



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Fremtidens træbeskyttelse

Miljøprojekt nr. 1452, 2012



Titel:

Fremtidens træbeskyttelse

Redaktion:

Gitte Sørensen, Teknologisk Institut
Anne Louise Nielsen, Teknologisk Institut
David Lóf, Dyrup

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2012

ISBN nr.

978-87-92903-71-6

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	4
Konklusion og sammenfatning	5
Summary and Conclusion	8
1. Indledning	10
1.1 Baggrund.....	10
1.2 Formål	11
1.3 Fremgangsmetode	11
2. Udvikling af malingskomponenter	12
2.1 Silikapartikler.....	12
2.1.1 Størrelse.....	12
2.1.2 Zetapotentiale.....	13
2.1.3 Sammenfatning af partikelkarakteristika	14
2.1.4 Indtrængning af silikapartikler i træ.....	15
2.2 Binderemulsioner baseret på fornybare ressourcer	15
2.2.1 Størrelse.....	16
2.2.2 Stabilitet ved påvirkning.....	16
2.2.3 Zetapotentiale.....	19
2.2.4 Sammenfatning.....	20
3. Evaluering af formuleringer og film	21
3.1 Sammensætning	21
3.2 Parametre for filmkvalitet	22
3.3 Homogenitet, dispergering og mikrostruktur af filmen.....	24
3.4 Raman-/IR-spektroskopi	27
3.5 Reologiske egenskaber.....	28
4. Primer baseret på silikapartikler	30
4.1 Screening af primeregenskaber	30
4.1.1 Effekt mod begroning	30
5. Formidling	32
5.1 Produktlancering og populærvidenskabelig formidling.....	32
5.2 Videnskabelig videnindsamling og formidling	32
6. Forkortelser	34

Forord

Der er i dag både fra forbrugeres og virksomheders side et stort fokus på bæredygtighed og på miljø- og sundhedseffekter af produkter. Dette fokus indebærer, at der skal tænkes alternativt og udvikles nye teknologier, som kan ændre processer og materialer under den forudsætning, at produkterne stadig lever op til forventningerne, også når det gælder kvalitet.

Maling og træbeskyttelse er en traditionel industri med store perspektiver for at udvikle og udnytte nye teknologier til at mindske de miljømæssige konsekvenser, og efterspørgslen efter alternative og mere bæredygtige produkter er til stede hos både myndigheder og slutbrugere. Nærværende projekt er derfor rettet mod at udvikle helt nye typer af træbeskyttelse, som *i)* består af færre komponenter, *ii)* er baseret på fornybare ressourcer, og *iii)* kan leve op til kravene for europæisk miljømærkning. Færre komponenter vil betyde en mere simpel opbygning af træbeskyttelsen, hvor betydningen og effekten af hver enkelt komponent er klar, processerne er enklere, og færre råvarer vil ofte medføre billigere produktionsomkostninger samt mindre risiko for akut opståede problemer i produktionen. Anvendelsen af fornybare ressourcer vil bidrage til produktets profil mht. bæredygtighed, som efterspørges fra forbrugere og myndigheder. Ligeledes vil reduktionen af uønskede stoffer som fx terpentinbaseret solvent (D60), overskud af petrokemisk baseret additiv samt biocider, fungicider mv. mindske produktets påvirkning på miljø og sundhed og bidrage til en produktprofil, der kan bane vejen for yderligere fokus på sunde produkter. Projektet har dermed fokus på at forbedre processer og reducere brugen af fossil olie, så resultaterne kan være en del af løsningen på fremtidens miljøudfordringer på både lokalt og globalt plan. Projektet har modtaget støtte fra Miljøstyrelsens tilskudsordning til fremme af miljøeffektiv teknologi under emnet substitution af kemikalier og er udført i et samarbejde mellem Dyrup A/S og Teknologisk Institut fra d. 15. december 2009 til d. 31. december 2011.

Projektets følgegruppe bestod af:

- Sune D. Nygaard/Gitte Sørensen, Teknologisk Institut
- Anne Munch Christensen, Miljøstyrelsen
- Lotte Kau Andersen, Miljøstyrelsen
- David Löf, Dyrup



Konklusion og sammenfatning

Projektet havde til formål at udvikle en ny type træbeskyttelse, hvor de gode egenskaber blev bevaret ved at anvende struktureret silicium til at substituere en række uønskede forbindelser og til at forstærke andre komponenters effekt. Derudover var en række komponenter baseret på fossil olie substitueret med komponenter baseret på fornybare ressourcer. Derved var antallet af komponenter reduceret, processerne var forsimplet, og bæredygtigheden af træbeskyttelsen blev forbedret markant. Alt arbejde i projektet blev udført med fokus på kvalitet og et krav om et produkt, der kunne leve op til mærkning med Svanen og Blomsten.

Indledningsvis er der foretaget en screening af kommercielt tilgængelige siliciumpartikler med organisk modificerede overflader. Overordnet set er partiklernes fysiske karakteristika som størrelse og overfladeladning vurderet, idet de er afgørende for stabiliteten i en formulering for fx at undgå aggregering og/eller bundfaldsdannelse. Den indledende screening viste, at sterisk stabiliserede partikler er klart at foretrække frem for elektrostatisk stabiliserede partikler pga. stabiliteten, og deres egenskaber er undersøgt yderligere. Silikapartiklerne er desuden fundet til at have stor affinitet til træ.

Da binderen udgør størstedelen af en træbeskyttelse, er der lavet en screening af en række bindere, deriblandt kommercielle bindere, Dyrups egne bindere og nye bindere med en grøn mindre miljøbelastende profil. Første krav er stabiliteten af en emulsion af binderen, der er vurderet vha. størrelses- og ladningsmålinger, stabilitet over for varme og salt, accelererede test for fase separation mv. Undersøgelserne har afsløret store forskelle på evnen til at danne stabile formuleringer, hvor bl.a. alkydbinderen RA0005 baseret på fornybare ressourcer viste stor stabilitet, hvilket sammen med denne binders øvrige gode egenskaber gør, at den anvendes i det endelige træbeskyttelsesprodukt.

En længere række træbeskyttelsesformuleringer er gennem projektet blevet fremstillet og undersøgt baseret på screeningsresultaterne af silika og binder samt information om og test af øvrige komponenter som matteringsmiddel, pigmenter, fortykkere mv., der alle kan påvirke stabiliteten og andre kvalitetsparametre af den færdige formulering. Formuleringer og træbeskyttelsesfilm er undersøgt og testet for at udvælge de træbeskyttelser, som både kan leve op til Dyrups interne krav og mærkningerne Svanens og Blomstens krav om egenskaber, kvalitet og miljøvenlighed. Der er anvendt klassiske tests af træbeskyttelser fra malingsbranchen kombineret med højteknologiske undersøgelser vha. state-of-the-art udstyr. Eksempelvis er filmenes mikrostruktur, holdbarhed ved udendørs eksponeringer og accelererede tests samt formuleringernes emulsionsstabilitet og reologiske egenskaber undersøgt. Kombineret med komponenternes miljøvenlighed og øvrige markedsparametre er resultaterne evalueret for at udvikle den bedste træbeskyttelse.

Projektet har udviklet en træbeskyttelse baseret på mineralske partikler, væsentligt færre komponenter og egenskaber på højde med eller højere end traditionelle alkyd-/oliebaserede træbeskyttelser. Træbeskyttelsen opfylder kravene til miljømærkning med Svanen og Blomsten, som dækker både energiforbrug ved fremstilling, indhold af VOC og organiske opløsningsmidler samt kvalitet (fx dækkeevne og UV-stabilitet). I foråret 2011 blev træbeskyttelsen lanceret i Danmark under navnet GORI Nature og i Frankrig under navnet BONDEX Cote Nature. Da der stadig var baggrund for at forbedre egenskaber og/eller miljøprofilen af træbeskyttelsesprodukter, fortsatte projektarbejdet med denne udvikling mod et endnu bedre produkt.

Endelig er der med udgangspunkt i resultaterne af at anvende silikapartikler i træbeskyttelse foretaget et indledende studie af at tilsætte de samme partikler til et primerprodukt, hvor især partiklernes evne til at trænge ind i træet kan udnyttes eksempelvis til at forhindre mikrobiologisk vækst på overfladen og/eller i træet. Studierne viste, at silikapartiklerne har en tendens til at øge

hastigheden for primerens indtrængning i træ. Der er derimod ikke fundet en signifikant effekt imod begroning i de første forsøg, men der er baggrund for at undersøge det nærmere.

Arbejdet og resultaterne i projektet er formidlet videre til både et videnskabeligt og et bredere publikum gennem hhv. faglige konferencer inden for coatingbranchen og formuleringsindustrien samt i eksempelvis nyhedsbreve og artikler og endelig via et samarbejde med Naturfredningsforeningen i forbindelse med produktlancering.

Summary and Conclusion

The project aim is development of a new type of wood protection where the good properties are preserved by using structured silicium as a substitute for a number of undesirable compounds and for enhancing the efficacy of other components. Additionally, a number of components based on fossil resources are substituted with components based on renewables. Thereby the number of components has been reduced, processes simplified, and the sustainability of the wood protection has been improved substantially. The developments have been conducted with a focus on quality and the requirements that the product would meet the criteria for the EU Ecolabel.

Initially, a screening of commercially available silica particles with organic modified surfaces has been performed. Overall, physical particle characteristics such as size and surface charge have been evaluated as they are crucial parameters for the stability of a formulation in order to e.g. avoid aggregation and/or precipitation. The initial screening showed that sterically stabilized particles are clearly preferred to electrostatically stabilized particles due to their good stability. On this basis the chosen particles were further characterized to obtain a better understanding of properties in relation to other components in the final formulation. An important finding was that the sterically stabilized silica particles possess a high affinity for wood.

As the binder constitutes the most common component of wood protection, a range of binders have been screened - including commercial binders, own binders, and new binders with a green profile. The primary requirement is the emulsion stability of the binder, which is evaluated using size and zeta potential measurements. Additionally, stability towards heat and salt is included, as well as accelerated tests for phase separation, etc. The studies revealed significant differences in the ability to form stable formulations, where the alkyd binder RA0005, which is based on renewable resources, showed great stability. Combined with the additional fine qualities of RA0005, the overall performance of this alkyd binder was used in the final wood protection product.

A range of wood protection formulations has been constructed and tested throughout the project based on screening results of silica particles and binder as well as information about and testing of other components, e.g. matting agent, pigments, thickener, etc., that may all affect the stability and other quality parameters of the final formulation. Formulations and films were examined and tested to select the wood protections which meet both internal requirements and the EU Ecolabel requirements for properties, quality and environmental standards. For evaluations, both classical wood protection tests from the coating industry as well as high-tech analyses using state-of-the-art equipment have been employed. These investigations include microstructure of the films, durability in outdoor exposure and accelerated tests, formulation stability, and rheological properties. Combined with the environmental soundness and other market parameters, the results were evaluated for development of the optimal wood protection.

The development work has resulted in a new type of wood protection based on mineral particles, substantially fewer components and properties equal to or better than traditional alkyd/oil-based wood protections. The wood protection meets the requirements of both the Nordic Ecolabel Swan and the EU Ecolabel Flower, which cover the process energy consumption, contents of VOC, and organic solvents as well as quality parameters (e.g. opacity, spreading rate, and UV stability). In the spring 2011, the wood protection was launched; GORI Nature (in Denmark) and Bondex Cote Nature (in France). However, there is still room for improvement of the properties and/or the environmental soundness of wood protection products, and the work has continued on development of a better product.

Based on the results of employing silica particles in wood protection, a preliminary study, using the particles in a primer product, was conducted. In a primer, the particles' ability to penetrate into the wood may be exploited in order to e.g. prevent microbiological growth on the surface and/or in the

wood. Studies showed that the silica particles have a tendency to increase the speed of the primer's penetration into the wood. No significant effect against fouling was observed in the preliminary study, however, further investigations are relevant to determine the specific properties in primer formulations.

The work and achievements of the project were disseminated to both a scientific and a wider audience at professional conferences for the coating and formulation industry, and in e.g. newsletters and articles for the paint and coating professionals.

1. Indledning

1.1 Baggrund

Dette projekt fokuserer på at udvikle en træbeskyttelse, der er mindre miljøbelastende, og som er baseret på fornybare ressourcer, men samtidig bevarer de gode egenskaber, som giver de bedste træbeskyttelser på markedet deres lange holdbarhed.

I dag fremstilles træbeskyttelse hovedsageligt af komponenter baseret på fossil olie. Solventbaserede træbeskyttelser har historisk set haft en bedre holdbarhed sammenlignet med vandbaserede træbeskyttelser. De oliebaseerede komponenter er uønskede pga. en dårlig miljøprofil ift. oprindelsen, men derudover er en række forbindelser i de eksisterende træbeskyttelser uønskede pga. deres fordampning fra filmen, da det medfører en miljø- og sundhedsmæssig belastning. Det gælder blandt andet akrylatforbindelser, organiske krydsbindere og andre additiver, der anvendes som skumdæmpere, emulgatorer og dispergeringsmidler samt fyldstoffer som silikone.

En traditionel træbeskyttelse indeholder mange komponenter i meget varierende mængder. Dette skyldes bl.a., at udvikling og ændringer i produkterne ofte er foregået ved at erstatte en komponent med en anden. Såfremt egenskaberne derved er forringet, er der tilsat nye additiver, som igen højner kvaliteten. Denne fremgangsmetode har derfor over tid betydet et øget antal komponenter i træbeskyttelsesprodukterne.

Udgangspunktet for projektet har derfor været en videnskabelig tilgang til udviklingen af en ny type træbeskyttelse. Der er anvendt en bottom-up- fremgangsmåde, hvor der arbejdes fra bunden med at skabe en ny træbeskyttelse med det formål at reducere antallet af komponenter frem for udelukkende at substituere stoffer. Derudover er komponenterne samtidig skabt fra fornybare ressourcer. Produktet er grundigt testet, bl.a. jævnfør parametre i EN 927, og er kvalitetsmæssigt på højde med de bedste træbeskyttelser på markedet. Træbeskyttelsesproduktet indeholder en reduceret mængde traditionelt anvendt biocid som hindring mod begroning. For total udfasning af anvendelsen af biocider kræves længerevarende tests og dokumentation, mens der i de lancerede produkter anvendes 1/3 mængde biocid i forhold til de eksisterende produkter på markedet. Undersøgelser af silikapartiklernes evne til fysisk at hindre begroning er desuden udført i primerprodukter.

Arbejdet er baseret på to tilgange:

- At anvende komponenter baseret på fornybare ressourcer.
- At anvende strukturerede siliciumkomponenter, som kan forstærke nogle af de effekter, de øvrige komponenter i træbeskyttelsen har, mens andre komponenter erstattes af siliciumforbindelserne.

Silicium er et naturligt, ugiftigt og let tilgængeligt mineral, som kan tilføre mange egenskaber. Anvendelsen af silicium i træbeskyttelse kan dermed medføre en væsentlig reduktion i antallet af komponenter i træbeskyttelsen.

De bredere perspektiver for at udvikle en ny type træbeskyttelse beror på en række argumenter, deriblandt:

- En enklere formulering giver en mere enkel produktion, hvorved der bruges både færre komponenter og mindre energi til produktion.
- Substitution af uønskede stoffer med bl.a. silicium og mindre miljøbelastende stoffer giver lokalt færre miljøskadelige organiske forbindelser stammende fra produktion og brug af træbeskyttelse.

- På globalt plan mindskes presset på olieressourcerne pga. anvendelse af fornybare ressourcer, og slidstyrken af de nye træbeskyttelser øges med silicium.

Resultatet af arbejdet i projektet er en ny type træbeskyttelse baseret på en bæredygtig alkyddispersion og modificerede silikapartikler. Tilgangen og teknologien i projektet har medført 40 % reduktion i antallet af komponenter i træbeskyttelsen samt at de væsentlige egenskaber for træbeskyttelse af høj kvalitet er bevaret mens produktet er blevet mere bæredygtigt. Desuden lever træbeskyttelsen op til kravene for at blive tildelt Blomsten og Svanen. Miljømærkningen understreger både det miljømæssige perspektiv og kvaliteten af produktet. Første udgave af træbeskyttelsen, GORI Nature, blev lanceret i februar/marts 2011, og gennem projektet er der optimeret yderligere på formuleringen for bedre egenskaber.

1.2 Formål

Formålet med projektet har været at udvikle en ny type udendørs træbeskyttelse/maling, som:

- Består af færre komponenter
- Er mindre miljøbelastende og indeholder så få miljø-/sundhedsskadelige forbindelser som muligt
- I så høj grad som muligt er baseret på fornybare ressourcer
- Er kvalitetsmæssigt på højde med de bedste træbeskyttelser på markedet
- Kan opfylde kravene til miljømærkning med både Svanen og Blomsten.

1.3 Fremgangsmetode

Der er anvendt en bottom-up-tilgang i projektet, hvilket betyder, at der er taget udgangspunkt i de enkelte basale komponenter i træbeskyttelse for at anvende den viden, der opnås om deres egenskaber, til at bygge videre på formuleringen. Egenskaberne er analyseret og evalueret for valg af de bedste komponenter med specielt fokus på silikapartikler og alkydbinder. Derefter er komponenternes indvirkning på hinanden undersøgt, da stabiliteten er en nøgleparameter for arbejdet, hvorefter studierne er fortsat over i de færdige malingsformuleringer, som er analyseret for at vurdere fx UV-stabilitet, vedhæftningsevne og resistens mod begroning (jf. EN 927), permeabilitet for vanddamp og frit vand (interne standarder modificeret ud fra EN 927), homogenitet, indtrængningsevne og reologi. Alle evalueringer er foretaget med sammenligning til egenskaberne af traditionelle træbeskyttelser på markedet samt iht. kriterierne for Blomsten og Svanen for hele tiden at have formålene for øje i udviklingsarbejdet.

2. Udvikling af malingskomponenter

Med basis i en bottom-up-tilgang til udviklingen af en ny type træbeskyttelse er der i høj grad arbejdet og vurderet på de enkelte komponenter i en maling eller træbeskyttelse, dvs. der er taget udgangspunkt i de væsentligste bestanddele. En del af arbejdet har bestået i udvikling af alkydbindere baseret på fornybare ressourcer, hvilket er sket i samarbejde mellem Dyrup og Dyrups leverandører, mens evalueringer af både kommercielt tilgængelige komponenter og de udviklede bindere har været et samarbejde mellem Dyrup og Teknologisk Institut.

I dette kapitel beskrives resultaterne af evalueringerne af de enkelte komponenter for sig samt af evaluering af deres indbyrdes indvirkning i emulsioner. I næste kapitel beskrives evalueringerne af de færdige malingsformuleringer og -film.

2.1 Silikapartikler

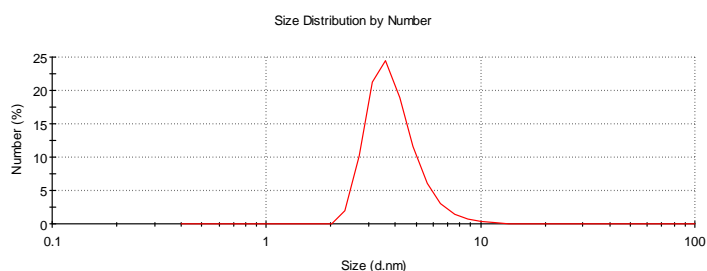
Der er indledningsvis foretaget en screening af kommercielt tilgængelige modificerede silikapartikler fra to forskellige leverandører for at finde de bedst egnede partikler til anvendelse i maling og træbeskyttelse. De undersøgte silikapartikler er af forskellig størrelse i nanometerskalaen og har forskellige overflademodificeringer, der eksempelvis kan sikre partiklerne en god vandopløselighed. Det forventes derfor, at partiklerne vil agere forskelligt både mht. stabilitet og kompatibilitet med de øvrige komponenter i maling og træbeskyttelse.

Partiklerne købes som en vandopløsning (silika-sol), og det er på dette eller vandige fortyndinger deraf, der er udført analyser. Der er målt partikelstørrelsesfordelinger vha. dynamisk lysspredning (DLS) på silikapartikler, der er hhv. sterisk eller elektrostatisk stabiliserede. På udvalgte prøver er der også målt zetapotentialer for at bestemme overfladeladningen, da denne også kan have betydning for partiklernes stabilitet i malinger og for evnen til at blive suspenderet.

2.1.1 Størrelse

Partikelstørrelsesfordelingen blev målt ved hjælp af dynamisk lysspredning (DLS), der vha. fluktuationen af det spredte lys, som små partiklers Brownske bevægelser medfører, kan anvendes til at bestemme deres størrelse i en dispersion. Teknikken kan anvendes på partikler fra nogle få nanometer i størrelse og op til ca. en mikrometer, hvor partiklerne vil blive påvirket af tyngdekraften i højere grad end af de Brownske bevægelser. Generelt gælder, at små partikler er mere stabile mod aggregering end større partikler pga. netop tyngdekraftens påvirkning.

Partiklerne blev målt i fortyndet vandigt medie, og på Figur 2.1 ses et eksempel på en kurve opnået ved måling på sterisk stabiliserede partikler B.



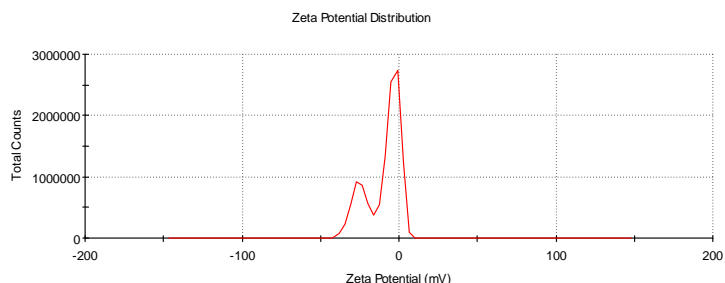
Figur 2.1. Størrelsesfordeling af sterisk stabiliserede partikler B målt ved hjælp af DLS.

Ud fra disse data kan en gennemsnitlig partikelstørrelse bestemmes, og fordelingen af partikelstørrelser kan studeres. Data som angivet på Figur 2.1 er anvendt i sammenfatningen af partikelmålingerne, som er angivet i Tabel 2-1.

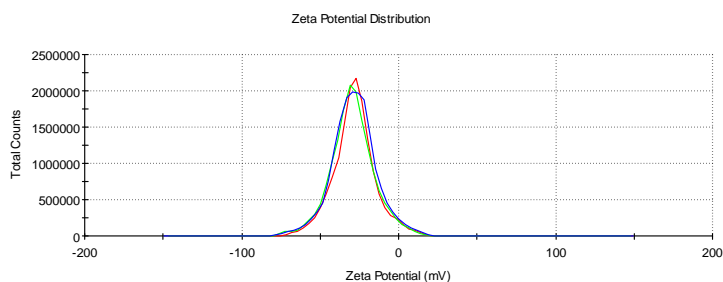
2.1.2 Zetapotentiale

Zetapotentialet beskriver overfladeladningen af partiklerne under de givne forhold og giver derfor en indikation af, hvorvidt partiklerne er stabile i forhold til aggregering.

Typisk er elektrostatisk stabiliserede systemer pH- og vandfølsomme, mens sterisk stabiliserede partikler er mindre følsomme for ændringer i pH og saltkoncentration, hvilket har betydning for silikapartiklerne, som var købt både som sterisk og elektrostatisk stabiliserede. For analyse af zetapotentialet blev alle prøver (kommercielle silikapartikler) fortyndet i vand. Resultaterne af en zetapotentialmåling fås som en fordeling, og på Figur 2.2 ses et eksempel for sterisk stabiliserede partikler. Det ses, at prøven indeholder både uladede partikler (top ved 0 mV) og partikler med en negativ ladning på omkring 25 mV; gennemsnitlig ladning på -9,9 mV. På Figur 2.3 ses zetapotentialmålinger for en prøve af elektrostatisk stabiliserede partikler D, som har én top på -28,3 mV. Det er målinger som disse, der anvendes til sammenfatningen i Tabel 2-1.



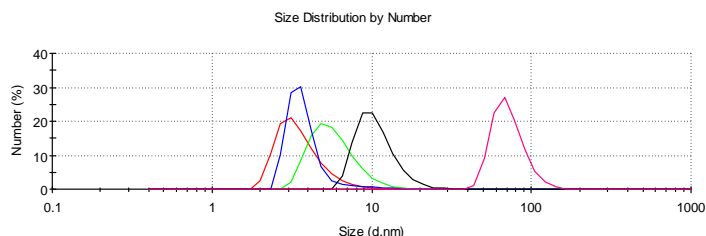
Figur 2.2. Data fra måling af zetapotentiale på sterisk stabiliserede silikapartikler A.



Figur 2.3. Data fra måling af zetapotentiale på elektrostatisk stabiliserede partikler D.

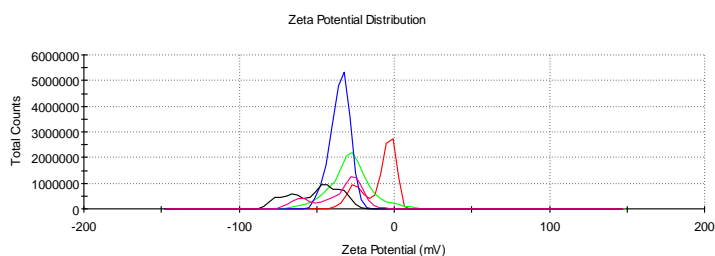
2.1.3 Sammenfatning af partikkelarakteristika

På Figur 2.4 ses målinger af partikelstørrelser fra de testede silikapartikler afbilledet i samme graf. Det fremgår tydeligt, at der er stor forskel på partikelstørrelsen af de forskellige typer silikapartikler, hvilket kan have betydning for partiklernes stabilitet i maling og for dispergeringsevnen.



Figur 2.4. Størrelsesdata for de testede silikapartikler. Sterisk stabiliserede partikler A (rød), flere typer elektrostatisk stabiliserede partikler (A: grøn, B: blå, C: sort og D: lilla).

På Figur 2.5 ses alle målinger af zetapotentialer i samme graf. Det ses her tydeligt, at der er stor forskel på overfladeladningen i de forskellige systemer. Nogle af prøverne består tilsyneladende af en blanding af partikler med forskellige overfladeladninger, hvilket ses som to toppe i målingerne.



Figur 2.5. Zetapotentialdata fra de testede silikapartikler. To typer sterisk stabiliserede partikler (A: rød, B: lilla), tre typer elektrostatisk stabiliserede partikler (B: sort, C: blå, D: grøn).

I Tabel 2-1 ses resultaterne fra målinger på de forskellige testede silikapartikler. Generelt viser målingerne samme partikelstørrelse, som er opgivet af leverandøren af produktet (kolonne 2), dog med undtagelse af en enkelt. Overordnet har de sterisk stabiliserede partikler som forventet en mindre overfladeladning end de elektrostatisk stabiliserede partikler. I de sterisk stabiliserede suspensioner forekommer også frie ioner, hvilket kan påvirke målingen af zetapotentialet.

Tabel 2-1. Sammenfatning af målinger på silikapartikler.

Prøve	Forventet størrelse (nm)	Målt størrelse (nm) ^{a)}	Zetapotentialer (mV)	Kommentar
Sterisk stabiliseret A	5	4,98	-9,9 (-3,97 og -25,1)	2 ladningsfordelinger
Sterisk stabiliseret B	7	4,8/18,22	-35,2	Lidt mindre størrelse end forventet
Elektrostatisk stabiliseret A	7	7,77	-44,6 (-37,4 og -57,4)	2 ladningsfordelinger
Elektrostatisk stabiliseret B	12	12,30	-56,1	

Elektrostatisk stabiliseret C	12	10,74	-33,8 (-29,4 og -67,1)	2 ladningsfordelinger
Elektrostatisk stabiliseret D	40	64,0	-28,3	

a) Antal PSD

Alt i alt blev det vurderet, at de sterisk stabiliserede silikapartikler har de bedste egenskaber til brug i malingen, hovedsageligt baseret på sterisk stabiliserede partiklers stabilitet over for ændringer i saltkoncentration og pH, samt bekræftelsen af en meget lille partikelstørrelse. Sterisk stabiliserede partikler B viser desuden et kraftigere zetapotential, som kan understøtte deres evne til at være stabile i dispersioner.

2.1.4 Indtrængning af silikapartikler i træ

Der blev udført studier af silikapartiklernes (sterisk stabiliserede partikler B) evne til at trænge ind i træet for dermed at øge deres effekter og evt. vedhæftningen. Vha. røntgenanalyse er det kvalitativt fundet, at partiklerne kan vandre ind i træet og sikre en rigtig god indtrængning og vedhæftning. I Figur 2.6 ses, at dispersionen med silikapartikler tydeligt følger træets struktur ved indtrængning.



Figur 2.6: Indtrængning af silikapartikler langs træets årer.

Yderligere forsøg med opslugning af silikapartiklerne i små stykker fyrretræ fra en vandig opløsning (5 %, forsøgsopstillingen ses i Figur 2.7) viser, at tørstofindholdet af silika i træet er ca. 1 %, og silikaindholdet i den vandige opløsning er reduceret med ca. 65 %, efter at træstykkerne er fjernet. Disse resultater viser, at træet har en tendens til at optage silika, så der efter behandling og tørring er trukket en signifikant mængde silika ind i træet og bekræfter, at silikapartiklerne har en god affinitet for træet, som kan være gunstig for bl.a. indtrængnings- og vedhæftningevnen af træbeskyttelsen.



Figur 2.7. Indledende forsøg til analyse af silikapartiklers indtrængning i træ. Silikapartiklerne findes i væsken, og silikakoncentrationen heri måles før og efter, ligesom tørstofindholdet af silika i træstykkerne bestemmes efter behandlingen.

2.2 Binderemulsioner baseret på fornybare ressourcer

Binderen er oftest hovedkomponenten i en maling/træbeskyttelse og er derfor af stor betydning for egenskaberne, deriblandt stabiliteten. Derudover vil den som hovedkomponent også give størst

udslag ved substitution fra traditionelle petrokemisk baserede bindere til bindere baseret på fornybare materialer med henblik på at udvikle et mere bæredygtigt produkt.

Der undersøges nye, mindre miljøbelastende alkydbindere udviklet i projektet samt i samarbejde med Dyrups leverandører. Disse bindere anvendes i udviklingen af nye emulsioner, som undersøges nærmere for at opnå kendskab til egenskaberne og for en vurdering af deres egnethed i malinger og træbeskyttelser. Binderne undersøges i vandige emulsioner for at opnå viden omkring stabiliteten. På binderemulsioner fremstillet af Dyrup ud fra kommercielt tilgængelige samt nyudviklede bindere baseret på fornybare ressourcer er der bestemt størrelser af emulsionsdråberne ved hjælp af DLS. Nogle af de mest lovende emulsioner er testet ved størrelsesmålinger efter forskellige tidsintervaller for at vurdere, hvilke emulsioner der vil give en god og stabil malingsformulering. Endelig er der foretaget titreringer af emulsionerne med sterisk stabiliserede partikler for at undersøge, om tilsætningen af silikapartikler påvirker formuleringens stabilitet, ligesom der er målt på effekter af salttilsætning og varmepåvirkning.

2.2.1 Størrelse

Størrelsen på emulsionsdråberne er af afgørende betydning for emulsionens, og dermed malings, stabilitet, da store partikler typisk er langt mindre stabile end små partikler (under ca. 200 nm) pga. tyngdekraftens påvirkning. Alle emulsioner blev målt i meget fortyndet vandig dispersion kort efter modtagelse (efter transport fra Dyrup til Teknologisk Institut) ved hjælp af DLS. Resultaterne kan ses i Tabel 2-2.

Af disse målinger ses, at der er meget stor forskel på størrelsen af emulsionsdråberne. Dette kunne også evalueres visuelt som en effekt på stabiliteten af emulsionerne, da fx Rescoll A10 og den kommercielle reference A hurtigt fase-separerede ved simpel henstand. Flere af emulsionerne havde en størrelse, som kan give en god stabilitet, da størrelsen er under ca. 200 nm på 09SSS20 og -21, Rescoll A15 og RA0005.

Tabel 2-2. Data fra størrelsesmålinger på emulsioner af en række bindere.

Prøve	Målt størrelse (nm) ^{a)}	Zetapotientiale (mV)	Kommentar
09SSS20	150,6	-63,6	85 % "grøn"
09SSS21	164,1	-53,8	85 % "grøn"
Rescoll A10	321,1	-50,3	100 % "grøn"
Rescoll A15	160,3	-47,1	100 % "grøn"
RA0044	1761	-74,3	Kommerciel ref.
Kommerciel reference A	293,4	-43,0	Kommerciel ref.
Kommerciel reference B	149,2	-64,5	Kommerciel ref.
RA0005	169,7	-16,9	92 % "grøn"

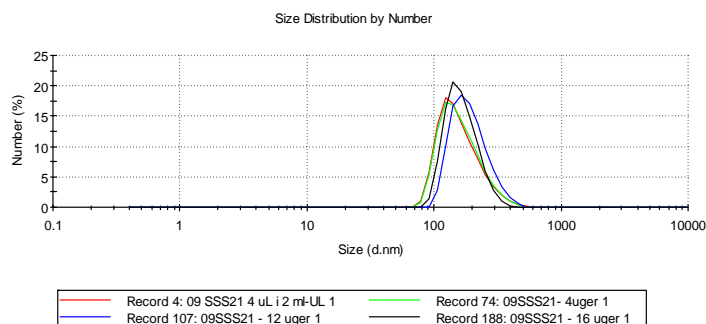
^{a)} Antal PSD

2.2.2 Stabilitet ved påvirkning

Stabiliteten af emulsionerne blev vurderet ved flere analyser af størrelse efter forskellige påvirkninger, deriblandt tid, salt- og varmepåvirkning.

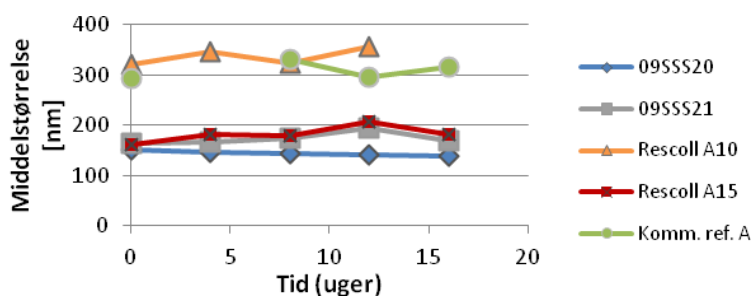
Tid

Prøverne blev opbevaret ved ca. 25 °C, og prøver blev målt ca. hver 4. uge for at vurdere emulsionernes stabilitet over tid, da dette er en vigtig parameter for deres anvendelse i maling/træbeskyttelse. På Figur 2.8 ses målinger fra dette forsøg på emulsionen af 09SSS21.



Figur 2.8. Eksempel på størrelsesfordeling målt hver fjerde uge på 09SSS21.

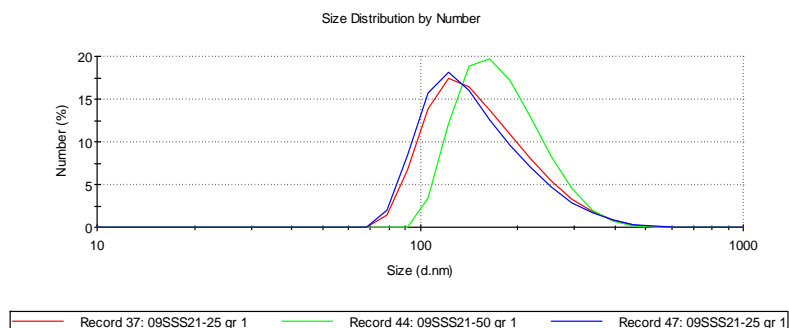
Fra dette ses ikke en stor udvikling af størrelsen på emulsionsdråberne over tid, hvilket er som forventet, da denne prøve fra starten bestod af små partikler (164 nm). For alle de testede emulsioner af bindere er dette stabilitetsstudie over tid foretaget, og resultaterne er samlet på Figur 2.9. Disse målinger viser, at ingen af de testede binder-emulsioner ændrer sig nævneværdigt over de 16 ugers henstand. I emulsionerne med de største dråbestørrelser observeres dog udtalt separation, når prøverne står ved 25 °C.



Figur 2.9. Data fra størrelsesmålinger på emulsioner hver fjerde uge over 16 uger.

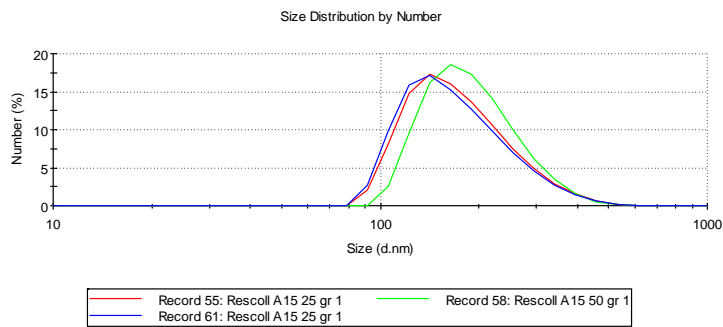
Varme- og saltpåvirkning

For at få yderligere indblik i emulsionernes stabilitet blev deres størrelse målt efter hhv. opvarmning til 50 °C og tilsætning af saltopløsning. Dette kan opfattes som en accelereret stabilitetstest. Varmetestene er udført ved, at prøven er målt ved 25 °C, opvarmet til 50 °C direkte i kuvetten og derefter afkølet igen til 25 °C. På Figur 2.10 ses størrelseskurven for prøven 09SSS21, hvoraf det fremgår, at denne prøve påvirkes i væsentlig grad af opvarmningen til 50 °C, men derefter falder tilbage til samme størrelse efter afkøling, hvilket stemmer overens med teorien.



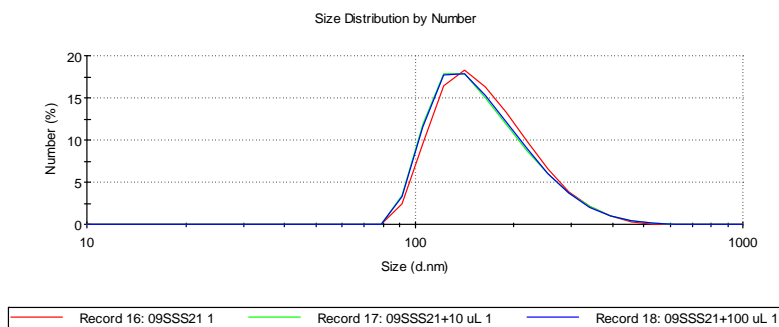
Figur 2.10. Størrelsesdata for 09SSS21 før, under og efter opvarmning til 50 °C.

Tilsvarende målinger er foretaget for prøven Rescoll A15. Data ses i Figur 2.11. Det fremgår, at Rescoll A15 påvirkes mindre af opvarmningen, og at den også falder tilbage til sin oprindelige størrelse efter afkøling.

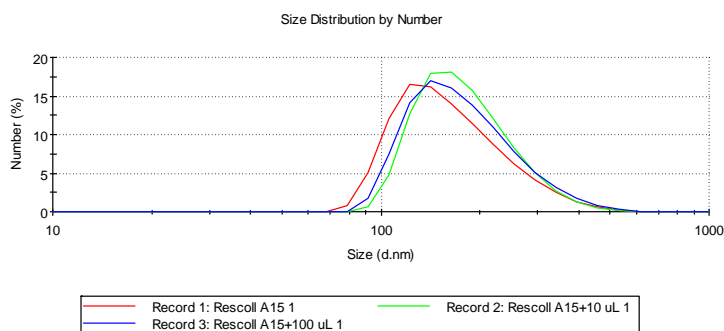


Figur 2.11. Størrelsesdata for Rescoll A151 før, under og efter opvarmning til 50 °C.

På Figur 2.12 ses dråbestørrelsen af prøven O9SSS21 ved tilsætning af saltopløsning, hvor det fremgår, at emulsionen ikke påvirkes af den øgede saltkoncentration. Dette kan betyde, at den vil have gode stabilitetsegenskaber i systemer med høj ionstyrke. På Figur 2.13 ses samme data for prøven Rescoll A15, hvor det afsløres, at denne prøve er mere følsom for saltpåvirkninger.



Figur 2.12. Størrelsesdata for O9SSS21 ved tilsætning af saltopløsning.



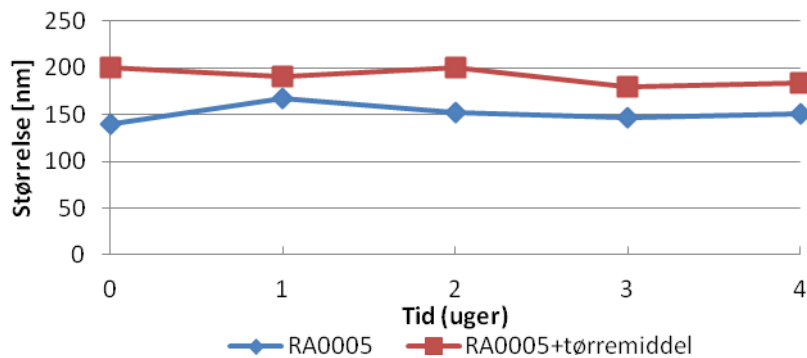
Figur 2.13. Størrelsesdata for Rescoll A15 ved tilsætning af saltopløsning.

Alt i alt ser binderen O9SSS21 ud til at have lovende egenskaber, da den har en dråbestørrelse på under 200 nm og samtidig ikke påvirkes nævneværdigt af saltkoncentrationen i opløsningen.

Tørremidler

Effekten af at anvende et alternativ til cobalt som tørremiddel på stabiliteten af emulsionen af RA0005-binderen blev også testet (Figur 2.14). Ved måling umiddelbart efter emulgering ses en lille størrelsesforskel, da den rene emulsion af RA0005 har en størrelse på 141 nm, mens emulsionen med det nye tørremiddel starter på en størrelse på 200 nm. Disse resultater kan skyldes flere ting: *i*) Tilsætning af tørremidlet øger størrelsen af emulsionsdråberne i RA0005 pga. at tørremidlet påvirker krumningen på dråben, *ii*) resultatet er påvirket af at tørremidlet evt. har en større partikelstørrelse, så størrelsesfordelingen forskydes, dvs. tallet er en middelværdi af størrelsen på dråberne og tørremidlet. Dråbestørrelsen i emulsionerne er blevet målt over 4 uger, hvor det fremgår, at RA0005 med tørremidlet bibeholder en lidt større dråbestørrelse end ren RA0005, og essentielt er, at begge emulsioner er stabile.

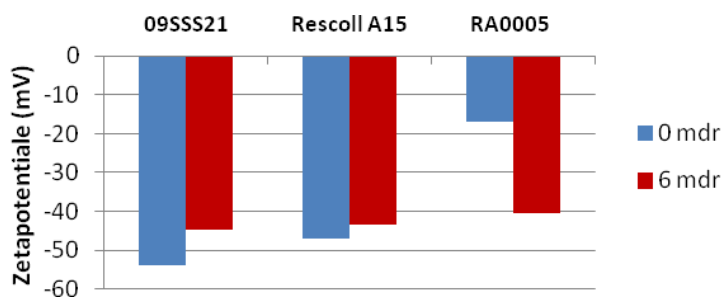
Det er muligt, at størrelsesforskellen skyldes elektrostatiske effekter frem for reelle størrelsesforskelle, da den rene emulsion er anionisk stabiliseret, og tilsætning af tørremidlet, der er et jernoxidkompleks, kan øge antallet af modioner. Herved reduceres Debye-længden, og repulsionen reduceres. Dette giver langsommere bevægelse og dermed en større hydrodynamisk radius; dvs. den hydrodynamiske radius stiger ved tilsætning af tørremidlet til RA0005-emulsionen. Yderligere kan tørremidlet øge scatteringeffekten, hvilket øger den gennemsnitlige målte dråbestørrelse.



Figur 2.14. Størrelsesmålinger over 4 uger for emulsion af binderen RA0005 og RA0005 tilsat alternativt tørremiddel.

2.2.3 Zetapotentiale

Zetapotentialet af emulsionerne er målt umiddelbart efter produktion og igen efter 6 mdr. for at undersøge, om overfladeladningen ændrer sig under opbevaring. Hvis der er en stor udvikling i overfladeladningen over tid, kan dette påvirke malingens stabilitet. Data fra dette forsøg ses på Figur 2.15. Den generelle tendens er, at zetapotentialet falder en smule for 09SSS21 og Rescoll A15, mens der sker en stigning i prøven med RA0005.



Figur 2.15. Udvikling i zetapotentiale over 6 måneder for tre emulsioner.

2.2.4 Sammenfatning

Målingerne, der er foretaget i det ovenstående afsnit, er samlet i en oversigt i Tabel 2-3.

09SSS20 og 09SSS21 har vist gode egenskaber, men har dog lave pH-værdier. En neutralisering af pH medførte en god konsistens ved opblanding med vand, men emulsionen blev også ustabil. Efter få dages opbevaring blev der observeret fase separation, hvilket evt. kan skyldes hydrolyse af esterbindingerne som resultat af pH-ændringerne.

Ud fra de opnåede resultater ses, at specielt emulsioner af binderne 09SSS21, Rescoll A15 og RA0005 havde lovende egenskaber mht. stabilitet, størrelse, overfladeladning mv. Andre af emulsionerne viste tegn på fase separation eller aggregering og blev ikke vurderet som egnede til anvendelse i malinger og træbeskyttelse. Dog var der tvivl om 09SSS21 pga. den lave pH-værdi.

Tabel 2-3. Oversigt over målinger på "grønne" bindere.

Binder	Målt størrelse (nm) ^{a)}	Stabilitet	Zetapotentiale (mV)	Kommentar
09SSS20	147	God	-63,6	Svær at håndtere pga. viskositeten; lav pH
09SSS21	164	God	-53,8	Lav pH
Rescoll A10			-50,3	
Rescoll A15	160		-47,1	
RA0044	1800	Dårlig	-74,3	
Kommerciel reference A	328	Dårlig	-43,0	
Kommerciel reference B	149	Dårlig	-64,5	
RA0005	169	God	-16,9	
RA0005 + tørremiddel	205	God		
PU-binder	34	God	-44,5	Reference

^{a)} Antal PSD

3. Evaluering af formuleringer og film

De nye typer træbeskyttelse, som blev udviklet igennem dette projekt, er testet med en række metoder for at bedømme deres egenskaber og for at vurdere dem i forhold til egenskaberne af traditionelle, kommercielle produkter. Der er anvendt både traditionelle evalueringsmetoder, som eksempelvis udendørs eksponering, accelererede tests (QUV, vandpermeabilitet mv.) og avancerede tekniske metoder, som spektroskopi og SEM, samt evalueringer af de reologiske egenskaber.

Der blev som det første foretaget simple stabilitetstests ved henstand af de færdige formuleringer på Dyrup for at eliminere produkter, der viste hurtig faseadeling. Derudover blev de evalueret i de traditionelle tests, hvorfor en del af resultaterne i dette kapitel kun viser resultater for en mindre række af testprodukterne – både for at reducere mængden af resultater gengivet her og fordi nogle formuleringer allerede var forkastet før påbegyndelse af de næste analyser. Netop derfor er resultater for GORI Nature gengivet i mange af analyserne, da GORI Nature er det optimerede produkt, som er lanceret på markedet i februar/marts 2011. I Danmark er det lanceret som GORI Nature, mens produktet – med meget små afvigelser i recepten – er lanceret i Frankrig under navnet BONDEX Cote Nature. I dette kapitel bruges GORI Nature for begge udgaver, med mindre andet er udspecificeret.

3.1 Sammensætning

En række træbeskyttelser blev fremstillet og undersøgt vha. forskellige tests i forbindelse med udviklingen af en ny og mere bæredygtig træbeskyttelse. Her er listet en række af de fremstillede testprodukter, som dog er varieret i flere parametre til mindre tests af de enkelte egenskaber for optimering:

- **2009-15-010**
Ny mindre miljøbelastende træbeskyttelse (Transparent), sterisk stabiliserede silikapartikler, PU-modificeret naturligt baseret alkyddispersion kombineret med Dyrups egen alkydemulsion.
- **2009-15-006**
Ny mindre miljøbelastende træbeskyttelse (Hvid), sterisk stabiliserede silikapartikler, PU-modificeret naturligt baseret alkyddispersion.
- **2009-15-006+rw9011 (5:1)**
Ny mindre miljøbelastende maling, Rød (pigment: jernoxid), sterisk stabiliserede silikapartikler, PU-modificeret naturligt baseret alkyddispersion.
- **2009-15-006+rw9011 (rød)**
Som ovenfor, tilsat rød jernoxid-pasta.
- **Enamel glans 40**
Kommerciel reference med traditionel PU-binder.
- **GORI 88 og GORI 99 Extreme**
Hhv. solvent- (alkyd) og vandbaseret (akryl) træmaling og træbeskyttelse; anvendes som referenceprodukter af høj standard.

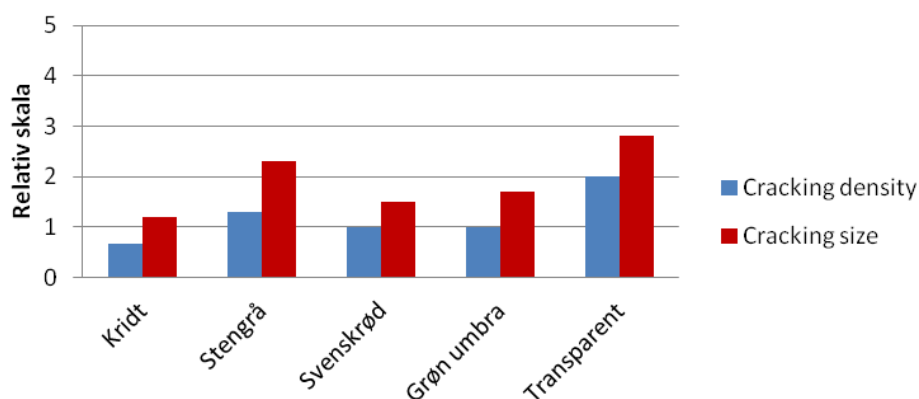
- **GORI Nature (DK)/BONDEX Cote Nature (F), *first prototype***
Ny mindre miljøbelastende træbeskyttelse, sterisk stabiliserede silikapartikler, PU-modificeret naturligt baseret alkyddispersion samt naturligt baseret RA0005-binder. Associativ tixotropisk fortykker. Matteringmiddel baseret på større silikapartikler. Baserecepten er opbygget af ca. 90 % fornybare ressourcer.
- **GORI Nature (DK)/BONDEX Cote Nature (F), *second prototype***
Ny mindre miljøbelastende træbeskyttelse, sterisk stabiliserede silikapartikler, PU-modificeret naturligt baseret alkyddispersion samt naturligt baseret RA0005-binder, associativ mindre miljøbelastende fortykker. Matteringmiddel af mindre partikler.

3.2 Parametre for filmkvalitet

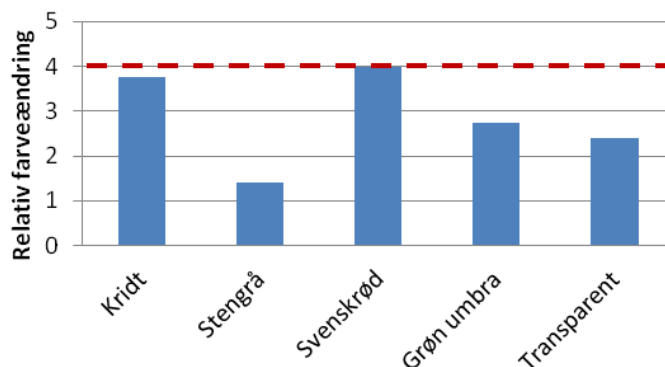
Der er hos Dyrup udført en række undersøgelser af træbeskyttelsens kvalitet, heriblandt udendørs eksponering, viskositet, filmens vand- og damppermeabilitet, glans, hårdhed, holdbarhed ved UV-bestråling mv. Nedenfor er givet eksempler på resultaterne af disse undersøgelser for en række af de træbeskyttelser, der er arbejdet med i projektet, samt nogle referencer.

Efter 2000 timers UV-eksponering i QUV-test, jf. EN 927-6, der er en accelereret weathering-test med cyklisk udsættelse for UVA-stråling og befugtning, blev filmen evalueret ift. farveændring samt tendens til *cracking*, *flaking* og *blistering* for evaluering af vedhæftningsevne, UV-nedbrydning mv. Træbeskyttelserne viste ingen tendens til *blistering* og *flaking*, mens der var nogen tendens til *cracking* (Figur 3.1), dog stadig i så lav en grad, at kvaliteten var tilfredsstillende.

I Figur 3.2 ses resultaterne af farveændringen efter QUV-testen. Alle farverne er under 4, dvs. under grænseværdien for farveændring af Svanemærket maling, hvilket er meget positivt for en alkydbaseret maling, da traditionelle alkydbaserede træbeskyttelser har stor farveændring pga. nedbrydning af alkyder og organiske pigmenter, og de kan dermed ikke opfylde kravene til Svanemærkning. I GORI Nature er alkyderne dog så stabile, at UV-bestrålingen forårsager en mindre farveændring.

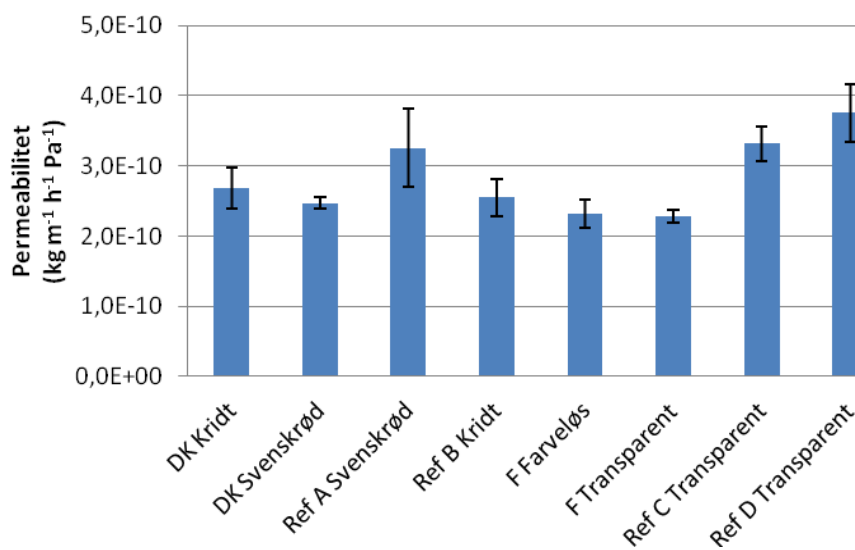


Figur 3.1. Tendens til *cracking* af fem farver af GORI Nature (DK, *first prototype*), jf. QUV-test EN 927-6.

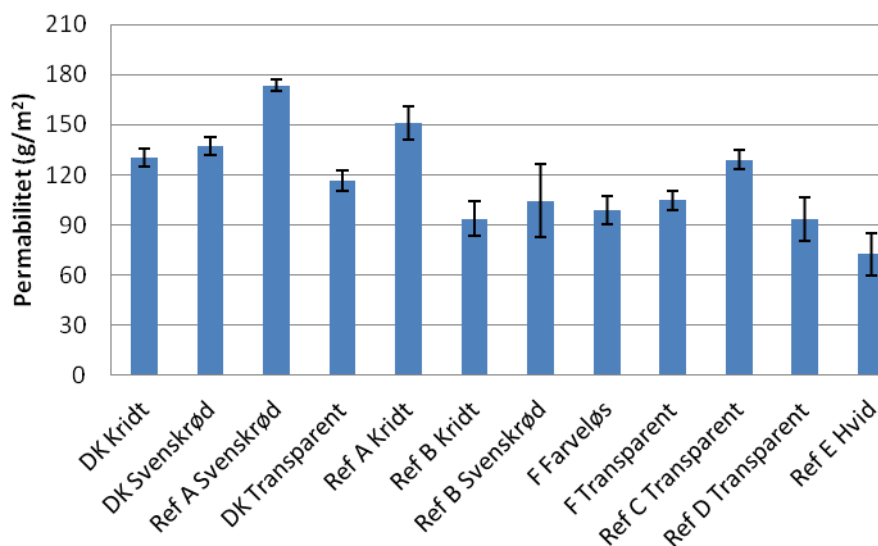


Figur 3.2. Farveændring (ΔE) jf. EN 927-6 efter 2000 timers QUV-test af fem forskellige GORI Nature-farver (DK, *first prototype*). Den røde linje angiver den maksimale værdi for farveændringen for Svanemærket træbeskyttelse.

Vandpermeabiliteten af den tørre film har stor betydning for træbeskyttelsernes holdbarhed på træværket. En kompakt film som den, der udvikles i projektet, forventes at have en lav vandpermeabilitet, men resultaterne fundet ved analyse jf. en intern metode (Figur 3.3 og Figur 3.4) har vist, at permeabiliteten er sammenlignelig med traditionelle træbeskyttelser af høj kvalitet på trods af en væsentlig reduktion af kaviteter i filmen. Derved viser GORI Nature, at de alternative komponenter ændrer filmens struktur, men bevarer nogle af de væsentlige egenskaber som permeabilitet for frit vand og vanddamp.



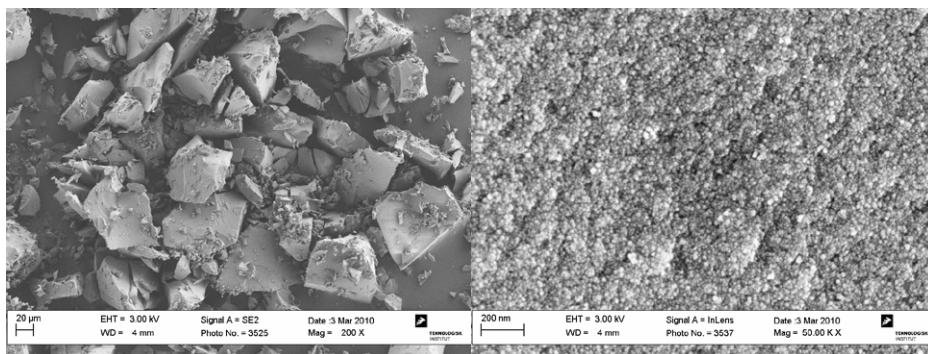
Figur 3.3. Permeabiliteten af vanddamp for GORI Nature (DK, *first prototype*), BONDEX Cote Nature (F, *first prototype*) i forskellige farver samt for kommercielle referencer (ref).



Figur 3.4. Permeabiliteten af frit vand for GORI Nature (DK, *first prototype*), BONDEX Cote Nature (F, *first prototype*) i forskellige farver samt for kommercielle referencer (ref).

3.3 Homogenitet, dispergering og mikrostruktur af filmen

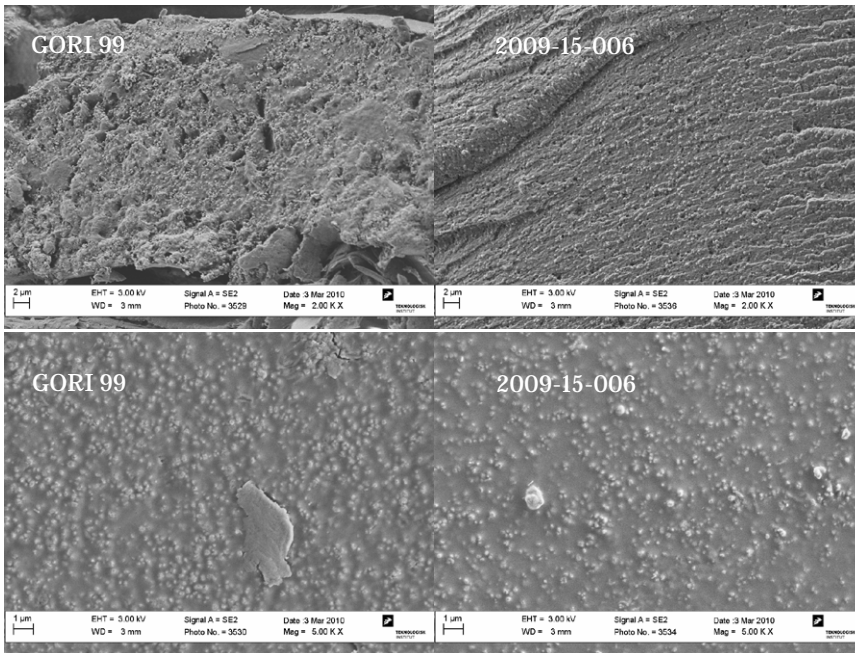
Skanningelektronmikroskopi (SEM) er anvendt til at vurdere homogeniteten af malingsfilmene og samtidig til at vurdere, om silikapartiklerne påvirker denne. Vurderingen er foretaget ved at sammenligne SEM-billeder af kommercielle produkter med gode egenskaber (GORI 99) med de nyudviklede typer af træbeskyttelse.



Figur 3.5. SEM-billeder af tørrede sterisk stabiliserede partikler B.

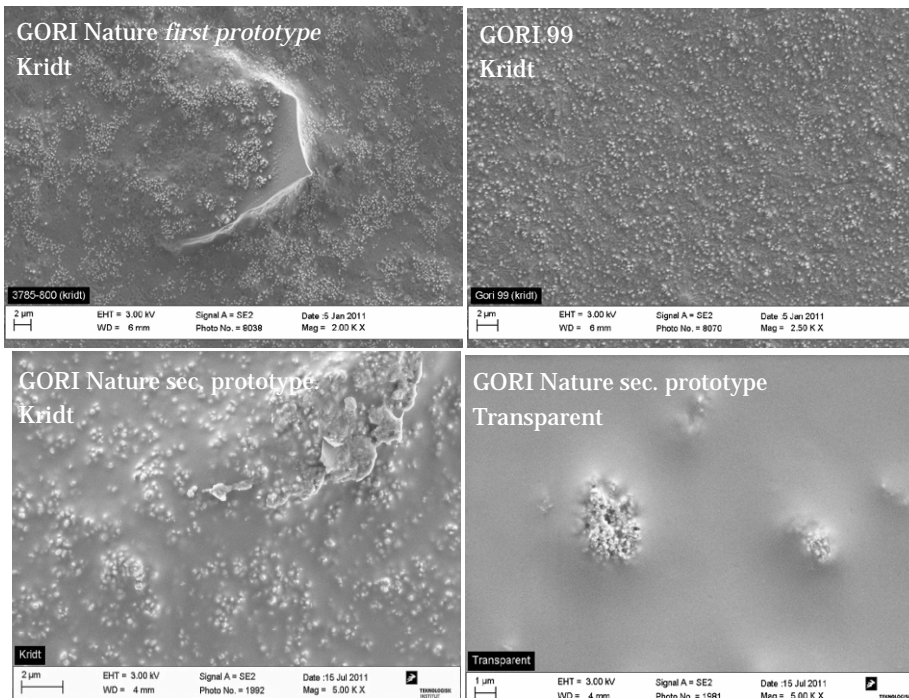
På Figur 3.5 ses SEM-billeder af de rene, sterisk stabiliserede partikler B efter afdampning af vand i to forskellige forstørrelser (se skala på figuren). På disse billeder ses, at partiklerne i tør form ligger som partikler i mikrometerstørrelse, dvs. de danner større krystaller. Ved yderligere forstørrelse (th. på figuren) er det muligt at se omridset af de helt små partikler, som aggregaterne består af.

Vha. SEM er silikapartiklernes effekt på den tørre malingsfilm studeret. Indledningsvis blev der gjort forsøg på at genfinde silikapartikler, hvilket – som ventet – ikke var muligt, da partiklerne udgør en meget lille del af den færdige malingsfilm, og partiklerne er for små til at kunne detekteres individuelt vha. SEM, såfremt de fordeles i tilstrækkelig grad frem for at danne aggregater. Resultaterne (Figur 3.6) tyder dog også på en god fordeling af silikapartiklerne, hvor film både med og uden silikapartikler viser homogen filmdannelse.



Figur 3.6. SEM-billeder af en kommerciel reference (GORI 99) og træbeskyttelsen 2009-15-006.

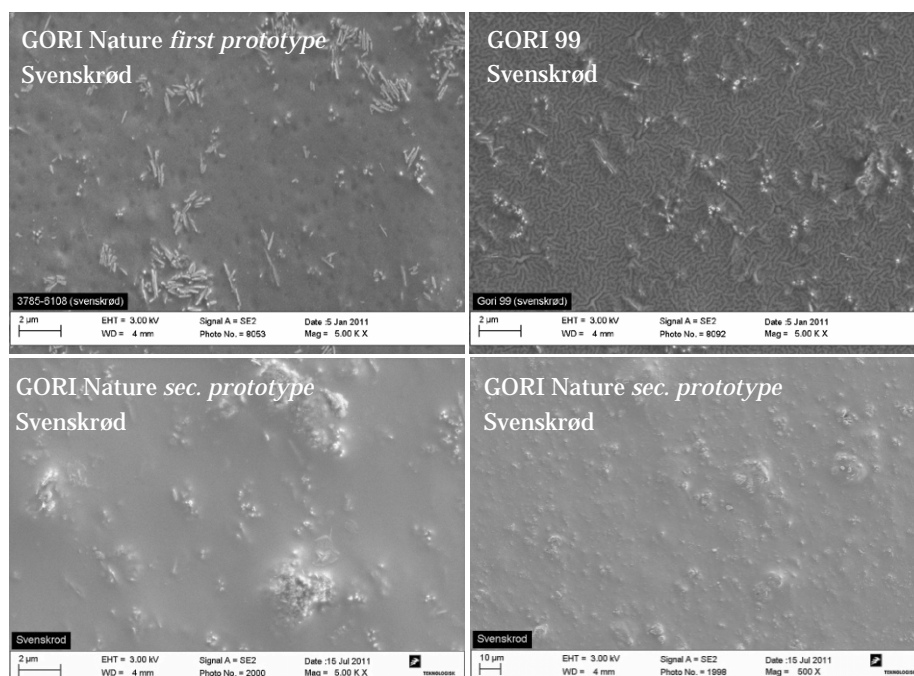
Der er desuden foretaget yderligere undersøgelser af overfladen og den indre struktur på de færdige GORI Nature-formuleringer sammenlignet med GORI 99 for flere farver. Formålet med disse uddybende målinger var at se, dels om der i optimeringsprocessen ved Dyrup frem til den endelige GORI Nature-formulering var sket ændringer i homogeniteten, dels om typen af pigment påvirker homogeniteten af den færdige maling. På Figur 3.7 ses billeder af GORI 99, GORI Nature *first prototype* samt GORI Nature *second prototype*.



Figur 3.7. SEM-billeder af en kommerciel reference (GORI 99), GORI Nature *first prototype* Kridt og GORI Nature *second prototype* Kridt samt Transparent.

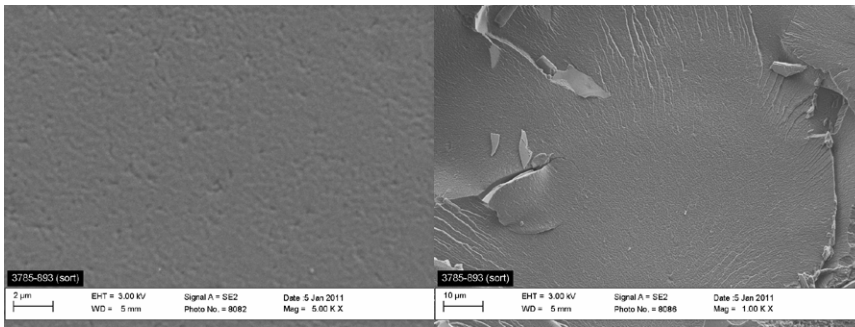
Fra SEM-billederne ses det, at pigmenterne fordelte sig tilfredsstillende i filmene, dog med en smule større tendens til aggregater af pigmenter i GORI Nature *first prototype*. Disse aggregater kan påvirke både glansen af malingen og dækkeevnen, da partiklerne reflekterer lyset bedre jo bedre dispergeret, de er i malingen. I GORI Nature *first prototype* ses matteringsmidlet som en stor (>10-20 μm) flage, som netop er substitueret med et andet og mindre matteringsmiddel i GORI Nature *second prototype*. I *first prototype* aggregerede matteringsmidlet pga. dårlige interaktioner med den tixotrope fortykker. Formuleringen blev derfor forbedret i *second prototype* ved at anvende et alternativt matteringsmiddel, som består af mindre partikler og er mindre følsomt over for de øvrige komponenter, samt ved at anvende en alternativ fortykker, som desuden er baseret på fornybare ressourcer. I GORI Nature *second prototype* Transparent fremgår det tydeligere, hvordan filmens mikrostruktur påvirkes af matteringsmidlet, der stadig udgør de største partikler i formuleringen. Indholdet og fordelingen af matteringsmidlet i GORI Nature *second prototype* er verificeret med yderligere SEM-billeder og SEM-EDX- (røntgen) analyser (ikke vist).

For svenskrøde træbeskyttelser er tilsvarende analyser foretaget. På SEM-billederne (Figur 3.8) ses, at pigmenterne er fint fordelt i filmen. Billeder fra filmens indre viser samme tendenser og viser desuden, at malingen er meget jævn og har god filmdannelse (ikke vist).



Figur 3.8. SEM-billeder af en kommerciel reference (GORI 99, th.), GORI Nature *first prototype* (tv.) og GORI Nature *second prototype* (nederst) i farven svenskrød.

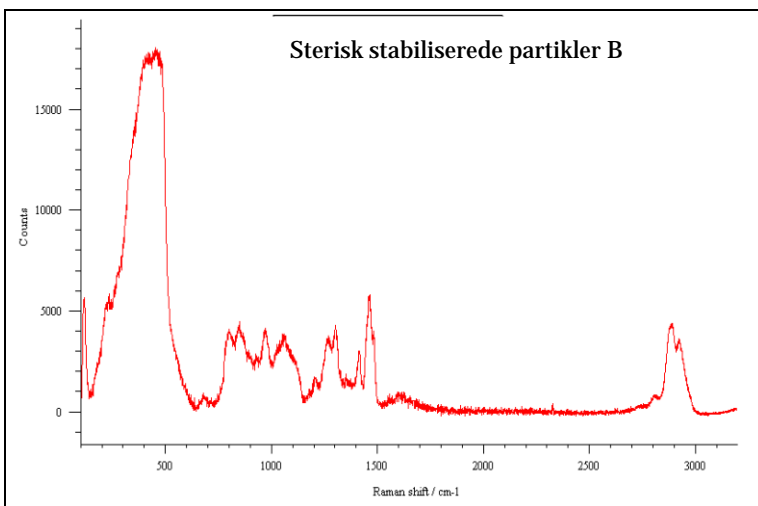
På Figur 3.9 ses SEM-billeder af sort GORI Nature, som viser meget glatte og jævne film, hvilket også gælder for den indre struktur af filmen (billeder ikke vist). Dette skyldes blandt andet, at det sorte pigment (carbon black) har en mindre partikelstørrelse end pigmenterne i de hvide og røde malinger, men også at pigmentet har en god dispergeringsevne i malingen. At dette pigment fordeles så godt i malingen skyldes en række specifikke egenskaber af pigmentpartiklerne, som ikke er undersøgt i dette projekt.



Figur 3.9. SEM-billeder af den tørre GORI Nature-film i farven sort.

3.4 Raman-/IR-spektroskopi

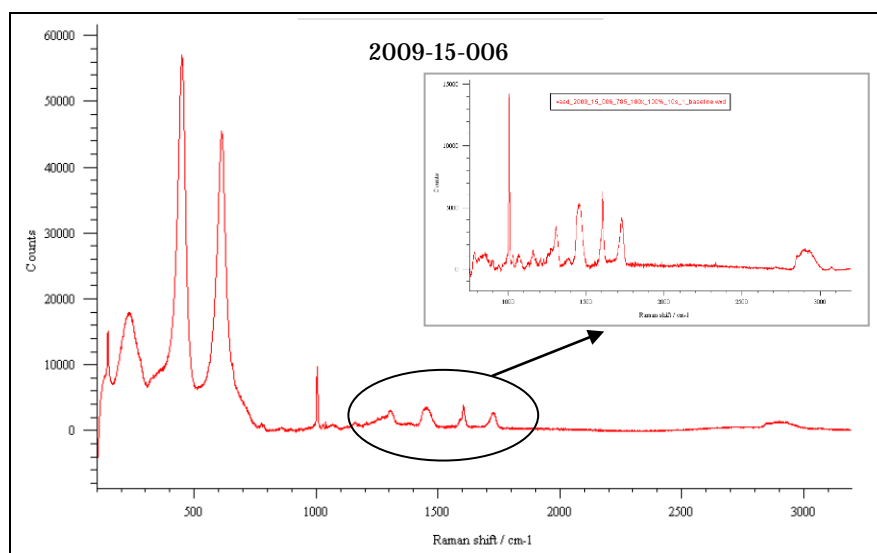
Raman-/IR-spektroskopi er anvendt til vurdering af homogeniteten af malingen samt til at forsøge at kortlægge fordelingen af silikapartikler i malingsfilmen. Muligheden for at finde en kemisk binding mellem partikler og malingsmatricen blev ligeledes undersøgt, men lykkedes dog ikke pga. meget lave mængder af partikler, hvorved deres karakteristiske Ramansignaler ikke var mulige at skelne i spektrene. Spektret med de signifikante signaler for de rene sterisk stabiliserede partikler B ses på Figur 3.10.



Figur 3.10. Ramanspektrum af sterisk stabiliserede partikler B.

På Figur 3.11 ses et Ramanspektrum af maling 2009-15-006, som består af bl.a. mindre miljøbelastende binder og sterisk stabiliserede partikler A og B. Ud fra spektret ovenfor blev der i spektret for malingen ledt efter signaler fra silikapartiklerne i området omkring 1000-2000 cm^{-1} , hvor signaler fra partikler er smalle og signifikante.

På spektret ses signaler i området 400-700 cm^{-1} , som er karakteristiske for TiO_2 , der er anvendt som pigment i den undersøgte prøve. Der ses desuden karakteristiske signaler fra bl.a. estre og carboxylsyrer, som findes i bindere eller i de øvrige komponenter. På udsnittet af området, hvor signaler fra silikapartiklerne var forventet, ses en række signaler. Det har ikke været muligt at bestemme, om disse stammer fra partiklerne eller fra andre komponenter i malingen. Dette skyldes, dels at indholdet af silikapartikler er relativt lavt (ca. 2 w%), og dels at den præcise kemiske sammensætning af bindere og andre komponenter ikke er kendt/undersøgt.



Figur 3.11. Ramanspektrum af maling 2009-15-006 med zoom af området, hvor signaler fra silikapartiklerne kunne forventes.

Yderligere Ramananalyser påviste en god homogenitet af det hvide pigment i de nyudviklede malinger (ikke vist). Denne analyse blev foretaget ved at kortlægge signalerne fra TiO_2 over et område af prøven på ca. 0,5 cm x 0,5 cm.

3.5 Reologiske egenskaber

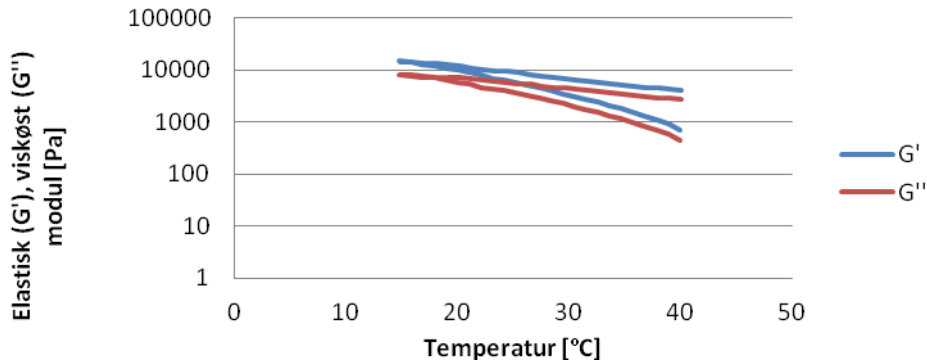
Der er en række krav til maling og træbeskyttelse omkring deres reologiske egenskaber for at være praktisk anvendelige, fx at de kan flyde ud og danne en pæn overflade og samtidig ikke drypper fra penslen, når de påføres. Disse egenskaber er undersøgt vha. en række reologiske målinger på:

- i. GORI Nature *first prototype* Transparent,
- ii. GORI Nature *second prototype* Transparent
- iii. GORI Nature *second prototype* Hvid.

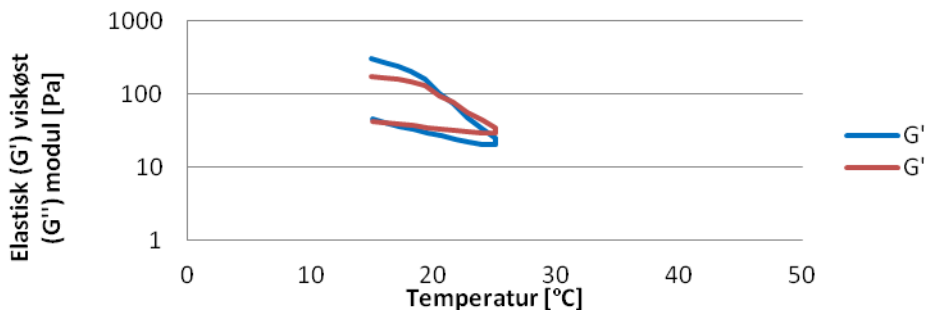
Der blev udført målinger af viskositeten, stress sweep samt temperatursweep til bestemmelse af de elastiske og viskøse moduler, i Figur 3-12 til Figur 3-14 ses eksempler på resultaterne. Undersøgelserne fokuserede især på effekten af, at GORI Nature *second prototype* anvender en anden fortykker, som er baseret på fornybare ressourcer, og et alternativt matteringsmiddel, som har en mindre partikelstørrelse og er mindre følsom over for de øvrige komponenter end det tidligere anvendte. De overordnede konklusioner på de reologiske undersøgelser er opsummeret i de følgende punkter:

- Træbeskyttelserne udviser viskoelastiske egenskaber med et elastisk og et viskøst modulus af samme størrelsesorden. Dette betyder, at formuleringen ikke gelerer, men har en cremet konsistens, som gør det muligt at påsmøre malingen.
- Ved omkring 26 °C ses en kraftig forøgelse i netværksstyrken for GORI Nature *first prototype*. En mulig forklaring på dette kan findes i den associative fortykkers egenskaber, da en del associative fortykkere bliver mindre opløselige med temperaturen, hvilket vil medføre strukturelle ændringer i netværket og styrke det. Fortykkerens effekt ødelægges dermed i denne formulering ved 26 °C. Ved efterfølgende nedkøling nedbrydes netværket ikke umiddelbart, hvilket betyder, at formuleringen har en meget lang relaxationstid, før den igen har nået ligevægt. Forøgelsen ses ikke for GORI Nature *second prototype*, hvor der er anvendt en anden fortykker.
- Ved en temperaturpåvirkning fra 15-18 °C og efterfølgende nedkøling af GORI Nature *second prototype* Hvid ses der ingen ændring i styrken af netværket, og det er derfor stadig i ligevægtstilstand.

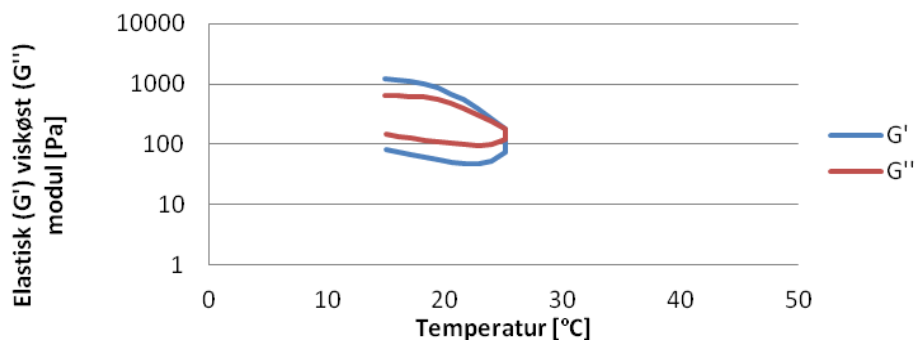
- Viskositetsmålinger viser, at den øgede styrke af netværket, der dannes f.eks. ved nedkøling fra 40-15 °C i prøve GORI Nature second prototype Hvid næsten nedbrydes til start-viskositeten efter påvirkning med en shear rate på 100 s⁻¹ i 300 sek. Dette lever op til forventningerne, da netværket i malingen er reversibelt, og fortykkeren har newtonsk-lignende egenskaber ved høj shear rate.



Figur 3.12. Temperatursweep for GORI Nature *first prototype* Transparent fra 40-15-40 °C (nedkøling er den nederste kurve).



Figur 3.13. Temperatursweep for GORI Nature *second prototype* Transparent fra 15-25-15 °C (opvarmning er den nederste kurve).



Figur 3.14. Temperatursweep for GORI Nature *second prototype* Hvid fra 15-25-15 °C (opvarmning er den nederste kurve).

4. Primer baseret på silikapartikler

Baseret på erfaringerne opnået med udvikling af træbeskyttelse er der udført en screening af nye primere for at undersøge silikapartiklernes egenskaber til at trænge ind i træet og dermed virke imprægnerende ved at styre tilstedeværelsen af vand, hvorved silikapartiklerne kan modvirke begroning. Screeningen er opbygget for at evaluere, hvorvidt der kan påvises en effekt imod begroning, og er ikke sammenlignet med kommercielle referenceprodukter.

4.1 Screening af primeregenskaber

Den nye primer blev opbygget af tre komponenter; binder, silikapartikler og vand jf. Tabel 4-1, idet koncentrationen af silikapartikler samt typen af binder kunne forventes at påvirke evnen til at hindre begroning. Formuleringerne var ca. et døgn efter blanding en homogen, tyndtflydende formulering.

Tabel 4-1: Indholdet af de undersøgte primere.

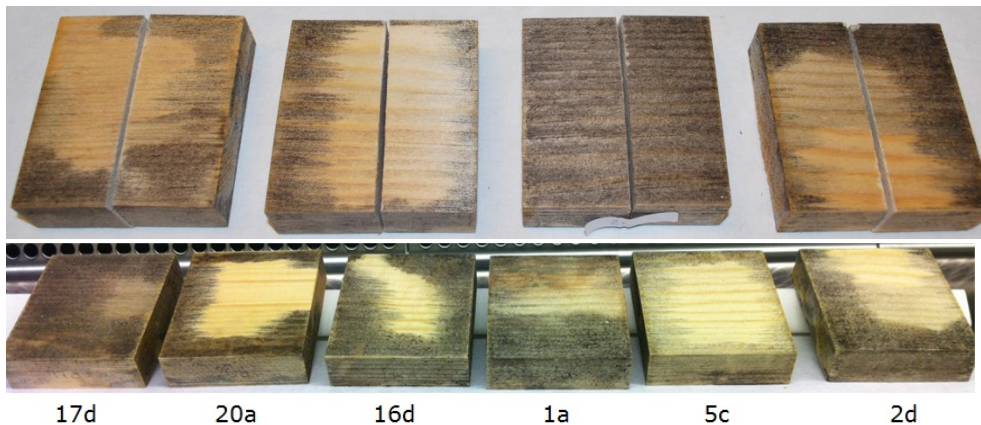
Indhold, g	1	2	5	16	17	20
RW2015 - 45 %	15,0	15,0	30,0			
Uradil AZ 543				15,0	15,0	30,0
Silikapartikler	0	5,0	10,0	0	5,0	10,0
Demineraliseret vand	85,0	80,0	60,0	85,0	80,0	60,0
Total	100,0	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0

En hurtig test viste, at en dråbe af primer 2 (5 % silikapartikler) kunne trænge langt hurtigere ind i træ end en dråbe rent vand, og også hurtigere end en dråbe af primer 1, som ikke indeholder silikapartikler.

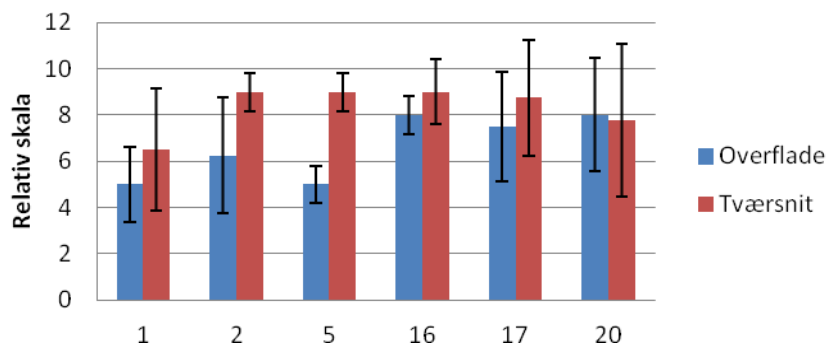
4.1.1 Effekt mod begroning

Primernes evne til at hindre begroning blev undersøgt vha. en modificeret standardmetode, EN 152-1, hvor træklodser blev malet med primer og efterfølgende inkuberet med sporesuspension. Begroningen blev evalueret ved at vurdere graden af svampebegroning relativt på hhv. overfladen og i et tværsnit af træklodserne som illustreret i Figur 4-1.

Resultaterne af screeningen fremgår af Figur 4.2, hvor det ses, at der generelt er en høj grad af begroning, og at der ikke er signifikant forskel på effekten af indholdet af silikapartikler. Der observeres dog en lille tendens til mindre begroning på træklodser behandlet med primer indeholdende binderen RW2015.



Figur 4.1. Træklodser efter inkubering og afvaskning. Øverst: Fire replikater af træklodser med primer 2, klar til evaluering på overflade og i tværsnit. Nederst: Eksempler på de øvrige træklodser.



Figur 4.2. Evalueringen af primernes evne til at forhindre begroning, hvor højere rating modsvarer større grad af begroning.

Pga. store forskelle i begroningen på de fire replikater af hver primer samt at evalueringen i sig selv indebærer en relativt stor usikkerhed kunne det på baggrund af resultaterne ikke udelukkes, at partiklerne kan have en effekt på begroningen. Det blev derfor besluttet at fortsætte uden for projektet med flere forsøg med større mængder af silika i primerne for at opnå en bedre kontrol af vand i træet og forhåbentligt signifikante resultater.

5. Formidling

Der er i projektet arbejdet med formidling på flere planer, da både den videnskabelige tilgang til udviklingen af malingen og en mere bred vidensspredning om det mindre miljøbelastende forbrugerprodukt er af interesse for hvert sit publikum.

5.1 Produktlancering og populærvidenskabelig formidling

Projektet har støttet op om det pågående arbejde hos Dyrup mod lancering af en mindre miljøbelastende træbeskyttelse af en kvalitet på højde med de bedste træbeskyttelser på markedet. I februar 2011 lancerede Dyrup dette produkt på det danske (GORI Nature) og det franske (BONDEX Cote Nature) marked, og det videreudviklede produkt, her kaldet *second prototype*, erstatter fra 2012 den første udgave, *first prototype*. Træbeskyttelsen har Ecolabel, dvs. det nordiske mærke Svanen og det europæiske Blomsten, og lever dermed op til en lang række krav mht. både indholdsstoffer og kvalitet. BONDEX Cote Nature findes på det franske marked i otte farver, mens GORI Nature på det danske marked findes i syv standardfarver og desuden kan tones.

I forbindelse med produktlanceringen har Dyrup indgået samarbejde med Danmarks Naturfredningsforening og Friluftsrådet, hvor GORI støtter foreningernes arbejde med at få børn og deres forældre mere ud i naturen.

Teknologisk Institut har udsendt en pressemeddelelse om projektet, resultaterne og produktet til Ingeniøren samt videnskab.dk. Samme tekst er givet til Miljøstyrelsen, som har overvejet at beskrive projektet på ecoinnovation.dk. Desuden er der i marts 2011 udkommet en artikel i nyhedsbrevet TEK-BYG, der udgives af Teknologisk Instituts Byggeri-division, som beskriver projektet. Nyhedsbrevet er rettet mod byggebranchen og i særdeleshed mod malerfaget.

5.2 Videnskabelig videnindsamling og formidling

Både Dyrup og Teknologisk Institut har været repræsenteret på konferencen *NanoFormulation 2010* i Stockholm (juni 2010), og Teknologisk Institut ligeledes på *Formula VI* i Stockholm (juni 2010), begge konferencer omhandlende formulering af produkter, deriblandt malingsprodukter. Deltagelsen baserede sig i høj grad på videnudbygning, og Teknologisk Institut præsenterede endvidere teknologier udviklet i forbindelse med øvrige arbejdsområder.

Teknologisk Institut har endvidere deltaget i malings- og coatingkonferencen *FATIPEC* i Italien (november 2010), igen med fokus på videnudbygning og repræsentation, samt i konferencen *Colloids and Materials 2011* i Amsterdam (maj 2011). Under emnet nanoteknologi for udvikling af mindre miljøbelastende coatings blev flere af de anvendte teknologier og resultater præsenteret, deriblandt størrelsesbestemmelser/-effekter og mikrostrukturer i filmens overflade. Derudover er der udarbejdet en videnskabelig artikel med arbejdstitlen *Development of new wood coatings utilizing colloid chemistry*, som vil blive indsendt til et peer-reviewed tidsskrift i 2012.

6. Forkortelser

DK - Danmark

DLS – dynamisk lysspredning

EDX - energi-dispersiv røntgenspektroskopi

F – Frankrig

FTIR – Fourier transform infrarød spektroskopi

SEM – skanningelektronmikroskopi

Resumé

Dyrup A/S og Teknologisk Institut har i projektet udviklet en ny type træbeskyttelse baseret på mineralske ressourcer (siliciumforbindelser) frem for oliebaseerede indholdsstoffer, der traditionelt anvendes som udgangsmateriale for binder i træbeskyttelsesmidler. Det er også lykkedes at reducere mængden af opløsningsmidler (VOC) og mængden af tilsætningsstoffer i produktet i forhold til de traditionelle midler samt forenkle produktionsprocessen. Produktet har fået både Svanemærket og EU-blomsten. Produktet markedsføres i Danmark under navnet GORI Nature.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
DK - 1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk