

ANALIZA POVRŠIN MATIRANIH PRAŠKASTIH PREMAZOV

Marta Klanjšek Gunde¹, Matjaž Kunaver¹, Anton Hrovat², Miha Čekada³, Miran Mozetič³, Peter Panjan³

¹Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

²Color, d. d., Cesta komandanta Staneta 4, 1215 Medvode

³Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Sijaj površin je mogoče spreminjati z različnimi postopki, ki nagubajo gladko površino na razdaljah, ki so manjše od ločljivosti očesa. Zato v industriji premazov uporabljajo različne materiale, t. i. matirna sredstva. Analizirali smo njihov vpliv na sijaj praškastih premazov. Ugotovili smo velikosti delcev matirnega sredstva na površini utrjenih premazov in parametre njihovega površinskega profila. Tako smo povezali mikroskopske lastnosti matirane površine z njenim sijajem.

Surface analysis of matte powder coatings

ABSTRACT

Surface gloss can be diminished when the smoothness of the surface is reduced by wrinkles with typical dimensions below the sensitivity of the eye. Various materials, the so-called matting agents are applied for this purpose in paint industry. We have analyzed the influence of these substances on gloss reduction of powder coatings. The size of matting agent particles on the surface of cured coatings and the height of the surface profile were determined and compared with the measured gloss values. This way the parameters of the surface microstructure were related to the optical property of the surface.

1 UVOD

Videz površin ocenjujemo na dva načina: tako da fokusiramo oči na svetlobo, ki se odbija od površin in ocenjujemo kvaliteto odbite slike, ali pa jih fokusiramo direktno na površino in opazujemo podrobnosti oblike površin, kot na primer valovitost, zrnatost in "pomarančno lupino". Če je odbita slika jasna, z ostrimi robovi, pravimo, da ima površina velik sijaj. Največji sijaj ima površina idealnega zrcala. Dober približek idealnega zrcala je gladka kovinska površina, t. i. kovinsko zrcalo. Njegove površine ne vidimo, ker nima vidne mikrostrukture. Gladko ravno ploskev katerekoli nekovinske snovi imenujemo nekovinsko zrcalo. Intenziteta svetlobe, ki se na taki površini odbije v skladu z odbojnim zakonom, je odvisna od lomnega količnika vrhnje plasti. Ker se lomni količnik z valovno dolžino vidne svetlobe le malo spreminja, je sijaj brezbarvna lastnost površine. Zato ima odbita svetloba podobne lastnosti kot svetilo, zrcalno sliko pa lahko vidimo tudi na gladkih črnih površinah.

Poznamo dva ekstremna tipa površin, zrcalno odbojnega in difuzno odbojnega. Zrcalno odbojno površino imenujemo tudi sijajno, difuzno odbojno pa motno ali mat površino. Prva vso svetlobo odbije v skladu z odbojnim zakonom, druga pa vso svetlobo razprši v skladu z Lambertovim zakonom. Med njima

je mnogo vmesnih stanj, to je površin z različno stopnjo sijaja oziroma z različno stopnjo matiranosti.

Vrhno plast sijajnih premazov sestavlja vezivo, ki prekrija pigmentne delce in zaliva površino tako, da je gladka in ravna. Premaz z velikim sijajem je praktično brez površinskih nepravilnosti. Mehurčki, praske, razpoke, nepokriti pigmentni delci ali delci tik pod površino zmanjšujejo sijaj. Ta je torej mera za gladkost površine^(1,2,3). Z dodajanjem posebnih snovi (matirna sredstva) spreminjamo gladkost površine in s tem tudi njen sijaj. Lomni količnik matirnih snovi je približno enak tistemu za vezivo, absorpcijski koeficient pa je nič. Ker ni optične razlike med vezivom in delci matirnega sredstva, le-to ne vpliva na barvo premaza (ni dodatne absorpcije) niti na njegovo prekrivnost (ni dodatnega sipanja).

Matiranje praškastih premazov je poseben problem zaradi specifične tehnologije izdelave teh premazov. Praškasti premazi so nesporno ekološko najčistejši, kar jih poznamo, saj niti pri proizvodnji niti pri nanašanju ne vsebujejo hlapnih snovi. Tudi izkoristek materiala je več kot 98-odstoten. Največji uporabniki praškastih premazov so gradbena in kovinska industrija ter industrija bele tehnike. Specifičnost proizvodnje praškastih premazov je izdelava v talini, priprava premaznega prahu z mletjem in elektrostatsko nanašanje na kovinsko podlago, ki mu sledi termično utrjevanje do zlitja zrn premaznega prahu v zvezno plast. Čas mešanja sestavin premaza (to je čas taline) je izredno kratek (20–30 s) in ni nobene možnosti kasnejših popravkov. Proces dispergiranja pigmentov v talini zato pogosto ne poteče do konca. V takem premazu ostanejo skupki pigmentnih delcev. Posledica tega so razmeroma velika nihanja barvne jakosti praškastih premazov.

V nedavno zaključenem aplikativnem projektu⁽⁴⁾ smo postavili originalno metodo za določanje stopnje dispergiranja pigmentov v praškastih premazih in jo tudi zelo uspešno uporabili za korelacijo stopnje dispergiranja s tehnološkimi parametri pri proizvodnji in z barvometričnimi lastnostmi utrjenih premazov. Metoda uporablja dva originalna koraka: (a) selektivno odstranjevanje vrhnjih plasti polimera s kisikovo plazmo in (b) analizo digitalnega SEM-posnetka glede na porazdelitev velikosti delcev in njihove povprečne velikosti^(5,6,7). V zaključni fazi projekta smo obravnavali tudi problematiko matiranja. Določili smo velikost delcev matirnega sredstva na

Tabela 1: Podatki za matirna sredstva, ki jih uporabljamo za pripravo matiranih praškastih premazov. Vsa matirna sredstva so v trdnem stanju (prah). Nevedeni so podatki proizvajalcev.

Matirno sredstvo	Kemijska sestava	Velikost delcev	Zmehčišče
Vosek A	Etilen homopolimer		104 – 108 °C
Vosek B	Mikroniziran poliolefinski vosek B	$\bar{d} < 4 \mu\text{m}$	109 – 117 °C
Vosek C	Mikroniziran polietilen	$\bar{d} = 8 \mu\text{m}, < 35 \mu\text{m}$	135 °C
Vosek D	Mikroniziran polipropilen		
Vosek E	Mikroniziran poliolefinski vosek A		
Polnilo 1	CaCO ₃	$\bar{d} = 5\text{--}6 \mu\text{m}, < 20 \mu\text{m}$	
Polnilo 2	Sljuda, skrilavec in kremen	12 μm	
Polnilo 3	Mikroniziran Al(OH) ₃		
Trdilec	Monosol polikarboksilne kisline in cikličnega amidina		

Tabela 2: Vzorci matiranih praškastih premazov, uporabljena matirna sredstva (glej tudi tabelo 1), vrednosti sijaja ter povprečne vrednosti velikosti delcev voska na površini utrjenih premaznih plasti (\bar{d}) in površinske hrapavosti (R_a).

Vzorec	Matirno sredstvo	Sijaj, GU	$\bar{d}/\mu\text{m}$	$R_a/\mu\text{m}$
V1	vosek A	78	2,59	0,090 ± 0,011
V2	vosek B	55	9,18	0,258 ± 0,028
V3	vosek A, polnilo 1	68	–	0,127 ± 0,004
V4	vosek A, polnilo 1, polnilo 2	57	3,52	0,186 ± 0,006
V5	trdilec	45	–	0,242 ± 0,031
V6	vosek A, vosek B	72	3,31	0,111 ± 0,015
V7	vosek A, polnilo 2	63	5,29	0,148 ± 0,005
V8	vosek C, polnilo 1, polnilo 3	66	–	0,103 ± 0,002
V9	vosek D, polnilo 3	41	14,45	0,389 ± 0,137
V10	vosek E, polnilo 1	56	6,36	0,233 ± 0,019
V11	vosek A, vosek B, polnilo 2	74	2,95	0,145 ± 0,022

površini in jo primerjali s parametri njene hrapavosti. Tako smo preverili uspešnost izbranega matirnega sredstva in vpliv tehnoloških parametrov pri pripravi premaznega prahu na stopnjo matiranja utrjenega premaza. Večino teh raziskav predstavljamo v tem članku.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Vzorci

Analizirali smo aktualne vzorce iz proizvodnje praškastih premazov. Pri pripravi premaznega prahu so bila uporabljena različna sredstva, in sicer različni voski in polnila ter trdilec (tabela 1). V nekaterih vzorcih je bilo dodano le eno matirno sredstvo, v drugih pa njihova kombinacija. Podrobnejši podatki so zbrani v tabeli 2. Vse sestavine premaznega prahu (vezivo, pigmenti, polnila, dodatki) uporabljamo v trdnem stanju (prah) in jih zmešamo pred uvajanjem v ekstruder. Uporabili smo dvopolžni ekstruder ZSK 50 (kapaciteta 570 kg/h, vstopna moč 43,2 kW). Ohlajeni valjanci ("čipsi") so bili zmleti v industrijskem mlinu ACM 30. Premazni prah vsakega vzorca je bil elektrostatsko nanosen na kovinsko podlago in utrjen s termično obdelavo 10 min pri 180 °C.

Nekatere vzorce smo jedkali s kisikovo plazmo, da smo dobili dovolj razločne posnetke površin z elektronskim mikroskopom. Uporabili smo eksperimen-

talni plazemski reaktor. V njem z induktivno vezanim radiofrekvenčnim generatorjem ustvarimo homogeno plazmo z gostoto nabitih delcev okoli $1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$, gostoto nevtralnih atomov kisika okoli $8 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, gostoto metastabilnih vzbujenih nevtralnih molekul kisika reda velikosti 10^{17} m^{-3} , plazemskim potencialom okoli 20 V, z Debyejevo dolžino okoli 0,1 mm, s temperaturo elektronov okoli 60 000 K, temperaturo težkih delcev okoli 400 K in nizko vibracijsko temperaturo molekul. Pri teh plazemskih parametrih je interakcija plazemskih radikalov s površino premaza domala izključno potencialna. Plazemski radikali selektivno reagirajo z različnimi materiali na površini premaza. Najmočnejša je interakcija z delci voska, ki jih radikali hitro oksidirajo in s tem odstranijo. Šibkejša je interakcija s polimernim vezivom, ki se odstrani šele po daljši plazemski obdelavi. Plazemski radikali praktično ne reagirajo z anorganskimi delci (pigmenti, polnila) v premazu.

2.2 Merjenje sijaja

Zrcalna odbojnost gladke površine iz poljubnega materiala pri velikih kotih strmo narašča, pri matiranih površinah pa se zmanjšuje. To je posledica področja sence za površinskimi nepravilnostmi mat površine, ki se pri velikih vpadnih kotih hitro povečuje, na robovih teh nepravilnosti pa se svetloba siplje. Pojav izkoriščamo za kvantifikacijo stopnje sijaja površin. Meril-

nik sijaja meri zrcalno odbojnost površine pri treh vpadnih kotih: 20°, 60° in 85°. Pri 20° merimo površine z velikim sijajem, pri 85° tiste z majhnim sijajem in pri 60° s srednjim sijajem. Merilniki sijaja merijo intenziteto zrcalno odbite svetlobe glede na intenziteto svetlobe, ki se pri enakih pogojih odbije od črnega kalibracijskega standarda z velikim sijajem. Ta standard ima sijaj 100 GU (gloss units) ⁽⁸⁾.

Meritve sijaja smo izvedli s prenosnim merilnikom *Micro-TRI-gloss* (Byk Gardner) po standardni merilni metodi. Ker imajo površine praškastih premazov srednje vrednosti sijaja, smo merili pri vpadnem kotu 60°.

2.3 Velikost delcev matirnega sredstva v utrjenem premazu

Pri nekaterih matiranih premazih smo opazili delce matirnega sredstva že na SEM-posnetkih nepojedkanih površin. Bolj razločne slike dobimo, ko s kisikovo plazmo selektivno odstranimo zelo tanko vrhno plast veziva. Tako dobimo kontrastno sliko delcev matirnega sredstva na površini. Z intenzivnejšim jedkanjem (daljšim časom izpostave kisikovi plazmi) bi nekatera matirna sredstva (npr. voske) enostavno odjedkali. Na površini pravilno pojedkanih vzorcev vidimo delce matirnega sredstva, nekatere delce pigmentov, dodatkov in polnil. Delci voska imajo značilne okrogle oblike, zato jih lahko razločimo od drugih delcev na površini in uporabimo t. i. analizo videza ("*image*"-analizo). Tako dobimo porazdelitev velikosti delcev ⁽⁵⁾.

Povprečno velikost delcev (\bar{d}) izračunamo iz porazdelitve velikosti delcev:

$$\frac{\pi \bar{d}^2}{4} = \frac{\sum_j n_j S_j}{\sum_j n_j} \quad (1)$$

kjer je n_j število delcev s ploščino S_j .

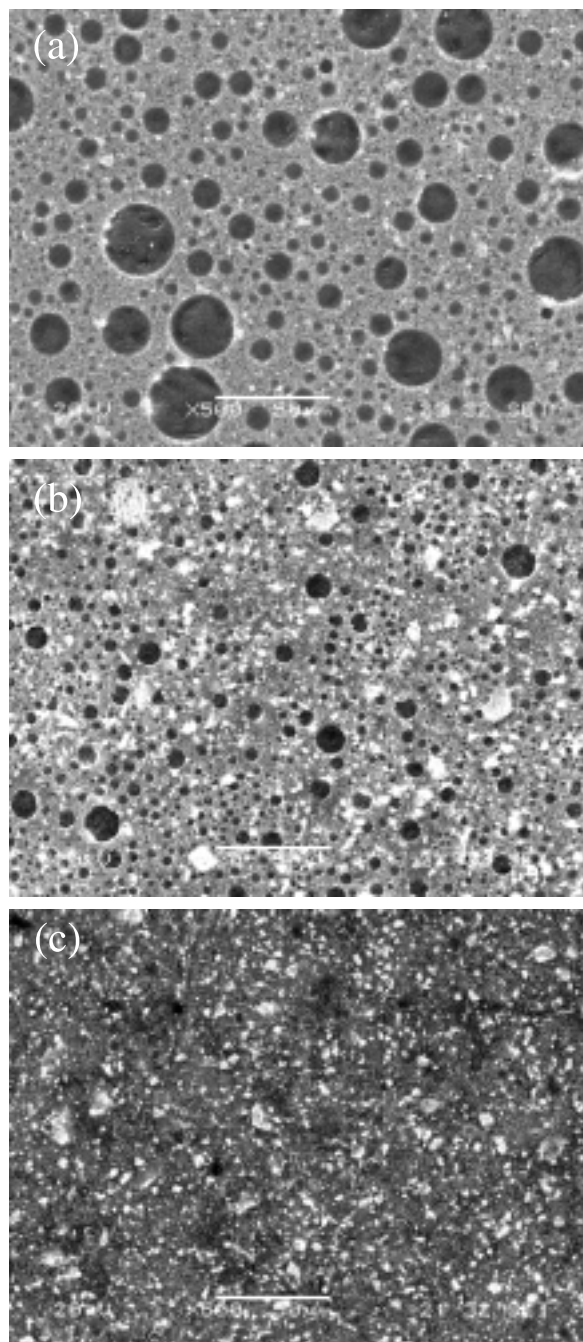
2.4 Površinski profil in njegovi parametri

Profil površin utrjenih premazov smo izmerili s profilometrom Talysurf (Taylor Hobson). Naprava deluje tako, da diamantno tipalo drsi po površini. Rezultat meritve je posnetek višine v odvisnosti od razdalje (x -osi) pomika igle po površini. Naprava je opremljena s programskim paketom za izračun hrpavosti površine. Za to se uporablja veliko parametrov. V naši analizi smo uporabili le R_a , to je povprečje absolutne vrednosti odmika površine od sredinskega nivoja:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| \cdot dx \quad (2)$$

kjer je L razdalja, na kateri smo izvedli meritve, x in y pa sta vodoravna in navpična koordinata pomika diamantnega tipala po površini ⁽⁹⁾.

Tekstura površin premazov nastane zaradi več pojavov hkrati. Glede na x -dimenzijo profila poznamo dolgovalovne in kratkovalovne prispevke, ki jih lahko ločimo s Fourierovo analizo. Pri utrjenih premazih tako ločimo dolgovalovni *pomarančnolupinski efekt* (orange peel) od različnih efektov sijajne površine npr. *mlečnost* (haze), *razločnost slike* (distinctness-of-image) ⁽¹⁰⁾.



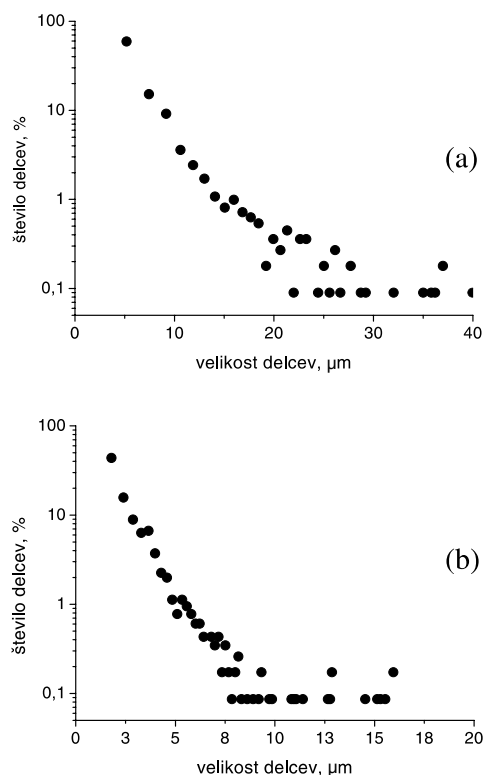
Slika 1: SEM-posnetki površin utrjenih matiranih premazov: V2 (a), V4 (b) in V5 (c). Vsi posnetki so narejeni pri 500-kratni povečavi. Vzorec V2 ni jedkan, V4 in V5 pa sta jedkana; čas izpostave kisikovi plazmi je bil 20 s.

Celovit profil površine vzorcev smo merili na razdaljah $L = 5$ mm s tremi slučajno izbranimi potmi tipala po vzorcu. Izkazalo se je, da z analizo teh oblik dobimo parametre slabega razliva utrjenega praškastega premaza, ki se kaže v obliki pomarančno-lupinskega efekta. Mat efekt povzročajo površinske oblike, ki jih s prostimi očmi ne moremo ločiti, zato moramo njegove parametre iskati pri dimenzijah, ki so pod ločljivostjo očesa, to je pod 0,1 mm. Zato smo napravili dodatne meritve na razdaljah $L = 1$ mm in z bistveno večjo gostoto pobiranja merskih točk. Te meritve smo nato obdelali s Fourierovo transformacijo. S filtri, ki prepuščajo visoke frekvence, smo izločili valovitost površine (dolgovalovne prispevke), hkrati pa ohranili njeno hrapavost. Mat efekt smo opisali s parametri tako transformiranega površinskega profila ⁽⁹⁾.

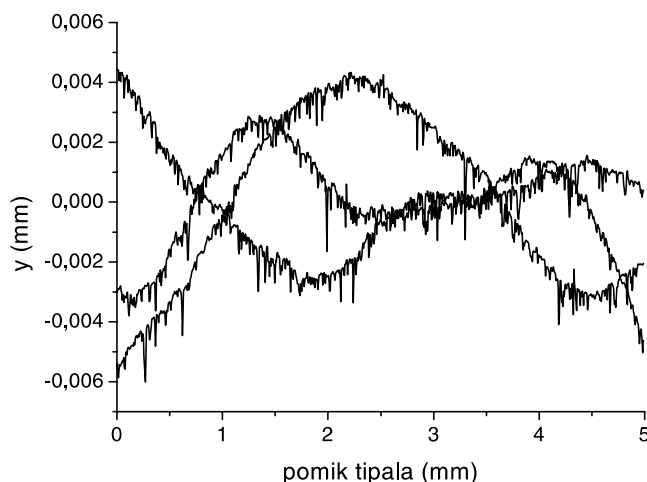
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Izmerili smo sijaj ter analizirali površinski profil in velikost delcev matirnega sredstva za utrjene praškaste premaze. Vsi rezultati so zbrani v tabeli 2.

SEM-posnetki površin nekaterih vzorcev so prikazani na sliki 1. Pri vseh premazih, ki so matirani z voski, opazimo njihove delce, ki so značilnih okroglih oblik (slika 1 a, b). Voski, ki jih dodajamo premaznemu prahu, niso okrogli – to obliko dobijo



Slika 2: Porazdelitveni deleži velikosti delcev voskov X/% za vzorec V2 (a) in V4 (b). Porazdelitve so bile narejene z "analizo videza" SEM-posnetkov, ki so prikazani na sliki 1. Vzorec V5 ne vsebuje voskov.

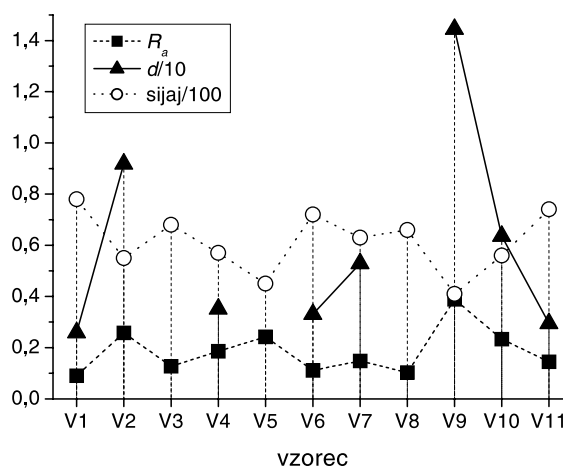


Slika 3: Površinski profil vzorca V2 na razdalji 5 mm po treh slučajno izbranih poteh tipala po površini

šele med termičnim utrjevanjem premaznega prahu na podlago. Drugi delci, ki so v premazu (pigmenti, polnila, dodatki) nimajo okrogle oblike in pri segrevanju ostanejo nespremenjeni. Zato lahko pri analizi videza SEM-posnetkov za večino premazov določimo porazdelitev velikosti delcev in povprečno velikost \bar{d} (enačba 1) samo za okrogle delce – vosek. Za vzorce s slike 1 so te porazdelitve prikazane na sliki 2. Vrednosti \bar{d} za vse vzorce z voski so zbrane v tabeli 2.

Na SEM-posnetkih površin praškastih premazov smo določili prečne dimenzije delcev uporabljenega voska. Če uporabljamo kako drugo matirno sredstvo (polnilo, trdilec), teh delcev ni mogoče ločiti od drugih v premazu.

Za analizo vpliva različnih vrst matirnih sredstev na površino utrjenih premazov in za določitev vertikalnih dimenzij matirane površine smo izmerili površinske profile vzorcev. Najprej smo naredili meritve



Slika 4: Povprečna vrednost površinske hrapavosti (kvadrati, $R_a/\mu\text{m}$), povprečna velikost delcev voska (trikotniki, $\bar{d}/\mu\text{m}$) in stopnja sijaja (krogci, v enotah GU) za obravnavane vzorce praškastih premazov. Zaradi preglednosti so vrednosti \bar{d} deljene z 10, R_a pa s 100.

na razdaljah 5 mm. Rezultati teh meritev vseh vzorcev so zelo podobni (slika 3). Valovitost površin je reda velikosti milimetra, amplituda (višina površinskih nepravilnosti y) pa nekaj mikrometrov. Konkretni podatki variirajo med vzorci in tudi na posameznem vzorcu.

Valovitost površine na milimetrskih razdaljah je posledica neidealnega razliva premaza, kar daje t. i. pomarančnolupinski efekt. Mat efekt moramo meriti na manjših razdaljah in analizirati strukturne značilnosti površine, ki so pod ločljivostjo očesa ($< 0,1$ mm). Zato smo meritve površinskih profilov ponovili na razdalji 1 mm in z večjo gostoto merskih točk (2000 mm^{-1}). Dobljene površinske profile smo analizirali z Gaussovimi filtrom, ki prepušča visoke frekvence, in s Fourierovo transformacijo izločili prispevke valovitosti površine. Rezultate smo ovrednotili s parametrom R_a (enačba 2). Za vsak vzorec so bile narejene po tri meritve. Kjer smo ugotovili večje sipanje (R_a), smo naredili še po dve dodatni meritvi in tako določili odmik rezultatov od povprečne vrednosti. Rezultati so zbrani v tabeli 2.

Pri površinah z večjo hrapavostjo (večji R_a) pričakujemo manjše vrednosti sijaja. Ker gre pri \bar{d} za horizontalne dimenzije voskov, pri R_a pa za vertikalne odmike površine od sredinskega nivoja, pričakujemo, da je R_a manjši od \bar{d} . Iz rezultatov meritev (tabela 2) razberemo, da je \bar{d} za red velikosti večji od R_a . Pričakujemo tudi, da imajo premazi z večjim \bar{d} tudi večji R_a .

Za iskanje korelacij med R_a , \bar{d} in stopnjo sijaja smo si naredili tudi grafično primerjavo. Prikazana je na sliki 4. Vse merjene lastnosti vseh matiranih površin so v pričakovani soodvisnosti. Zato sklepamo, da imajo delci voska zelo pomembno vlogo pri formiranju mat efekta. Kadar uporabimo poleg voskov tudi polnila (npr. V9, V10 in V11), večji delci voska povzročajo večje površinske hrapavosti in manjši sijaj, ne glede na uporabljeno polnilo.

4 SKLEP

Analizirali smo odvisnost med sijajem površin matiranih praškastih premazov in lastnostmi uporab-

ljenih matirnih sredstev. Ker je sijaj optična lastnost površine, ki jo merimo na makroskopskih dimenzijah vzorca, smo tako dobili povezavo z mikroskopskimi lastnostmi površine. Namen naše naloge je bila optimizacija izdelave praškastih premazov z vnaprej določenim sijajem.

Za matiranje uporabljamo različna matirna sredstva. Voski in trdilec se pri termičnem utrjevanju premaza stalijo. Ker se ne mešajo z vezivom, povzročajo površinske nepravilnosti in s tem mat efekt. Polnila so večji trdni delci, ki s svojo velikostjo vplivajo na gladkost površine premaza in tako zmanjšujejo delež zrcalno odbite svetlobe (sijaj).

Ugotovili smo, da imajo premazi:

- z večjo površinsko hrapavostjo manjši sijaj;
- z večjimi delci voska pa večjo površinsko hrapavost.

Vosek se formira v okrogle delce med termičnim utrjevanjem nanesenega premaznega prahu v zvezno plast. Velikost zrn voska, ki jih uvajamo v ekstruder pri pripravi premaznega prahu, ni povezana z velikostjo okroglih oblik, ki jih opazimo na površini utrjenih premazov. Delci voska na površini pomembno vplivajo na mat efekt, kar se posebno jasno izkaže pri premazih z več vrstami matirnih sredstev hkrati.

5 LITERATURA

- ¹J. H. Braun, *J. Coat. Technol.* **63** (1991) 43–51.
- ²R. Seve, *Color Research and Applications* **18** (1993), 241–252
- ³M. Klanjšek Gunde, Optika pigmentiranih premazov, v *Interdisciplinarnost barve, 2. del: v aplikaciji*, Društvo koloristov Slovenije, Maribor (2003), 231–258
- ⁴Dispergiranje pigmentov v praškastih premazih, L2-3356-0104-02, sofinancer Color, d. d., Medvode, odgovorna nosilka M. Klanjšek Gunde
- ⁵M. Kunaver, M. Klanjšek Gunde, M. Mozetič, A. Hrovat, *Dyes pigm.* **57** (2003), 235–243
- ⁶M. Kunaver, M. Mozetič, M. Klanjšek Gunde, *Thin solid films* **459** (2004) 115–117
- ⁷M. Klanjšek Gunde, M. Kunaver, M. Mozetič, A. Hrovat, *Powder technol.* **148** (2004), 64–66
- ⁸DIN 67530/ISO 2813
- ⁹M. Čekada, *Vakuumist* **22** (2002), 40–41
- ¹⁰A. Goldenschmidt, J. Streitberger, *BASF Handbook on Basic Coating Technology*, Vincentz Network, Hannover, 2003