	1,5 (1,0)
Δb^*	7,7 (0,6)	10,2 (0,6)	8,7 (1,1)	6,8 (0,9)	11,8 (0,3)	11,4 (0,3)	11,0 (0,6)	11,5 (0,6)	12,8 (0,5)	11,8 (0,2)	13,4 (0,7)	12,9 (0,8)	14,8 (0,6)
ΔE^*	15,6	13,1	12,0	10,3	16,3	14,2	14,5	14,7	13,8	13,7	16,3	15,2	16,2
14.													
ΔL^*	-22,1 (3,4)	-11,8 (0,2)	-12,0 (0,5)	-13,3 (0,5)	-16,0 (0,5)	-14,6 (0,4)	-15,6 (0,7)	-13,2 (0,6)	-13,3 (0,7)	-12,9 (0,5)	-16,2 (0,5)	-14,9 (0,3)	-16,1 (0,3)
Δa^*	4,1 (1,2)	5,2 (1,9)	7,8 (0,7)	6,6 (0,2)	7,0 (0,4)	7,9 (0,6)	7,0 (0,3)	4,8 (0,5)	7,7 (0,5)	7,3 (0,2)	6,5 (0,3)	7,3 (0,2)	6,7 (0,2)
Δb^*	3,4 (0,7)	5,8 (0,6)	4,6 (0,9)	5,3 (0,5)	7,3 (0,6)	7,1 (0,9)	8,3 (0,3)	8,9 (1,1)	9,1 (0,5)	9,1 (0,3)	10,1 (0,4)	10,2 (0,4)	10,5 (0,2)
ΔE^*	22,7	14,2	15,1	15,7	18,9	18,0	19,0	16,6	17,8	17,4	20,1	19,5	20,3
21.													
ΔL^*	-31,1 (2,8)	-11,6 (1,2)	-11,4 (0,3)	-12,1 (0,8)	-16,4 (2,8)	-15,4 (1,2)	-16,4 (0,5)	-13,6 (0,7)	-13,9 (0,6)	-15,0 (0,6)	-16,9 (0,4)	-16,6 (0,3)	-16,8 (0,6)
Δa^*	-2,0 (0,4)	5,5 (0,4)	6,0 (0,2)	6,9 (0,2)	7,7 (0,4)	6,7 (0,4)	7,3 (0,2)	5,2 (0,4)	7,7 (0,4)	6,3 (0,3)	6,8 (0,3)	7,6 (0,3)	6,4 (0,2)
Δb^*	-13,1 (0,8)	4,1 (0,8)	4,0 (0,5)	4,7 (0,5)	6,9 (0,8)	6,7 (0,8)	6,9 (0,5)	7,1 (0,8)	7,5 (0,3)	7,5 (0,3)	8,3 (0,5)	8,5 (0,6)	8,4 (0,3)
ΔE^*	33,8	13,5	13,5	14,7	18,3	18,1	19,2	16,2	17,6	17,9	20,0	20,2	19,9
28.													
ΔL^*	-33,0 (1,4)	-11,4 (0,6)	-12,3 (0,3)	-13,1 (0,5)	-16,7 (0,5)	-14,9 (0,3)	-16,1 (0,9)	-13,9 (0,6)	-14,0 (0,5)	-15,4 (0,5)	-17,2 (0,6)	-17,6 (0,3)	-17,8 (1,0)
Δa^*	-2,5 (0,2)	5,7 (0,3)	6,0 (0,1)	6,8 (0,1)	7,6 (0,5)	6,3 (0,1)	6,8 (0,4)	5,9 (0,3)	6,8 (0,2)	5,9 (0,2)	6,9 (0,4)	7,0 (0,3)	6,5 (0,3)
Δb^*	-14,7 (0,4)	4,5 (0,6)	3,8 (0,4)	4,2 (0,3)	5,9 (0,6)	6,3 (0,6)	6,2 (0,2)	6,9 (0,5)	6,2 (0,3)	6,6 (0,3)	7,1 (0,6)	7,5 (0,5)	7,9 (0,1)
ΔE^*	36,2	13,5	14,2	15,3	19,3	17,3	18,6	16,6	16,7	17,7	19,8	20,3	20,5

- Aritmetické priemerné hodnoty ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* sú zo 6 meraní, n = 6.

- Údaje v zátvorkách sú smerodajné odchýlky. (Standard deviations are in parentheses)

Vplyv plazmy

Predúprava povrchov telies smreka plazmou pred nanosením akrylátových náterov mala mierne pozitívny vplyv na zvýšenie ich farebnej stálosti pri vystavení do exteriérovej expozície (tab. 4, obr. 3). Telesá predupravené plazmou a potom ošetrené nátermi vykazovali vcelku miernejšie farebné zmeny ako telesá ošetrené ihneď nátermi.

Plazmová predúprava spomalila najmä žltnutie povrchov smreka. Dokumentuje to Duncanov test – štatisticky významnejšie pre Akryl 1 (tab. 5). U smrekových telies predupravených plazmou a následne ošetrených nátermi sa počas exteriérového starnutia stanovili relatívne menšie zmeny parametra Δb^* (tab. 4) – ako v počiatkoch starnutia po 7. týždni (I./ s plazmou = 6,8 až 11,8; II./ bez plazmy = 11,5 až 14,8), tak aj v záverečnom 28. týždni starnutia (I./ s plazmou = 3,8 až 6,3; II./ bez plazmy = 6,2 až 7,9).

Tab. 5 Duncanov test významnosti vplyvu plazmovej predúpravy (vzhl'adom bez plazmy) na parametre farby ΔL^* a Δb^* pre telesá smreka upravené transparentnými akrylátovými nátermi počas 7 až 28 týždňového starnutia v exteriéri (viď tab. 4).

Tab. 5 Duncan test of significance of plasma pretreatment effect (in relation without plasma) on the colour parameters ΔL^* a Δb^* of spruce wood treated with acrylic coatings after 7 to 28 weeks of natural weathering (see tab. 4).

Typ UVA Type UVA	Akryl 1 [týždeň – week]				Akryl 2 [týždeň – week]			
	Plazma / Bez plazmy Plasma / Without plasma				Plazma / Bez plazmy Plasma / Without plasma			
	7.	14.	21.	28.	7.	14.	21.	28.
	ΔL^*				ΔL^*			
Bez UVA	d	b	c	b	c	d	d	d
	0,453	0,009	0,011	0,0011	0,024	0,871	0,548	0,473
HALS 0,25 [%]	b	d	b	c	d	d	d	b
	0,005	0,124	0,002	0,036	0,799	0,637	0,158	0,002
BTZ 0,25 [%]	d	d	a	b	a	d	d	c
	0,475	0,625	0,000	0,003	0,001	0,493	0,613	0,039
	Δb^*				Δb^*			
Bez UVA	c	a	a	a	b	a	c	d
	0,027	0,000	0,000	0,001	0,008	0,000	0,035	0,076
HALS 0,25 [%]	a	a	a	a	b	a	b	c
	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,006	0,050
BTZ 0,25 [%]	a	a	a	a	a	a	c	b
	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,016	0,007

- Duncanov test pre hladiny významnosti 99,9% (a), 99% (b), 95% (c), resp. bez významnosti pre $p > 0,05$ (d).
- The Duncan's test of significance levels: 99.9% (a), 99% (b), 95% (c), and without an evident significant difference at $p > 0.05$ (d).

Plazmou predupravené telesá v niektorých prípadoch pri starnutí aj menej stmavli s miernejším nárastom parametra ΔL^* (tab. 4), no zväčša bez potvrdenia štatistickej významnosti Duncanovým testom (tab. 5).

Celkové zmeny farby ΔE^* pre plazmou predupravené telesá boli tiež menšie v porovnaní s nepoužitím plazmy. Bolo tomu tak ako v 7. týždni starnutia (I./ s plazmou = 10,3 až 16,3; II./ bez plazmy = 13,7 až 16,3), tak aj na konci v 28. týždni starnutia (I./ s plazmou = 13,5 až 19,3; II./ bez plazmy = 16,6 až 20,5) – viď tab. 4 a obr. 3.

Vcelku možno konštatovať, že plazmová predúprava dreva pred nanosením transparentných akrylátových náterov sa ukázala ako perspektívna metóda z pohľadu spomalenia jeho žltnutia v exteriéri. Keďže je známe, že plazma má pozitívny účinok aj na zlepšenie zmačkanlivosti povrchu dreva kvapalinami i na zlepšenie príľnavosti náterov (VIÖL 2013), v budúcnosti by sme chceli skúmať súvislosti medzi zmenou povrchových vlastností dreva predupraveného plazmou (FTIR, ...) a jeho farebnou stabilitou.

Vplyv UV-absorbérov (fotostabilizátorov)

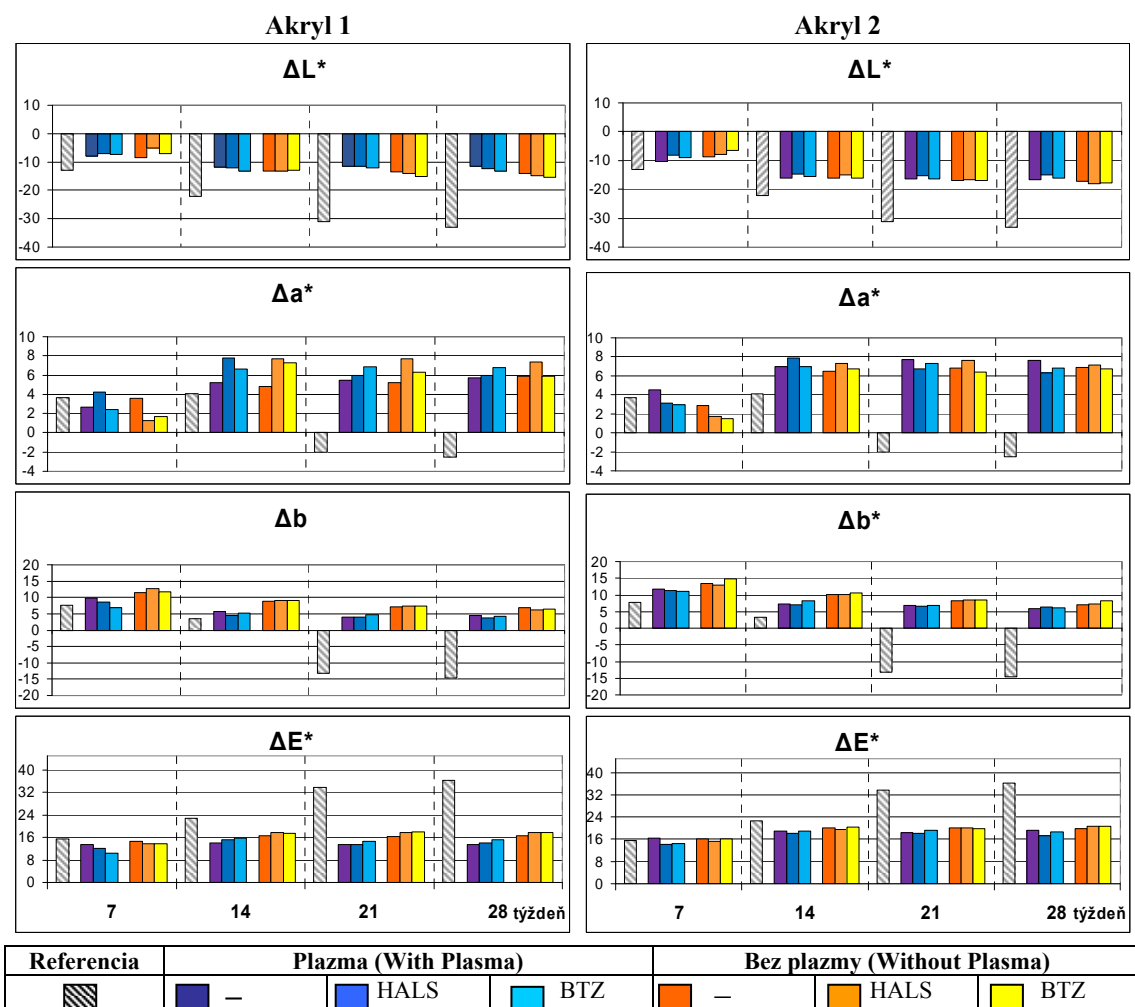
Niektorí autori uvádzajú, že zvýšenie fotostability povrchu dreva možno dosiahnuť jeho prvotným ošetrením penetračným roztokom s podielom UV-absorbéra – napr. HALS, resp. základným náterom s obsahom UV-absorbéra (KUBÁČ *et al.* 2008, SCHALLER & ROGEZ 2007). HALS, BTZ, no aj i iné UV-absorbéry majú za úlohu absorbovať pre drevo škodlivé UV žiarenie a premieňať ho na podstatne menej škodlivé teplo. Podľa ROTSCHOVEJ & STRNADOVEJ (2006) patria HALS k známym pohlcovačom UV žiarenia. Ich fotostabilizačná účinnosť je veľmi dobrá i pri pomerne nižších koncentráciách (0,1 %), pričom zvýšením koncentrácie (3–4 %) sa ich účinnosť zvyšuje len mierne.

V experimente použité UV-absorbéry HALS a BTZ, ktoré sa do transparentných akrylátových náterov pridali v 0,25 % m/m podiele, boli z pohľadu fotostabilizácie mierne

účinné iba na začiatku exteriérového starnutia telies smreka – t.j. do 7. týždňa (tab. 4, obr. 3). Je to v zhode s prácou ALLENA *et al.* (2002), ktorí uvádzajú, že prídavok organických UV-absorbérov chráni drevo pred zmenami farby počas prvých týždňov exteriérovej expozície. Podľa uvedených autorov fotostabilizačný účinok organických UV-absorbérov nie je trvalý, keďže majú tendenciu migrovať alebo sa v exteriéri postupne rozkladať.

Vplyv času starnutia

Pri analýze času starnutia na farebné zmeny povrchovo upraveného dreva sa zistilo, že najvýraznejšie zmeny parametrov farby kontrolných referenčných telies, no najmä nátermi ošetrených telies smreka prebiehali do 7. týždňa starnutia (tab. 4, obr. 3).



Obr. 3 Zmeny parametrov farby ΔL^* , Δa^* , Δb^* a hodnoty celkovej farebnej diferencie ΔE^* telies smreka pri prirodzenom starnutí v závislosti na: a/ predúprave plazmou; b/ prítomnosti UV-absorbérov HALS a BTZ v akrylátových náteroch.

Fig. 3 Changes of the colour parameters ΔL^* , Δa^* , Δb^* , and of the total colour difference ΔE^* of spruce samples at their natural weathering in relation to: a/ pretreatment of wood surfaces with plasma; b/ presence of UV-absorbers HALS and BTZ in acrylic coatings.

Referenčné nátermi neošetrené telesá smreka počas 28. týždňov výrazne tmavli. Ich hodnoty ΔL^* v zápornej tendencii narastali od $-13,0$ až do $-33,0$ (tab. 4). Je zrejmé, že okrem vyplavovania fotodegradovaného depolymerizovaného lignínu sa na povrchu natívneho smrekového dreva usadzovali aj rôzne nečistoty – prach, sadze a emisie.

Celková farebná diferencia referenčných telies bez náteru s časom starnutia narástla, a to až na hodnotu $\Delta E^* = 36,2$ (tab. 4). Podobné výsledky boli dosiahnuté v práci TEMIZA *et al.* (2005), kde referenčné telesá dreva po 600 hodinách modelového starnutia dosiahli hodnotu $\Delta E^* = 40,8$. Podobné poznatky získali TOLVAJ *et al.* (2012), ale aj viacerí iní výskumníci. Napríklad REINPRECHT *et al.* (2011) zistili, že najvýraznejšie farebné zmeny povrchovo upraveného dreva vystaveného do exteriéru pod uhlom 45° nastali do 3. mesiaca (cca 12 týždňov), no potom medzi 3. až 9. mesiacom sa farby povrchu dreva menili už iba mierne.

Pri telesách ošetrovaných transparentnými akrylátovými nátermi bez predchádzajúcej predúpravy plazmou sa zmeny ich chromatického odtieňa Δb^* s časom starnutia výraznejšie približovali k žltým odtieňom (kladné Δb^*) v porovnaní s telesami s plazmovou predúpravou. Pri oboch skupinách telies sa však žltnutie ich povrchov postupne znižovalo, t.j. parameter Δb^* sa s časom starnutia znižoval a povrch dreva nadobúdal stabilné bledo-žlté odtiene. Tento výsledok je v zhode s prácami SHARRATA *et al.* (2009), REINPRECHTA *et al.* (2011), ale aj viacerých iných autorov.

Celkove sa v práci zistilo, že tmavnutie (záporné ΔL^*) a červenanie (kladné Δa^*) transparentnými nátermi ošetrovaných telies smreka bolo najvýraznejšie do 14. týždňa, zatiaľ čo žltnutie (kladné Δb^*) do 7. týždňa. Následne sa tieto tendencie farebných zmien (tmavnutie a červenanie) zastavili alebo spomalili, respektíve nadobudli aj opačný charakter (od žltnutia smerom k modranu). Takýto výsledok je možné opätovne zdôvodniť pomerne rýchlou adsorpciou tmavých častíc v povrchu telies smreka, a to aj v prípade, že boli ošetrované akrylátovými nátermi.

Celková farebná diferencia ΔE^* transparentnými nátermi ošetrovaného dreva smreka sa v daných súvislostiach s časom exteriérovej expozície od 0. do 28. týždňa nemenila plynulo. Hodnoty ΔE^* narastali najviac do 14. týždňa, no potom až do 28. týždňa sa ich rast zastavil alebo dokonca mali klesajúcu tendenciu.

ZÁVER

- Východiskové parametre farby telies smreka L^* , a^* , b^* , a to referenčných – neošetrovaných i ošetrovaných transparentnými akrylátovými nátermi, sa zjavnejšie neovplyvnili ich prvotnou plazmovou predúpravou a ani UV-absorbérmí HALS a BTZ pridaných v 0,25 % množstve do náterov.
- Telesá smreka neošetrované nátermi pri starnutí v exteriéri rýchlo tmavli. Pritom do 14. týždňa nadobúdali viac červeno-žltý nádych (fotodegradácia lignínu), ale potom s predĺžením času starnutia získavali až do 28. týždňa už viac zeleno-modrý nádych spojený s ich výrazným zosivením (vyplavenie degradovaného lignínu a adsorpcia sadzí i tmavých nečistôt).
- Plazmová predúprava spomalila proces žltnutia akrylátovými nátermi ošetrovaných telies smreka, resp. minimálne a štatisticky zvyčajne nevýznamne aj proces ich tmavnutia. V priebehu 7 až 28 týždňového starnutia sa u smrekových telies s plazmovou predúpravou stanovili zjavne menšie zmeny parametra Δb^* , resp. v niektorých prípadoch aj mierne menšie zmeny parametra ΔL^* , čo sa prejavilo aj v menšej celkovej zmene farby definovanej hodnotami ΔE^* . Plazmová predúprava dreva pred aplikáciou transparentných náterov sa v danom zmysle ukázala ako nádejná metóda na spomalenie jeho farebných zmien počas starnutia.
- UV-absorbéry HALS a BTZ, použité v akrylátových náteroch v 0,25 % koncentrácii, mali mierne pozitívny efekt na zlepšenie farebnej stability nátermi ošetrovaných telies smreka, avšak iba na začiatku exteriérového starnutia – do 7. týždňa.

- Vplyv času expozície na tmavnutie (záporné ΔL^*) a červenanie (kladné Δa^*) transparentnými nátermi ošetrovaných telies smreka bol najvýraznejší do 14. týždňa, resp. na žltnutie (kladné Δb^*) len do konca 7. týždňa. Tieto farebné zmeny sa potom zastavili alebo spomalili (tmavnutie a červenanie), resp. nadobudli aj opačný charakter (od žltnutia k modraniu).
- Na vysvetlenie zmien ΔL^* , Δa^* , Δb^* s predĺžením času exteriérového starnutia sa nastolila hypotéza, ktorá sa týka: (1) rýchlej adsorpcii tmavých častíc v povrchu náterov exponovaných pod uhlom 45° v mestskej priemyselnej zóne; (2) postupného narúšania samotných náterov a vyplavovania do žltá sfarbených fotodegradovaných lignínov z povrchu dreva. Celková farebná diferenciacia ΔE^* sa v daných súvislostiach s časom expozície nemenila plynulo, ale najviac narastala do 14. týždňa exteriérovej expozície a následne do 28. týždňa sa jej rast už zastavil alebo dokonca klesala.

LITERATÚRA

- ALLEN, N. S., EDGE, M., ORTEGA, A., LIAUW, CH. M., STRATTON, J., MCINTYRE, R. 2002. Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 78(3): 467–478.
- AYADI, N., LEJEUNE, F., CHARRIER, B., MERLIN, A. 2003. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 61(3): 221–226.
- 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.
- EVANS, P. D., OWEN, N. L., SCHMID, S., WEBSTER, R. D. 2002. Weathering and photostability of benzoylated wood. *Polymer Degradation and Stability*, 76(2): 291–303.
- EVANS, P. D., CHOWDHURY, M. J. 2010. Photostabilization of wood with higher molecular weight UV absorbers. In: *The International Research Group on Wood Protection, 41st Conference in Biarritz – France, IRG/WP10-30524*, 17 p.
- FEIST, W., C., HON, D. N. S. 1984. Chemistry of weathering and protection. In *The Chemistry of Solid Wood*, Adv. Chem. Ser. 207, Washington, pp. 401–451.
- HAYOZ, P., PETER, W., ROGEZ, D. 2003. A new innovative stabilization method for the protection of natural wood. *Progress in Organic Coatings*, 48(2–4): 297–309.
- KUBÁČ, L., AKRMAN, J., HORÁLEK, J. 2008. Influence of UV radiation on properties of wood surface and protection in front of its impacts. In *Trendy v nábytkářství a bydlení 2010*, pp. 77–81.
- LIPTÁKOVÁ, E., KÚDELA, J. 1993. Vplyv chemického zloženia dreva na povrchovú úpravu náterovými látkami. In *Pryskyřice '93, Ústí na Labem : Česká společnost průmyslové chemie*, pp. 114–120.
- MAMOŇOVÁ, M., REINPRECHT, L. 2008. Štruktúra a farba akrylátových náterov po ročnej expozícii v exteriéri a interiéri. In *Interakcia dreva s rôznymi formami energie*. Zvolen : TU vo Zvolene, pp. 91–97.
- 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.
- OZGENC, O., HIZIROGLU, S., ZILDIZ, U. C. 2012. Weathering properties of wood species treated with different coating applications. *BioResources*, 7(4): 4875–4888.
- REINPRECHT, L., HORSKÝ, D., RIČINOVÁ, K. 1989. Vplyv expozičných zaťažení na vlastnosti náterových systémov s obsahom fungicídov. *Zborník vedeckých prác DF VŠLD Zvolen 1/1989*, Bratislava : Alfa, pp. 139–153.
- REINPRECHT, L., BACULÁK, J., PANEK, M. 2011. Prirodzené a urýchlené starnutie náterov pre drevené okná. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 53(1): 21–31.
- REINPRECHT, L., PANEK, M. 2013. Vplyv pigmentov v náteroch na prirodzené a urýchlené starnutie povrchov smrekového dreva. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 55(1): 71–84.
- ROTSCHOVÁ, J., STRNADOVÁ, J. 2006. Metodika analytického stanovení stabilizátoru. *Laboratorní přístroje a postupy*. *Chemické Listy* 100: 114–117.

- RUŽINSKÁ, E., PLANDOROVÁ, K., MÓZA, M., JABLONSKI, M. 2009. Hodnotenie vplyvu svetelnej stálosti na povrchové a vzhľadové vlastnosti výrobkov z dreva upravených ekologickými náterovými látkami. *Transfer inovácií*, 15: 73–79.
- SELAMAWIT, M., F., BJORN, P., J., PER, J., H. 2013. Weathering performance of spruce coated with water based acrylic paint modified with TiO₂ and clay nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 76(11): 1543–1548.
- SHARRATT, V., HILL, C. A. S., KINT, D. P. R. 2009. A study of early colour change due to simulated accelerated sunlight exposure in Scots pine (*Pinus sylvestris*). *Polymer Degradation and Stability*, 94(9): 1589–1594.
- SCHALLER, C., ROGEZ, D. 2007. New approaches in wood coating stabilization. *Journal of Coating Technology and Research*, 4(4): 401–409.
- STN EN 927-3, 2013. Náterové látky. Náterové látky a náterové systémy na drevo používané vo vonkajšom prostredí. Časť 3: Skúška prirodzeným poveternostným starnutím.
- STN ISO 554, 2003. Normálne ovzdušie na skúšanie a/alebo klimatizovanie. Špecifikácie.
- TEMIZ, A., YILDIZ, U. C., AYDIN, I., EIKENES, M., ALFREDSEN, G., COLAKOGLU, G. 2005. Surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test. *Applied Surface Science*, 250(1–4): 35–42.
- TEMIZ, A., TERZIEV, N., EIKENES, M., HAFREN, J. 2007. Effect of accelerated weathering on surface chemistry of modified wood. *Applied Surface Science*, 253(12): 5355–5362.
- TOLVAJ, L., PAPP, G., VARGA, D., LANG, E., 2012. Effect of steaming on the colour change of softwoods. *BioResources*, 7(3): 2799–2808.
- 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.

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.

Adresa autorov

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

Ing. Radovan Tiňo, PhD.
Slovenská technická univerzita
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Ústav prírodných a syntetických polymérov
Oddelenie dreva, celulózy a papiera
Radlinského 9
812 37 Bratislava
radovan.tino@stuba.sk

