

ROZPRAWA DOKTORSKA

Opracowanie technologii wytwarzania innowacyjnych środków do pielęgnacji i nablyszczania powierzchni na bazie funkcyjnych polisiloksanów

*Development of manufacturing technology for innovative surface
care and polishing agents based on functional polysiloxanes*

mgr Adam Bętlewski

Praca przedstawiona Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne
Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu
celem uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Promotor: prof. dr hab. Izabela Nowak

Poznań, 2024

*Składam serdeczne podziękowania
Promotorowi
Pani Prof. Dr Hab. Izabeli Nowak
za cierpliwość, cenne wskazówki
i pomoc w realizacji niniejszej pracy*

Streszczenie

Dynamiczny rozwój technologii materiałowych oraz rosnące oczekiwania konsumentów stawiają przed przemysłem chemicznym wyzwanie tworzenia innowacyjnych produktów, które łączą wysoką funkcjonalność, estetykę i trwałość. W szczególności duże zainteresowanie budzą preparaty do pielęgnacji i nabłyszczania powierzchni, które zapewniają ochronę oraz poprawiają wygląd różnych materiałów. Produkty te muszą gwarantować doskonały połysk, trwałość warstwy ochronnej i odporność na czynniki środowiskowe, a jednocześnie cechować się łatwością aplikacji i wysoką skutecznością.

Przedstawiona rozprawa doktorska koncentruje się na opracowaniu innowacyjnych preparatów do pielęgnacji i nabłyszczania powierzchni, bazujących na funkcjonalnych polisiloksanach i naturalnych woskach. Głównym celem było opracowanie efektywnej technologii wytwarzania formułacji w formie aerozolu oraz przygotowanie ich do wdrożenia na rynek. W ramach badań przeprowadzono szczegółową analizę właściwości fizykochemicznych roztworów wosków naturalnych, takich jak pszczele, Carnauba i z otrębów ryżowych, w połączeniu z dodatkami polisiloksanowymi. Oceniono ich wpływ na kluczowe parametry użytkowe, w tym połysk, trwałość warstwy, efekty hydrofobowe i antypoślizgowe. Na tej podstawie dobrano optymalne proporcje składników, zapewniające stabilność i wysoką efektywność działania. Badano również otrzymane warstwy zabezpieczające pod kątem, właściwości morfologicznych powierzchni, czy mikroskopowo rozłożenia na powierzchniach zabezpieczanych. Kolejny etap badań obejmował opracowanie technologii konfekcjonowania w aerozole, analizę kompatybilności formułacji z opakowaniami oraz dobór odpowiednich propelentów i systemów rozpylających. Przeprowadzono testy użytkowe oceniające skuteczność preparatów w rzeczywistych warunkach oraz badania stabilności, które potwierdziły ich trwałość w dłuższym okresie przechowywania. Ostatecznie przygotowano proces wytwarzania na skalę półtechniczną, umożliwiającą wdrożenie opracowanych rozwiązań do produkcji przemysłowej.

Praca stanowi istotny wkład w rozwój zaawansowanych preparatów do pielęgnacji powierzchni, które charakteryzują się wysoką skutecznością i szerokimi możliwościami zastosowania. Opracowane rozwiązania odpowiadają na aktualne potrzeby rynku i stanowią podstawę do dalszego doskonalenia formułacji komercyjnych oraz ich wdrażania w skali przemysłowej.

Abstract

The rapid development of material technologies and increasing consumer expectations present the chemical industry with the challenge of creating innovative products that combine high functionality, aesthetics, and durability. In particular, surface care and polishing formulations have gained significant interest due to their role in protecting and enhancing the appearance of various materials. These products must ensure excellent gloss, long-lasting protective layers, and resistance to environmental factors while also being easy to apply and highly effective.

This doctoral dissertation focuses on developing innovative surface care and polishing formulations based on functional polysiloxanes and natural waxes. The primary goal was to establish an efficient technology for manufacturing aerosol-based formulations and prepare them for market implementation.

The research involved a detailed analysis of the physicochemical properties of natural wax solutions, including beeswax, carnauba wax, and rice bran wax, combined with polysiloxane additives. Their impact on key performance parameters—such as gloss, coating durability, hydrophobic effects, and anti-slip properties—was evaluated. Based on these findings, optimal ingredient ratios were selected to ensure stability and high performance. The protective layers obtained were also analyzed in terms of their surface morphology and microscopic distribution on treated surfaces. The next phase of the research focused on developing the aerosol packaging technology, analyzing formulation compatibility with packaging materials, and selecting suitable propellants and spraying systems. Practical application tests were conducted to assess the formulations' effectiveness under real-world conditions, alongside stability studies confirming their durability over extended storage periods. Finally, a pilot-scale manufacturing process was developed to enable the industrial implementation of the proposed solutions.

This dissertation makes a significant contribution to the development of advanced surface care formulations characterized by high efficiency and broad application potential. The proposed solutions address current market demands and serve as a foundation for further refinement of commercial formulations and their large-scale production.

Spis treści

Spis skrótów	6
1. Wstęp	7
2. Część teoretyczna	9
2.1. Woski naturalne (skład, otrzymywanie, zastosowanie)	9
2.2. Wykorzystanie wosków w zabezpieczaniu powierzchni (szczególnie drewnianych)	24
2.3. Siloksany	27
2.3.1. Ogólne zastosowanie	28
2.3.2. Metody syntezy	29
2.3.3. Rodzaje podstawników w PDMS (Polidimetylosiloksan) stosowane w produktach chemii gospodarczej do zastosowań zabezpieczania powierzchni (szczególnie drewna)	31
2.4. Efekt hydrofobizacji powierzchni – podstawy teoretyczne, kąt zwilżania, napięcie powierzchniowe	34
2.5. Trwałość warstw zabezpieczających powierzchnie – metody badania, np. lakierów	37
2.6. Połysk – podstawy teoretyczne, metody badania	41
2.7. Poślizg – podstawy teoretyczne, metody badania, wymagania prawne dot. poślizgu na powierzchniach użytkowych – podłogach	43
3. Cel pracy	53
4. Opis metodyki badań	56
4.1. Materiały stosowane w pracy	56
5. Wyniki i wnioski	67
5.1. Metodyka badań.....	67
5.1.1. Dobór odpowiedniego wosku	67
5.1.2. Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika	69
5.1.3. Dobór składu procentowego mieszaniny	70
5.1.4. Wprowadzenie funkcyjnych siloksanów.....	74
5.1.5. Podsumowanie wyników badań mieszanek z dodatkiem siloksanów	89
5.2. Opis metodyki badań	101
6. Wnioski końcowe.....	109
7. Literatura	112

Spis skrótów

RBX - wosk z otrębów ryżowych

CRX - wosk Carnauba

CLX - wosk Candelilla

PDMS - polidimetylosiloksan

1. Wstęp

Dynamiczny rozwój technologii materiałowych, obejmujący zarówno tworzenie nowych związków chemicznych, jak i modyfikację już istniejących, oraz rosnące wymagania rynku konsumenckiego, związane z oczekiwaniem coraz wyższej funkcjonalności, atrakcyjnej estetyki oraz trwałości produktów, stawiają przed przemysłem chemicznym nowe, wielowymiarowe wyzwania. Konsumenci poszukują rozwiązań, które nie tylko odpowiadają na ich bieżące potrzeby, ale także cechują się innowacyjnością, łatwością stosowania oraz efektywnością działania, co zmusza producentów do opracowywania nowatorskich technologii.

Szczególnym zainteresowaniem w ostatnich latach cieszą się innowacyjne rozwiązania w obszarze środków pielęgnacyjnych i nabłyszczających, które odgrywają kluczową rolę w zapewnianiu estetycznego wyglądu i ochrony różnego rodzaju powierzchni. Produkty te muszą spełniać wysokie wymagania użytkowników, zapewniając takie właściwości, jak doskonały połysk, trwałość warstwy ochronnej czy odporność na warunki środowiskowe. Jednocześnie coraz większą uwagę przykładają się do aspektów związanych z ochroną środowiska i zrównoważonym rozwojem, co wiąże się z koniecznością stosowania surowców naturalnych, biodegradowalnych oraz przyjaznych dla zdrowia użytkowników. W efekcie branża chemiczna staje przed koniecznością projektowania produktów, które harmonijnie łączą zaawansowaną funkcjonalność z troską o środowisko naturalne i odpowiedzialność społeczną.

Przedkładana praca doktorska stanowi odpowiedź na te potrzeby, podejmując zagadnienie opracowania innowacyjnych preparatów opartych na funkcjonalnych polisiloksanach. Głównym celem pracy było opracowanie technologii wytwarzania preparatów do pielęgnacji i nabłyszczania powierzchni, uwzględniając ich zastosowanie w formie aerozolowej, oraz przygotowanie ich do wdrożenia na rynek konsumencki.

Realizacja tego celu obejmowała kompleksowe badania i prace projektowe, skoncentrowane na kilku kluczowych etapach. W ramach pracy przygotowano roztwory wosków naturalnych, takich jak pszczeli, Carnauba oraz z otrębów ryżowych, analizowano ich właściwości reologiczne, a także dobierano dodatki polisiloksanowe, które zapewniają pożądane właściwości użytkowe, takie jak połysk, trwałość warstwy, efekty antypoślizgowe i hydrofobowe. Kolejne etapy obejmowały opracowanie

technologii konfekcjonowania w opakowania aerozolowe, badania użytkowe oraz przygotowanie procesu wytwarzania na skalę półtechniczną.

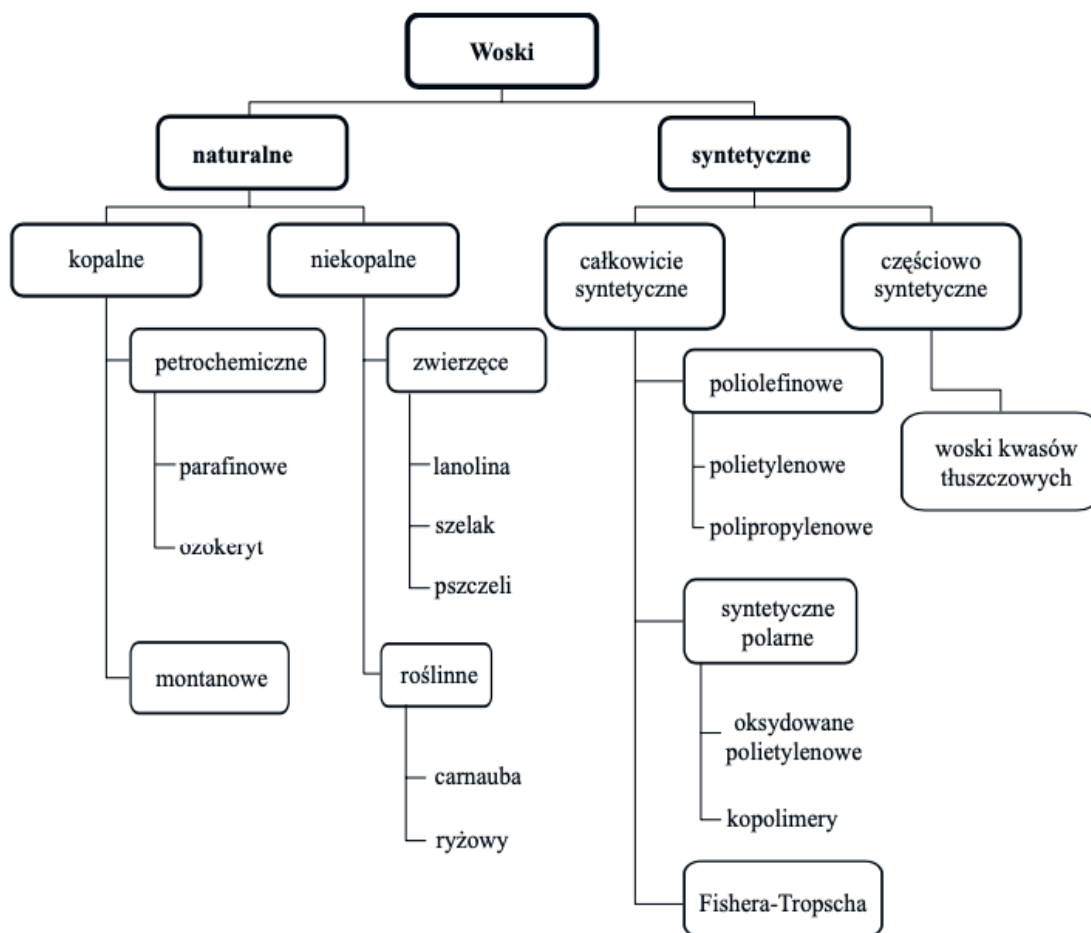
Przedstawiona praca stanowi wkład w rozwój innowacyjnych technologii zorientowanych na praktyczne zastosowania oraz dostosowanych do zmieniających się potrzeb rynku, jednocześnie uwzględniając aspekt ekologiczny i optymalizację procesów produkcyjnych.

2. Część teoretyczna

2.1. Woski naturalne (skład, otrzymywanie, zastosowanie)

Nazwa „woski” obejmuje szerokie grupy substancji organicznych pochodzenia naturalnego lub syntetycznego. Do wosków naturalnych zalicza się woski kopalne, takie jak wosk montanowy, ozokeryt oraz makro- i mikrokrystaliczne woski parafinowe, a także woski niekopalne. Woski niekopalne dzieli się na woski pochodzenia zwierzęcego (np.: wosk pszczeli, szelak, wosk wełny owczej) i woski pochodzenia roślinnego (np.: wosk Carnauba, wosk Candelilla, wosk ryżowy).

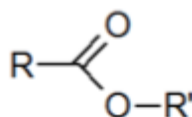
Woski syntetyczne dzieli się na woski całkowicie syntetyczne, w tym woski poliolefinowe i woski Fischera-Tropscha oraz woski półsyntetyczne, do których zalicza się estry lub mydła montanowe i woski na bazie amidów kwasów tłuszczowych, np. amidu kwasu erukowego i amidu kwasu behenowego. Pełniejszą klasyfikację wosków przedstawiono na *rysunku 1*.



Rysunek 1. Klasyfikacja wosków

Źródło: Karabon B.: „Woski naturalne, surowy wosk montanowy i jego przerób”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.

Woski stanowią estry wyższych alkoholi jednowodorotlenowych, zbudowanych z 16 do 31 atomów węgla oraz wyższych kwasów tłuszczowych nasyconych, rzadziej nienasyconych.



Wzór ogólny wosku (R – reszta kwasu tłuszczowego, R' – reszta alkoholu)

Rysunek. 2. Wzór ogólny wosku

a) Wosk pszczeli

Wosk pszczeli to tłuszczowiec, wytwarzany i wydzielany w postaci płynnej przez gruczoły woskowe pszczoły miodnej. Składa się głównie z estrów wyższych kwasów tłuszczowych i alkoholi, zawiera również małe ilości węglowodorów, kwasów i innych substancji.

Wosk pszczeli (*Cera flava*, *Cera alba*, *beeswax*) należy do naturalnych lipidów produkowanych i wydzielanych przez gruczoły woskowe pszczoły miodnej, które umiejscowione są na brzusznej stronie odwłoka, gruczoły w pełni wykształcają się u 12-18-dniowych robotnic. Początkowo wosk występuje w postaci przezroczystej, bezbarwnej cieczy. W kontakcie z atmosferą na powierzchni płytek chitynowych odwłoka zmienia się ona w substancję półstałą, tworząc białawe przezroczyste łuski woskowe, służące pszczołom jako bazowy materiał budowlany do formowania komórek plastrów^[1].

Proces powstawania jednej łuski woskowej trwa około 38 godzin, a następnie obrabiany jest żuwaczkami pszczoł, gdzie dodawana jest wydzielina z gruczołów wargi dolnej. Materiałem wykorzystywanym do wytworzenia wosku są węglowodany, pochodzące z miodu (fruktoza, glukoza i sacharoza). Do wyprodukowania 1 kg wosku pszczoły muszą spożyć około 3,5 kg miodu. Pojedyncza łuska woskowa waży około 0,25 mg, zatem do otrzymania 1 kg wosku potrzebnych jest około 4 mln łuseczek. Grubość ich wynosi około 0,5 mm, a na zbudowanie gniazda dla rodziny pszczelej o powierzchni 2,5 m² potrzebny jest 1 bilion takich płytek^[2]. Komórki plastrów wybudowane przez pszczoły miodne z wosku spełniają wiele funkcji w rodzinie pszczelej. Służą one bowiem pszczołom jako siedziba-gniazdo. Najczęściej w warunkach naturalnych na gniazdo składa się kilka plastrów. Matka pszczela w komórkach plastrów składa jaja, w nich rozwija się czerw, a następnie larwy przepoczwarczają się w młode pszczoły. Komórki plastrów służą pszczołom również jako spichlerz do gromadzenia i przechowywania zapasów pokarmu (miód, pyłek). Pszczoły z czystego wosku budują komórki plastrów w kształcie graniastosłupa o regularnym przekroju sześciokątnym, który zakończony jest wklęsłym dnem w kształcie trójkątnej piramidy. Taki kształt heksagonalny komórek plastrów pszczelich jest kształtem najkorzystniejszym w odniesieniu do ilości zużytego na jej budowę materiału i zapewnia maksymalną wytrzymałość plastra pszczelego. Jeden gram wosku wystarcza na zbudowanie 20 cm² plastra^[3].

Plastry pszczele budowane są z niesamowitą precyzją, pszczoły robotnice budują komórki o średnicy w granicach 5-6 mm i grubości ścianki 0,25 mm. Zwykle komórki mają średnicę od 5,1-5,5 mm, komórki trutowe mają pomiędzy 6,2-6;9 mm. Standardowy plaster w ulu typu Langstrotha może pomieścić 1,8-3,8 kg miodu, składa się z 7100 komórek, a waga wosku potrzebnego do jego wyprodukowania wynosi 100 g^[4]. Przyjęty przez pszczoły typ konstrukcji zapewnia najekonomiczniejsze wykorzystanie surowca woskowego oraz znaczną wytrzymałość plastra.

Budowa plastrów w rodzinie pszczelej determinowana jest przez następujące czynniki^[5]:

- pożytek - im większy pożytek tym potrzebna większa liczba plastrów,
- rozwój rodziny - im więcej jajeczek składanych jest przez matkę, tym potrzebna jest większa liczba komórek,
- obecność matki pszczelej - tylko rodziny, mające matkę, budują plastry,
- temperatura - powyżej 15°C wyzwała aktywność do budowania i wypacania wosku,
- obecność pyłku - źródło protein.

Wykorzystanie wosku pszczelego sięga czasów starożytnych, gdzie był używany do mumifikacji zwłok, wyrobu świec, budowy łodzi, wykonywania odlewów metalowych czy jako środek wiążący do farb. Pierwsze wzmianki o wosku pszczelim i handlu nim datują się na 181 lat przed Chrystusem. W okresie średniowiecza w Europie wosk był jednostką płatniczą w handlu i służył do opłacania podatków. W naturze obecne są różne typy wosku, a kolor jego waha się od prawie białego, przez żółty, aż do czarnego.

Najlepszy wosk odznacza się kolorem jasnożółtym i łagodnym zapachem. Wosk biały (*cera alba*), niemający charakterystycznego zapachu miodu, otrzymywany jest przez chemiczne wybielenie wosku żółtego (z użyciem chloru, nadmanganianu potasu, wody utlenionej). Według Farmakopei austriackiej z roku 1907, dawniej wosk żółty wybielano za pomocą słońca. Niektóre źródła podają trzystopniową skalę podziału wosku:

- I stopień - wosk surowy, wybielony i niewybielony,
- II i III stopień - woski biały i żółty, opisane w Farmakopei^[6]. Obecnie w handlu dostępne są głównie dwa typy wosku pszczelego:

- wosk o jakości farmaceutycznej i kosmetycznej
- wosk ogólnego zastosowania.

Wosk pszczeli, pochodzący z różnych krajów, ma różne właściwości. W większości wszystkie woski komercyjne produkowane są przez pszczołę miodną, przy czym zdarzają się partie wosku produkowane w Chinach przez pszczołę wschodnią (*Apis cerana*). Wosk pszczeli jest stosowany głównie w pszczelarstwie, gdzie po odpowiedniej obróbce i sterylizacji wykorzystuje się go do wyrobu węzy. Ponadto jest wykorzystywany w około pięćdziesięciu różnych gałęziach przemysłu, znajdując zastosowanie między innymi w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, włókienniczym, farbiarskim, stomatologii, żywności, czy w sztuce.

Właściwości fizykochemiczne wosku pszczelego są ważnymi parametrami, charakteryzującymi jego jakość. Wosk pszczeli jest łamliwy, o przekroju ziarnistym, jego barwa zależy od jakości surowca woskowego i od sposobu jego obróbki. Kolor wosku pszczelego waha się od barwy prawie białej, żółtej, pomarańczowej, ciemnobrązowej, aż do czarnej. Wosk świeżo wypocony jest bezbarwny, a plastry dziewicze są prawie białe, natomiast ciemnienie i brunatnienie spowodowane jest między innymi domieszką kitu pszczelego czy pyłku. Wosk pszczeli wykazuje dużą stabilność w czasie, jednak przy dłuższym przechowywaniu mogą pojawić się efekty starzenia. Gęstość wosku w temperaturze 15°C, wynosi 954-0,969 g/cm³, wraz ze wzrostem temperatury gęstość jego zmniejsza się, na każdy stopień o 0,008 g/cm³. Temperatura topnienia waha się od 62°C do 65°C, przy czym zanieczyszczenia mogą wpłynąć na zmianę tego zakresu i tak domieszka kitu pszczelego może obniżyć temperaturę topnienia do 60 °C. Zawartość wody w wosku mieści się w granicach 0,1-2,5%^[7].

Właściwości mechaniczne wosku pszczelego są różne w zależności od gatunku wosku. Wosk pochodzący od pszczół gatunku *Apis dorsata* L. jest sztywniejszy i ma większą granicę plastyczności niż wosk pochodzący od pszczół gatunku *Apis mellifera* L. i *Apis cerana* L, które mają pośrednią wytrzymałość i sztywność. Natomiast wosk pszczół gatunku *Apis andrenifor- mis* L. jest najmniej mocny, sztywny i sprężysty. Wpływ na te właściwości wosku pszczelego ma umiejscowienie gniazd poszczególnych gatunków. Pszczoły *A. mellifera* i *A. cerana* gniazdują w dziuplach, które chronią gniazdo przed oddziaływaniem środowiska, podczas gdy *A. dorsata* buduje ciężkie gniazda

przymocowane do gałęzi wysokich drzew, gdzie wystawione są one na działanie dużych sił mechanicznych, zaś pszczoły *A. andreniformis* budują gniazda o małych masach^[8].

Woski z punktu widzenia chemicznego są to estry wyższych kwasów tłuszczowych z długolącuchowymi alkoholami mono- hydroksylowymi, które należą do lipidów prostych. Woski naturalne są substancjami rozpowszechnionymi w przyrodzie, najczęściej są związkami niejednorodnymi pod względem chemicznym. Stanowią one z reguły wieloskładnikową mieszaninę estrów (monoestrów, diestrów, poliestrów) różnych kwasów i alkoholi, jak również zawierają wolne kwasy tłuszczowe, alkohole oraz węglowodory. Wosk pszczeli to jeden z produktów pszczelich, zawierający około 300 różnych substancji^[9]. Składa się on głównie z estrów kwasów palmitynowego i cerotynowego oraz alkoholi woskowych (mirycylowego i cerylowego). Udział estrów w wosku wynosi ponad 60%, z czego monoestry stanowią około 35% (głównie *myricyl palmitate* oraz *myricyl stearate*, w przybliżeniu diestry 14%, triestry 3%, hydroksymonoestry 4%, hydroksypoliestry 8%^[10]. Ugniatanie żuwaczkami wypoconych łuseczek wosku przez pszczoły oraz dodawanie wydzieliny gruczołów wargi dolnej redukuje frakcje diacylogliceroli, a zwiększa frakcję mono-acylogliceroli, co związane jest z wprowadzeniem lipazy^[11].

Wosk pszczeli zawiera również niewielkie ilości innych takich związków, jak:

- węglowodory około 14% - wśród węglowodorów występują alkany (C₂₃-C₃₁), które stanowią główne ich źródła w wosku pszczelim. Najliczniejszymi są heptakozan (C₂₇), nonakozan (C₂₉), hentriakontan (C₃₁), pentakozan (C₂₅) oraz trikozan (C₂₃). Najczęstszymi alkenami wosku pszczelego są alkeny łańcuchowe nieparzyste (C₂₇-C₃₉) z podwójnym wiązaniem;
- wolne kwasy tłuszczowe około 13% - (np. kwas palmitynowy, kwas cerotynowy, kwas melisynowy). Wolne kwasy tłuszczowe, znajdujące się w wosku pszczelim, to przede wszystkim nierozgałęzione nasycone (około 85%) cząsteczki o parzystej liczbie atomów od C₂₀ do C₃₆. Kwas tetrakozanowy (C₂₄) występuje w największej ilości wśród wolnych kwasów tłuszczowych wosku pszczelego *A. mellifera* (6%)^[12]. Kwasy tłuszczowe występujące w wosku pszczelim służą między innymi do przekazywania sygnałów socjalnych w rodzinie pszczelej^[13]. W poszczególnych koloniach stężenia kwasów tłuszczowych mogą być różne, szczególnie dotyczy to nienasyconych kwasów tłuszczowych. Z wyjątkiem kwasu stearynowego, każdy z ważniejszych kwasów tłuszczowych służy do

sygnalizowania rozpoznawania współtowarzyszy. Czynnikiem rozpoznawania zawiera dwa nasycone kwasy (palmitynowy, lignocerynowy) oraz 4 nienasycone - oleopalmitynowy, oleinowy, linolowy, linolenowy^[14];

- wolne alkohole - 1% (alkohol cerylowy, alkohol mirycylowy). Wolne alkohole tłuszczowe C₃₃ (0,3-1,8%) i C₃₅ (0,3%) zidentyfikowano w wosku *A. mellifera*^[15];
- flawonoidy i karotenoidy, którym między innymi zawdzięcza swoją barwę. Badacze analizowali zawartość flawonoidów w wosku pszczelim, ich naturalne pochodzenie oraz związek pomiędzy flawonoidami zawartymi w miodzie^[16].
- proteiny, dodawane przez pszczoły do wosku.

Badanie właściwości fizykochemicznych służy także do wykrywania zafałszowań wosku pszczelego, tańszymi surowcami, takimi jak: parafina, łój, stearyna, kwas stearynowy.

Podstawowe zastosowanie wosku pszczelego to produkcja węzy pszczelej. Ponadto jednym z największych odbiorców wosku pszczelego jest przemysł kosmetyczny 25-30% i farmaceutyczny 25-30%, gdzie zastosowanie znajduje zarówno wosk żółty (*Cera flava*), jak również wosk biały (*Cera alba*). Już w czasach starożytnych wosk pszczeli był podstawowym i pożądanym składnikiem receptur kremów i maści. Były to z reguły mieszaniny wosku pszczelego z olejami w różnych proporcjach, które ustalano w zależności od pożądanej konsystencji. Często jego śladowe ilości są odkrywane na stanowiskach archeologicznych^[17]. Wosk biały to nieodzowny surowiec do produkcji emulsji o typie masy perłowej, używanej do kremów przygotowywanych na zimno. Wosk pszczeli ma zerowy potencjał podrażnienia i stopień komedogenności od 0 do 2, co czyni go idealnym materiałem do stosowania w kosmetykach. Użyty we właściwy sposób w preparatach kosmetycznych nie powoduje problemów z zatykaniem porów^[18].

Wosk pszczeli ma niepowtarzalne właściwości kwalifikujące go do zastosowania w kosmetyce jako pierwszorzędowy surowiec bazowy. Ma właściwości lecznicze, zmiękczające, wygładzające i regenerujące skórę. Wykazuje również działanie antyseptyczne, antybiotyczne, emoliencyjne, emulgujące, ochronne oraz poprawiające lepkość preparatów kosmetycznych. Ponadto jest ważnym składnikiem w pomadkach, błyszczkach i korektorach, gdyż zapewnia w nich stabilizację połysku, konsystencji i koloru.

b) Wosk kokosowy

Olej kokosowy od dawna wykorzystywany jest do produkcji żywności, oleju do lamp, lekarstw, mydła, kosmetyków, margaryny i oleju przemysłowego. Co więcej, w ostatnich latach nasycony kwas tłuszczowy, który jest głównym składnikiem oleju kokosowego, przyciągnął uwagę, a jego rozwój w kierunku zdrowej żywności, niskoemisyjnych paliw do samochodów oraz olejów i tłuszczów przemysłowych postępuje szybko. Zainteresowanie istnieniem wcześniej zaniechanego osadu o wysokiej temperaturze topnienia rośnie wraz z rozwojem zaawansowanych zastosowań oleju kokosowego. Ogólnie rzecz biorąc, osady, takie jak gliceryd^[19] o masie cząsteczkowej około 600, który składa się głównie z kwasu palmitynowego i steroli, są znane jako „wosk olejny”.

Ponadto istnieje jeszcze jeden o nazwie „wosk kokosowy”, który jest rozpuszczalny w benzynie i octanie etylu i ma t.t. 75-85°C. Wosk kokosowy jest wytwarzany podobnie jak wosk sojowy przez uwodornienie oleju kokosowego w celu podniesienia jego temperatury topnienia powyżej temperatury zwykłego oleju kokosowego, dzięki czemu pozostaje stały w wyższych temperaturach. Mimo to czysta wersja wosku kokosowego (bez innych dodatków) jest niewiarygodnie miękka w porównaniu z woskiem sojowym i ma bardzo niską temperaturę topnienia. Jednak nawet w przypadku rafinowanego oleju kokosowego, z którego usunięto te woski, gdy jest on przechowywany w zbiorniku na składowisku przez długi czas po imporcie, materiał o wysokiej temperaturze topnienia (około 100 °C) osadza się. Wosk osadzony z oleju roślinnego wzbudził zainteresowanie przemysłu przetwórczego z różnych powodów. Na przykład zawartość wosku jest parametrem jakościowym olejów wysokiej jakości. Rozporządzenie Europejskiej Wspólnoty Gospodarczej (WE) nr 183/93^[20] nakazuje oznaczanie wosku w oliwie z oliwek. Izolację, kwalifikację i oznaczanie wosku w oleju roślinnym przeprowadza się za pomocą HPLC^[21], GC4^[22], kolumny kapilarnej GC^[23], ekstrakcji do fazy stałej (SPE)^[24], TLC^[25] itp. Ponadto HPLC-GC i SPE-GC, które są kombinacjami tych metod. Metody te mają tę zaletę, że wstępna obróbka próbki (na przykład hydroliza) jest niepotrzebna, a oddzielenie i wykrycie próbki można łatwo przeprowadzić. Metody te nie mają jednak przydatności w identyfikacji materiału (masy cząsteczkowej), chociaż doskonale nadają się do rozdzielania i oznaczania mieszaniny, ponieważ analizy te przeprowadza się łącząc czas retencji chromatografii, który został

określony dla określony związek wcześniej inną metodą i detektor, taki jak detektor UV, detektor adsorpcji IR, FID, TCD itp.

Woski kokosowego zwykle stosowane są jako środki zagęszczające, zmiękczone, lubrykanty oraz do zwiększania lepkości i konsystencji w produktach do pielęgnacji skóry i kosmetykach^[26]. Estry woskowe mają właściwości hydrofobowe i składają się z estryfikowanych długołańcuchowych kwasów tłuszczowych i długołańcuchowych alkoholi o parzystej liczbie atomów węgla od 12 do 32^[27]. Estry woskowe na bazie oleju kokosowego mogą stanowić produkt o wartości dodanej poprzez zastosowanie jako potencjalny naturalny dodatek w produktach przemysłu kosmetycznego i smarowego.

c) Wosk sojowy

Soja jest rośliną uprawną o największej zawartości białka wśród innych roślin uprawnych, a także daje najwyższą zawartość oleju roślinnego, który jest używany do gotowania i produkcji wosku.

W 1991 roku Michael Richards opracował alternatywny wosk do produkcji świec, ponieważ wosk pszczeli był zbyt drogi i nie podobał mu się wpływ parafiny na środowisko. Zmieszał razem uwodornione oleje roślinne, aby stworzyć najwcześniejszą wersję wosku roślinnego, tworząc w ten sposób współczesną erę wosku sojowego. Chociaż nie jest to czysty wosk sojowy, jego wynalazek jest nadal dostępny na rynku. Cargill Nature Wax C-1 jest dostępny u wielu różnych dostawców jako mieszanka wosków sojowych (80%) i palmowych (20%).

Wosk sojowy pochodzi z procesu uwodornienia oleju sojowego poprzez przekształcenie pełnych lub częściowych nienasyconych kwasów tłuszczowych w postać nasyconą. Wosk sojowy ulega biodegradacji lepiej niż parafina i jest tańsza opcja w porównaniu z woskiem pszczelim^[28].

Obecnie stosowanie wosku sojowego nie jest zbyt popularne. W porównaniu do tradycyjnych mieszanek wosków, wosk sojowy łatwo rozpuszcza się w wodzie i dlatego mogą nie nadawać się do technik wielokrotnego zanurzania w barwniku. Ponadto wosk sojowy jest również twardy i kruchy lub tłusty^[29]. Aby poprawić te niedociągnięcia, Bowen^[30] dodał wosk pszczeli w celu zwiększenia ilości wody odporność i zdolność

adhezyjna wosku sojowego. Wcześniej do wosku dodawano również żywicę damarową w celu nadania lepkości lub właściwości adhezyjnych^[31].

Wosk sojowy jest potencjalnym substytutem parafiny, który jest biodegradowalny, odnawialny i przyjazny dla środowiska. Jednak jego właściwości palne nie są dobrze znane. Lau i in.^[32] podali, że 27 ng/m³ akroleiny powstało w wyniku spalania 540g stearyny (wosk na bazie glicerolu) przez 3 godziny w pomieszczeniu o pojemności 40m³. Wosk sojowy jest również materiałem na bazie glicerolu. Uważa się, że akroleina jest toksyczna dla ludzi i zwierząt^[33], a na poziomie 0,13mg/m³ może podrażniać oczy po ekspozycji przez 5 minut. Przy stężeniu 0,7mg/m³ może wpływać na drogi oddechowe.

Inne zastosowania obejmują opracowywanie opakowań do żywności wykonanych z wosku sojowego ze względu na jego hydrofobowość, która może wydłużyć okres przydatności do spożycia produktów łatwo psujących się i jest mniej toksyczna ze względu na pochodne roślinne zawarte w wosku.

Wosk sojowy ma bardzo wiele zalet, jest m.in. nietoksyczny, wegański, biodegradowalny, bezpieczny dla dzieci, kobiet w ciąży i zwierząt. Poza tym wosk sojowy spala się wolniej niż inne woski, przez co świece służą o wiele dłużej. Przez niższą temperaturę topnienia, gorący wosk nadaje się do masażu i pielęgnacji ciała. Bogactwo nienasyconych kwasów tłuszczowych skutecznie odżywia i chroni skórę. Do tego spalany wosk sojowy nie kopci się, ani nie uwalnia tyle dwutlenku węgla, przez co jest bezpieczniejszy i łagodniejszy dla naszego organizmu. Nawet w przypadku zabrudzenia ubrania czy powierzchni w domu, wosk sojowy można z łatwością usunąć ciepłą wodą z mydłem. Nie pozostawia śladów ani tłustych plam.

d) Wosk z otrębów ryżowych

Wosk z otrębów ryżowych (RBX) to naturalny ester wosku wytwarzany z otrębów ryżowych. Ryżu odmiany *Oriza sativa* jest także podstawowym pożywieniem dla ponad połowy światowej populacji, a jego obecna produkcja wynosi 600 milionów ton/rok. Podczas mielenia surowy ryż jest łuskany do brązowego ryżu, który jest polerowany w celu uzyskania białego ryżu i otrębów ryżowych. Otręby ryżowe są ekstrahowane heksanem w celu wytworzenia oleju z otrębów ryżowych zawierającego od 2 do 3% RBX. Wosk jest oddzielany od oleju przez zimowanie, a następnie rafinowany i bielony

w celu wytworzenia bezwonnego, jasnego RBX odpowiedniego do różnych zastosowań spożywczych i przemysłowych. Otręby ryżowe to około 8% ryżu i zawiera około 20% oleju. Potencjalna wielkość produkcji RBX wynosi więc około 200 tysięcy ton rocznie, ale obecnie wytwarzana jest tylko niewielka jej część ze względu na różne czynniki logistyczne i techniczne^[34]. Wosk z otrębów ryżowych był badany przez ponad 70 lat, a wczesne badania do lat pięćdziesiątych XX wieku koncentrowały się na oddzieleniu wosku z otrębów ryżowych do zastosowań przemysłowych. Analizy składu wosku z otrębów ryżowych są prowadzone od 1980 r. Skład wosku i zawartość wosku w oleju z otrębów ryżowych różnią się w zależności od badania, ponieważ naukowcy stosowali różne metody ekstrakcji oleju i przygotowania wosku. Niektórzy autorzy nawet nie dokonali rozróżnienia między woskiem, a estrami wosku, a żadne badanie nie porównywało składu estrów wosku z wosku z otrębów ryżowych z olejem z otrębów ryżowych. Różnica między krystalizującymi i niekrystalizującymi estrami woskowymi w oleju z otrębów ryżowych również nie została jeszcze zbadana.

RBX to naturalny twardy wosk o wysokiej temperaturze topnienia. Zawiera długo nasycone kwasy tłuszczowe estryfikowane do alkoholi tłuszczowych. Kwasy tłuszczowe RBX to parzyste kwasy tłuszczowe o długości łańcucha węglowego od C16 do C32, a alkohole tłuszczowe w zakresie od C24 do C38. W oparciu o dominujący kwas tłuszczowy i alkohol tłuszczowy zawarte w RBX, strukturą typowego estru woskowego może być kwas lignocerynowy (24:0) zestryfikowany do trikontanolu (30:0). Długie łańcuchy węglowodorowe kwasów tłuszczowych i alkohole tłuszczowe zapewniają silny charakter hydrofobowy, podczas gdy grupa funkcyjna estru w środku zapewnia charakter hydrofilowy. Takie struktury molekularne z bardzo długimi łańcuchami węglowodorowymi zawierającymi estrową grupę funkcyjną rozwijają silne interakcje międzycząsteczkowe, które mogą łatwo się upakować (krystalizować), dając unikalną morfologię kryształów i właściwości fizyczne. Proszkowy dyfraktogram rentgenowski RBX jest bardzo nietypowy z wyjątkowo słabymi długimi odstępami i bardzo intensywnymi krótkimi odstępami.

Kontrast w intensywności długich i krótkich odstępów sugeruje anizotropię szybkości wzrostu kryształów między kierunkami pionowymi do płaszczyzny płytkowej łańcucha węglowego oraz w płaszczyznach płytkowych. Można to interpretować jako interakcje międzycząsteczkowe w płaszczyznach płytkowych, które są znacznie większe z powodu interakcji van der Waalsa z długimi łańcuchami węglowodorowymi i funkcją

polarnego estru, co prowadzi do szybszego tempa wzrostu kryształów w tych dwóch płaszczyznach niż interakcje przez końcową grupę metylową, która są słabe, co prowadzi do bardzo powolnego wzrostu kryształów przez końcową płaszczyznę metylową. Ta wyjątkowa i ekstremalna anizotropia wzrostu kryształów RBX może prowadzić do kryształów o morfologii w kształcie igieł lub płytek. Taka morfologia kryształów jest niezbędna do uwięzienia dużych objętości ciekłych olejów w matrycy krystalicznej.

Wosk w surowym oleju z otrębów ryżowych jest usuwany na etapie odparafinowania w procesie rafinacji. Rafinacja oleju z otrębów ryżowych obejmuje zwykle odparafinowanie, odgumowanie, odkwaszanie, bielenie, dezodoryzację i zimowanie^[35]. Potencjalne zastosowania RBX w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, spożywczym, polimerowym i skórzanym są równie opłacalne, jak w przypadku innych wosków roślinnych, takich jak wosk Carnauba (CRX) i wosk Candelilla (CLX)^[36].

Wosk z otrębów ryżowych jest używany w różnych zastosowaniach, ponieważ przyczynia się do tekstury, twardości i wytrzymałości produktów. Wosk z otrębów ryżowych ma właściwości żelujące i jest stosowany jako środek wiążący i zagęszczający. Stosowany jest w preparatach kosmetycznych ze względu na swoje właściwości zmiękczające. Oczekuje się, że wzrost zużycia produktów kosmetycznych w wyniku zmian w stylu życia zwiększy popyt na wosk z otrębów ryżowych w najbliższej przyszłości. Wosk z otrębów ryżowych ma różne zastosowania w produktach kosmetycznych. Otręby ryżowe są wykorzystywane jako odnawialna alternatywa dla różnych produktów ropopochodnych. Wosk otrzymywany z otrębów ryżowych znajduje zastosowanie w cukiernictwie, konserwowaniu owoców i warzyw^[37]. RBX może być stosowany również w powłokach powierzchniowych, smarach i klejach topliwych.

e) Inne

- Wosk Carnauba

Wosk Carnauba zwany „Królową wosku”, a lokalne nazwy w miejscach jego występowania to między innymi „carandauba”, „carnauba”, „carnaubeira”, „carnaba”, „carnaúva” i „caranaiba”. Podstawowym ekonomicznym zastosowaniem carnauby jest produkcja wosku, a jej owoce są wykorzystywane jako pasza dla zwierząt w rozległych systemach na całym obszarze występowania rośliny. Co więcej, jego wydobycie jest

znaczącą działalnością gospodarczą w północno-wschodniej Brazylii. Woski są hydrofobowymi ciałami stałymi i stanowią część powłoki ochronnej wielu żywych organizmów, w tym liści roślin, skóry zwierząt i ptaków pióra. Na ogół są to mieszaniny estrów utworzone przez kwasy karboksylowe i długołańcuchowe alkohole. Wosk Carnauba jest woskiem naturalnym i jest brazylijskim wysiękiem roślinnym *Copernicia cerifera*, składającym się głównie z estrów kwasów karboksylowych C24 i C28 oraz liniowych pierwszorzędowych alkoholi C32 i C34. Wosk Carnauba składa się głównie z estrów kwasów tłuszczowych (80-85%), alkoholi tłuszczowych (10-16%), kwasów (3-6%) i węglowodorów (1-3%). Składa się z około 20% estryfikowanych dioli tłuszczowych, 10% kwasu cynamonowego, metoksylovanego lub hydroksylovanego i 6% hydroksylovanych kwasów tłuszczowych, które składają się chemicznie z wosku Carnauba. Niektóre ze składników nieorganicznych obecnych w wosku to glin, wapń, żelazo, mangan, miedź, magnez, sód i cynk. Ma drobną krystaliczną strukturę i słabo aromatyczny zapach charakterystyczny dla zapachu siana³⁸.

Wosk Carnauba posiada najwyższą temperaturę topnienia (84°C) ze wszystkich dostępnych na rynku wosków naturalnych, ma ograniczone działanie rozpuszczalności (nierozpuszczalny w wodzie, ale rozpuszczalny w alkoholach i olejach) i składa się głównie z estrów alifatycznych i diestrów kwasu cynamonowego. Ma na ogół obojętne i stabilne składniki. Wosk Carnauba był szeroko stosowany w przechowywaniu i konserwacji żywności ze względu na swoje właściwości. Ponadto jest tradycyjnie stosowany w leczeniu, zwłaszcza reumatyzmu i kiły. Obecnie zezwalają na to ANVISA, FDA (Food and Drugs Administration), FAO (Organizacja ds. Wyżywienia i Rolnictwa) oraz Unia Europejska^[39].

Wosk Carnauba jest sklasyfikowany jako ogólnie uznawany za bezpieczny w Stanach Zjednoczonych i jest stosowany w szeregu produktów spożywczych w ilościach niezbędnych do zachowania zgodności z dobrą praktyką produkcyjną (GMP).

Wosk Carnauba jest stosowany także w kosmetykach, farmaceutykach, świecach, pastach. Wosk bierze udział w przetwarzaniu polimerów, używany jest do produkcji tuszy oraz powłok papierowych.

- Wosk Candelilla

Roślina Candelilla (*Euphorbia Antisyphillitica* i *Pedilanthus Pavonis*) rośnie w północno-wschodnim Meksyku. Wosk Candelilla w swoim składzie chemicznym zawiera 42% węglowodorów (90% parafin i 2% alkenów), 39% wosku, żywicy i estrów sitosteroilowych, 6% laktonów, 8% wolnego wosku i kwasów żywicznych oraz 5% wolnych alkoholi woskowych i żywicznych. Jak we wszystkich woskach naturalnych, w wosku Candelilla, kwasy woskowe lub alkohole o parzystych łańcuchach węglowych mają typowy i charakterystyczny łańcuch rozkładu długości^[40].

Wosk Candelilla chemicznie jest estrami kwasów tłuszczowych i długołańcuchowych kwasów tłuszczowych. Charakteryzuje się dużą zawartością węglowodorów (ok. 50%) oraz stosunkowo małą zawartością lotnych estrów. Jego zawartość żywicy może sięgać 40% jego wagi, co nadaje mu lepką konsystencję. Jest nierozpuszczalny w wodzie, ale rozpuszczalny w acetonie, chloroformie, benzenie i innych rozpuszczalnikach organicznych^[41].

Produkcja wosku Candelilla jest ograniczona do obszarów, gdzie surowe warunki klimatyczne i topograficzne łączą się, dając najwyższe plony wysokowydajnej odmiany. Rośliny rosnące w najgorętszych i najbardziej suchych obszarach wytwarzają łuskę, która po przetworzeniu daje twardy, kruchy wosk. Materiał roślinny gotuje się z 0,2% kwasem siarkowym w otwartych naczyniach. Kolor wosku Candelilla waha się od jasnobrązowego do żółtego w zależności od stopnia rafinacji. Wosk Candelilla jest woskiem nieutwardzonym (nieuwodorniony) i zawiera więcej wolnych kwasów tłuszczowych. Skład i właściwości fizykochemiczne wosku Candelilla i dlatego czynią go jednym z najbardziej wszechstronnych produktów dla przemysłu^[42].

Candelilla jest stosowana w kosmetykach, środkach do polerowania, farmaceutykach, odlewach precyzyjnych, smarach, klejach, powłokach papierniczych i klejowych, izolatorach elektrycznych i kompozycjach do wyrobu świec.

Wosk Candelilla jako surowica materiałowa stosowana jest do utwardzania innych wosków, wytwarzania past syntetycznych, politur, stosowana jest do transportu i przechowywania produktów spożywczych oraz w różnych gałęziach i branżach przemysłu, takich jak: kosmetyczna, elektryczna, mechaniczna, produkcja tworzyw sztucznych^[43].

- Wosk palmowy

Olej palmowy, używany do produkcji wosku palmowego jest równocześnie jednym z najczęściej spożywanych olejów jadalnych na świecie. Palma olejowa produkuje owoc składający się z twardego jądra wewnątrz skorupy, otoczony mięsistym mezokarpem. Olej z nasion palmy ma żółte zabarwienie i składa się przede wszystkim z nasyconych kwasów tłuszczowych (ok. 80%), w tym głównie kwasu laurynowego, przypominając pod tym względem olej kokosowy^[44].

Olej z ziaren palmowych bardzo przypomina olej kokosowy pod względem jego składu i właściwości kwasów tłuszczowych, dlatego też jest opłacalnym substytutem oleju kokosowego w produkcji wysokiej jakości mydła. Olej z ziaren palmowych pozyskiwany jest z pestek owocu palmy olejowej. Olej palmowy jest szeroko rozpowszechniony stosowany jako olej jadalny ze względu na dobrą odporność na utlenianie i powstawanie produktów rozpadu w temperaturach smażenia i dłuższej trwałości gotowych produktów.

Dzięki swoim właściwościom przyjaznym dla środowiska, wosk z oleju palmowego zapewnia zbywalność jako produkt zrównoważony. Olej palmowy jest półstały w temperaturze pokojowej. Owoce palmy są zbierane i wysyłane do olejarni palmowych poddawane sterylizacji, rozbieraniu pęczków, ekstrakcji oleju, klarowaniu i oczyszczaniu oleju.

Taki surowy olej palmowy staje się wtedy surowym materiałem pierwotnym dla rafinerii oleju palmowego, gdzie jest dalej przetwarzany przez neutralizację i bielienie. Rafinowany, bielony i dezodoryzowany (RBD) olej palmowy jest następnie poddawany frakcjonowaniu, w wyniku którego powstaje oleina palmowa RBD i RDB, produkowane są stearyny palmowe, a te z kolei mogą dalej frakcjonować, w celu uzyskania wyspecjalizowanych produktów takich jak olej jadalny, tłuszcze jadalne, margaryny (domowe i handlowe), masło kakaowe oraz inne tłuszczowe zamienniki.

Wosk palmowy jest tańszy niż oleina palmowa, a właściwości fizyczne stearyny palmowej znacznie różnią się od właściwości oleju palmowego i jest dostępna ona w szerszym zakresie temperatur topnienia.

Stearyna z ziaren palmowych to stała frakcja oleju z ziaren palmowych otrzymywana z frakcjonowania. Olej z ziaren palmowych, oleina z ziaren palmowych i stearyna z ziaren

palmowych znajdują zastosowanie w produkcji margaryn, wyrobów cukierniczych, zabielaaczy do kawy, tłuszczu do polew cukierniczych.

Wosk palmowy jest wykorzystywany do produkcji produktów niejadalnych, takich jak emulgatory, stabilizatory w produkcji PCW i papieru, asortyment mydeł, detergentów i kosmetyków, farmaceutyki, guma, rozpuszczalniki, wosk do wyrobu skóry i świec. Wosk palmowy jest bardzo odpowiedni do zastosowań przy produkcji świec, ponieważ jest odporny, ma wysoki skurcz (ułatwiający rozformowanie), trwale i łatwo się barwi i dobrze utrzymuje zapach^[45].

Czysty wosk palmowy pali się w niższej temperaturze i wolniej niż woski parafinowe. Świece z wosku palmowego mają około 45% dłuższy czas palenia w porównaniu do zwykłego rozmiaru świec parafinowych. Świece z wosku palmowego również nie odkształcają się po długich godzinach palenia; w porównaniu ze świecą parafinową, która wykazuje oznaki deformacji na górze.

Woskiem palmowym można łatwo manipulować, aby uzyskać nieskończoną liczbę wzorów powierzchni, od skomplikowanych wzorów krystalicznych po gładkie jednolite kolory.

Woski parafinowe zawierają składniki makro- i mikrokrystaliczne. Struktura krystaliczna wosku palmowego tym różni się od wosku parafinowego, że tworzy czystą strukturę mikrokrystaliczną tak delikatnie, że światło nie przenika czystego wosku palmowego. Im więcej wosku palmowego zawiera świeca, tym potrzeba więcej barwnika, aby uzyskać moc i nasycenie koloru. Wosk palmowy wpływa na stabilność koloru barwnika (wolne kwasy tłuszczowe zmieniają kolor pod wpływem światła słonecznego).

2.2. Wykorzystanie wosków w zabezpieczeniu powierzchni (szczególnie drewnianych)

Drewno jest ważnym materiałem ze względu na doskonałą wytrzymałość mechaniczną, właściwości termoizolacyjne i kontrolujące wilgotność oraz wyjątkowe piękno wizualne, drewno jest szeroko stosowane do budowy elementów konstrukcyjnych, mebli, drzwi, okien i dekoracji wnętrz^[46]. Gdy drewno jest wystawione na działanie środowiska zewnętrznego, jego powierzchnia będzie podlegać naturalnemu procesowi starzenia, co spowoduje nieodwracalne zmiany w jego strukturze fizycznej i

chemicznej. Istnieje wiele złożonych procesów starzenia powierzchni drewna. Głównymi czynnikami starzenia są promieniowanie ultrafioletowe, wilgoć, temperatura i ekspozycja na tlen, które mogą prowadzić do określonych procesów degradacji: fotochemicznych, fotofizycznych i utleniania^[47]. Fotodegradacja objawia się początkową zmianą barwy powierzchni, a następnie utratą połysku, szorstkowaniem i pękaniem^[48]. Z drugiej strony spękania otwierają korzystną drogę dla naturalnego starzenia się wpływu czynników środowiskowych na drewno od powierzchni do głębokiej warstwy i pogarszają jego ogólne właściwości powodując deformacje, mięknięcie, zanikanie. Starzenie skraca żywotność drewna i zwiększa koszty konserwacji. Dlatego bardzo ważne jest zabezpieczenie powierzchni drewna oraz powłoka dekoracyjna poprawiająca jego wygląd, zapobiegająca fotodegradacji, chroniąca przed wilgocią i przedłużająca jego żywotność.

W ostatnich latach ochrona środowiska wzbudziła zainteresowanie rozwojem wosków do powłok ochronnych do drewna. Zawartość zanieczyszczeń w wosku jest najmniejsza, a podłoże pochodzi z surowców odnawialnych. W ciągu ostatnich kilku lat wosk był szeroko stosowany jako dodatek do hydroizolacji i środków do konserwacji drewna^[49]. Impregnacja drewna emulsjami woskowymi zmniejsza nasiąkliwość, zwiększa jego stabilność wymiarową oraz zmniejszy ryzyko pojawienia się grzybów i szkodników owadzich^[50]. Ponadto powłoki woskowe na powierzchni mogą pełnić rolę półprzepuszczalnej folii, zapobiegającej wchłanianiu wody, opóźniać dyfuzję pary wodnej oraz utrzymywać zdolność drewna do buforowania wilgoci^[51]. W naturze wykazano, że naturalny wosk odgrywa rolę w fotoochronie. Cienka warstwa wosku na liściach wielu roślin może zapobiegać utracie wody i filtrować promieniowanie ultrafioletowe^[52]. Stwierdzono, że Nonacosan-10-ol w wosku z igieł drzew iglastych jest fotostabilizatorem^[53].

Technologia zdobienia drewna metodą woskowania naturalnym woskiem pszczelim ma długą historię w Chinach. Tradycyjne woskowanie na gorąco to prosta i przyjazna dla środowiska metoda impregnacji powierzchni mebli z twardego drewna. Celem procesu woskowania na gorąco jest umożliwienie wnikania wosku pszczelego w pory drewna i utworzenie cienkiej powłoki woskowej na powierzchni poprzez wypalanie w wysokiej temperaturze. Powłoka woskowa zamyka pory drewna, zapobiega wymianie wody między drewnem a otaczającym powietrzem, zmniejsza zmiany wymiarowe oraz

zapobiega erozji drewna przez organizmy i mikroorganizmy^[54]. Ponadto wysokie temperatury powodują termiczną degradację składników hydrofilowych (hemicelulozy) drewna, zmniejszając tym samym jego higroskopijność oraz poprawiając stabilność wymiarową i odporność biologiczną^[55]. Jednak naturalne zasoby wosku pszczelego są skąpe, a jego cena jest wysoka w porównaniu z innymi stałymi produktami tłuszczowymi^[56]. Ponadto podczas długotrwałego użytkowania drewna woskowanego na gorąco dochodzi do pewnych niedociągnięć, takich jak przebarwienia i osłabienie efektów hydrofobowych, dlatego często konieczne jest wielokrotne nakładanie powłoki woskowej.

Naturalne woski kopalne (wosk pochodzący z ropy naftowej lub minerałów) oraz woski syntetyczne (poliolefiny lub Fischer-Tropsch itp.) są szeroko stosowane w dziedzinie ochrony drewna ze względu na ich bogate naturalne źródła. Są nietoksyczne i tanie oraz stosowane jako ważne środki hydroizolacyjne do konserwacji drewna^[57]. Dlatego przy stosowaniu woskowania na gorąco do zabezpieczania powierzchni drewna, wosk syntetyczny może być doskonałym zamiennikiem naturalnego wosku pszczelego. Jednak ani wosk naftowy, ani wosk syntetyczny nie reagują chemicznie z drewnem^[58], co powoduje słabe wiązanie z matrycą drewna. Główną przyczyną osłabienia efektów hydrofobowych jest wypieranie osadu matrycy woskowej w drewnie, spowodowane oddziaływaniem drewna z wodą^[59].

W przykładowym badaniu użyto bezwodnika maleinowego i metakrylanu metylu do szczepienia wosku polietylenowego i zastąpienia naturalnego wosku pszczelego w woskowaniu na gorąco. Po woskowaniu na gorąco powyższe wady można było przezwyciężyć, gdy reakcje chemiczne między modyfikowanym woskiem polietylenowym, a drewnem tworzyły silną reakcję wiązania chemicznego, a grupy hydrofilowe drewna są redukowane w procesie reakcji, zmniejszając w ten sposób higroskopijność drewna^[60]. Następnie połączono modyfikowany wosk polietylenowy z utlenioną parafiną, aby jeszcze bardziej zwiększyć siłę wiązania między woskiem, a drewnem i poprawić hydrofobowość drewna. Istnieją doniesienia, że impregnacja emulsją woskową zmniejsza wchłanianie wody przez drewno podczas starzenia, opóźniając w ten sposób fotodegradację^[61].

Jednak w badanej literaturze prawie brak jest informacji na temat wpływu woskowania na gorąco naturalnym woskiem pszczelim i woskiem syntetycznym na starzenie się powierzchni drewna, a dane badawcze dotyczące starzenia/stabilności

koloru powierzchni drewnianych pokrytych różnymi woskami są raczej ograniczone^[62], a w większości odnosząc się do testów przyspieszonego starzenia w warunkach zewnętrznych^[63] lub symulowanego przyspieszonego starzenia termicznego^[64], a rzadko do fotodegradacji w pomieszczeniach^[65].

Naukowcy natomiast badali inżynierski proces modyfikacji wosku i tradycyjnego woskowania oraz czynniki wpływające na jakość woskowania drewna^[66]. Krause i in. badali proces otrzymywania wosku z węgla brunatnego i poprawiali właściwości antybakteryjne i antykorozyjne wosku na powierzchniach drewnianych^[67]. W syntezie nowego przyjaznego dla środowiska wosku do drewna *Li i in.* bezpośrednio zmieszali olej lniany, olej tungowy i inne naturalne ekstrakty w temperaturze 130°C i określili optymalny stosunek wosku, badając twardość, wygląd i kolor produktów drewnianych^[68]. Badanie Scholza wykazało, że wosk amidowy nadaje drewnu doskonałą odporność na termity^[69]. Bonaduce wykorzystał spektrometrię mas i chromatografię gazową do opisanie właściwości wosku pszczelego w dziełach sztuki^[70]. Evans badał skuteczność dodatków w postaci wosku i emulsji olejowych, mających na celu poprawę właściwości drewna impregnowanego środkami konserwującymi^[71]. Levi badał rozmieszczenie i skuteczność w *Pinus sp.* hydrofobowego dodatku do wodorocieńczalnych środków do konserwacji drewna^[72].

2.3. Siloksany

Chemia silikonów to dziedzina o stosunkowo krótkiej historii. Choć pionierskie prace zostały podjęte przez Kippinga na przełomie XIX i XX wieku, chemia silikonów zyskała na znaczeniu dopiero w latach czterdziestych XX wieku wraz z nadejściem procesu bezpośredniego^[73]. Mimo tak krótkiej historii silikony znalazły niezwykle szerokie zastosowanie. W swojej książce *Silikony i ich zastosowania* z 1954 roku McGregor poświęca 20 stron zastosowaniom siloksanów, zaledwie dziesięć lat po tym, jak stały się one powszechnie dostępne^[74]. Znacznie szersze zastosowanie znajduje dekadę później w przełomowym traktacie Nolla^[75]. Tak szerokie zastosowanie wynika przede wszystkim z wyjątkowych właściwości siloksanów, którym nie dorównują ich węglowodorowe odpowiedniki. W przedmowie do obszernej książki Clarsona na temat chemii i zastosowań polimerów siloksanowych Rochow wspomina, że właściwości silikonów „były dużo lepsze niż innych polimerów”^[76]. Choć silikony są nadal

stosunkowo drogie jak na standardy materiałów organicznych, obecnie stanowią globalny przemysł o wartości wielu miliardów dolarów^[77], a innowacyjne podejścia do nich wciąż poszerzają ich zastosowanie.

Siloksany stanowią najważniejszą grupę związków krzemoorganicznych, wśród których wyróżnić można polisiloksany, potocznie nazywane "silikonami". Określenie to zostało zaproponowane przez Kippinga, który potraktował polisiloksany jako wielkocząsteczkowe analogi ketonów^[78]. Jednak wiadomo, że krzem nie wykazuje zdolności do tworzenia stabilnych wiązań podwójnych.

Polisiloksany to polimery, których łańcuch zbudowany jest z mostków krzemetlenowych Si-O-Si, a przy każdym atomie krzemu znajdują się grupy organiczne i/lub atomy wodoru. W zależności od liczby atomów tlenu przyłączonych do atomu krzemu można wyróżnić cztery jednostki strukturalne polisiloksanów: M, D, T i Q.

Ogólnie przyjmuje się, że wiele właściwości siloksanów jest konsekwencją dynamicznego charakteru szkieletu siloksanowego^[79]. Bariera energetyczna rotacji wokół wiązań siloksanowych w PDMS wynosi zasadniczo zero, w porównaniu z 14 kJ/mol dla rotacji wiązań CC w polietylenie. Co więcej, bardzo duży kąt wiązania Si-O-Si (ok. 145°) i niska stała siły zginania związana z tym wiązaniem dają wyjątkowo elastyczny polimer^[80]. Znajduje to odzwierciedlenie w temperaturach zeszklenia metylosiloksanów, które zazwyczaj wynoszą poniżej 120°C. Ekstremalna elastyczność szkieletu siloksanowego przyczynia się nie tylko do płynności silikonów, ale także do ich hydrofobowości i niskiej energii powierzchniowej: polimer przedstawia się, prezentując grupy metylowe na powierzchniach międzyfazowych powietrza.

2.3.1. Ogólne zastosowanie

Siloksany znajdują zastosowanie praktycznie w każdym aspekcie współczesnego życia i prawie w każdej gałęzi przemysłu. Duża odporność na wysoką temperaturę i czynniki chemiczne, mały współczynnik temperaturowy lepkości i właściwości dielektryczne są przyczynami, dla których znalazły zastosowanie w produkcji farb ogniotrwałych, wysokogatunkowych smarów, dielektryków czy syntetycznych żywic. Ze względu na odporność na utlenianie związki te są stosowane do uszczelniania konstrukcji budowlanych. Niezwykła elastyczność szkieletu siloksanowego sprawia, że polisiloksany cechują się największą elastycznością w niskich temperaturach wśród

elastomerów dostępnych handlowo^[81]. Z uwagi na biogodność i trwałość, polisiloksany są powszechnie stosowanymi materiałami biomedycznymi, wykorzystywanymi do produkcji wyrobów medycznych codziennego użytku, elementów urządzeń stosowanych przy zabiegach chirurgicznych lub opatrunków^[82]. Ponieważ omawiane związki są transparentne i biologicznie obojętne, są obecnie szeroko stosowane w większości preparatów kosmetycznych oraz w sztucznych organach, takich jak sztuczna skóra czy implanty^[83]. Dzięki temu, że substancje te są nietoksyczne, wykorzystuje się je jako dodatki do żywności. Pełnią funkcje przeciwpieniające i podnoszą trwałość niektórych wyrobów, takich jak oleje do smażenia, soki, czy dżemy^[84]. Polidimetylosiloksan jest dodawany w śladowych ilościach do wielu produktów typu "fast food". Jest znany pod symbolem E 900. Znalazły one również zastosowanie w chemii analitycznej, są najbardziej znanym typem faz stacjonarnych stosowanych w kolumnach kapilarnych używanych w chromatografii gazowej ze względu na ich trwałość. Na szczególną uwagę zasługują ich bardzo dobre właściwości zarówno w niskich, jak i wysokich temperaturach, dlatego znalazły zastosowanie w pojazdach kosmicznych i samolotach jako ciecze smarujące np. trudnodostępne zamknięcia łożysk^[85].

Oprócz antykorozyjnego zastosowania silikonowych powłok polimerowych na podłoża metalowe, materiały te znalazły również zastosowanie jako powłoki przeciwporostowe. Część z nich zaliczana jest do grupy polimerów, których powierzchnia ze względu na swoją strukturę powierzchniową uniemożliwia adsorpcję i adhezję substancji organicznych i mikroorganizmów^[86].

Chemia powierzchni styku powłoka/podłoże jest bardzo ważna dla uzyskania dostępu do siły wiązania powierzchni ochronnych materiałów funkcjonalnych. Większość powierzchni powłok jest łatwo podatna na uszkodzenia, począwszy od niewielkich zadrapań, a skończywszy na całkowitym rozwarstwieniu w wyniku ścierania i/lub uderzenia przy niewielkiej sile.

2.3.2. Metody syntezy

Podstawowym materiałem wyjściowym jest zwykle dichlorodimetylosilan, chociaż bezpośrednia hydroliza na ogół nie prowadzi do akceptowalnych wydajności liniowego polimeru o dużej masie cząsteczkowej. Częściej stosuje się jego hydrolizę lub pochodnych, takich jak dietytoksydimetylosilan, do wytwarzania cyklicznych

oligomerów silikonowych o małej masie cząsteczkowej, takich jak D3 , D4 i D5^[87]. Cykliczne materiały wyjściowe można następnie wykorzystać do syntezy polimerów silikonowych przez polimeryzację z otwarciem pierścienia dwoma ogólnymi metodami: termodynamiczną polimeryzację z otwarciem pierścienia przy użyciu katalizy kwasowej lub zasadowej lub anionową polimeryzację z otwarciem pierścienia^[88].

Siloksany istnieją w równowadze między formami cyklicznymi (pierścieniowymi) i liniowymi (łańcuchowymi)^[89]. Choć ta równowaga pierścienia/łańcucha jest wystarczająco powolna, aby można ją było zignorować, można ją przyspieszyć do celów syntezy, stosując katalizę kwasową lub zasadową^[90]. Zasadniczo labilność wiązań siloksanowych w obecności kwasu lub zasady prowadzi do ustalenia równowagi pod kontrolą termodynamiczną, w której to warunkach stężenie cyklicznych oligomerów pozostaje stałe. W praktyce oznacza to, że połączenie grup końcowych, cyklicznych oligomerów i inicjatora doprowadzi do powstania równowagi pierścień/łańcuch. Każde rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej faworyzuje małe pierścienie kosztem wyższego polimeru. W konsekwencji przeprowadzanie tych polimeryzacji pod nieobecność rozpuszczalnika maksymalizuje stężenie liniowych polimerów o dużej masie cząsteczkowej.

Możliwe jest uzyskanie nieco większej kontroli nad syntezą polimerów silikonowych poprzez kontrolę kinetyczną. W odpowiednich warunkach polimeryzacja cyklicznych oligomerów siloksanowych z żywym anionowym otwarciem pierścienia może pozwolić na syntezę polimerów o dużej masie cząsteczkowej i niskim PDI^[91]. W obecności anionowego inicjatora (takiego jak trimetylosilanolan lub butylolit^[92]). Proces ten powtarza się, zwiększając łańcuch, aż do zużycia większości lub wszystkich pozostałych cykli lub do zakończenia procesu przez środek zamykający końce. Ten proces działa najlepiej przy użyciu naprężonych związków cyklicznych, z których szeroko dostępny jest tylko heksametylocyklotrisiloksan.

Kinetyczne polimeryzacje silikonów wiążą się z wieloma praktycznymi komplikacjami. Woda i inne zanieczyszczenia muszą być rygorystycznie wykluczone z reakcji, aby zapobiec niezamierzonemu wygaśnięciu żywego silanolanu.

Dodatkowo, ze względu na reaktywny charakter szkieletu silikonowego, anion silanolanowy może „odgryźć” własny łańcuch polimerowy, obcinając łańcuch i prowadząc do produkcji związków cyklicznych. Ten proces przesuwą kontrolę z kinetycznej na termodynamiczną, z odpowiednimi przesunięciami na polimery o niższej

masie cząsteczkowej i wyższym PDI.

Mimo widocznych wad, metody te stanowią główne metody syntezy silikonów. Polimery silikonowe nie przeszły takiej samej ewolucji kontroli syntetycznej, jak w przypadku polimerów węglowodorowych^[93]. Zasadniczo reaktywność wykorzystywana do polimeryzacji silikonów ogranicza ilość dostępnej syntetycznej kontroli. Z tego powodu kontrolowane składowanie bardziej skomplikowanych struktur siloksanowych (polimery rozgałęzione, układy dendrymeryczne itp.) jest praktycznie nieznaną w chemii silikonów. Próby syntezy takich struktur za pomocą katalizy kwasowo-zasadowej doprowadziłyby po prostu do ustalenia równowagi, usuwając większość elementów kontroli syntezy.

Struktury silikonowe zawierające rozgałęzione siloksany, takie jak żywice MQ, są znane, a ich właściwości sprawiają, że są one niezwykle cenione, szczególnie do kontroli międzyfazowej w złożonych preparatach silikonowych^[94]. Żywice te są na ogół syntetyzowane w wyniku stosunkowo niekontrolowanej hydrolizy prekursorów silanów i jako takie są mieszaninami losowych struktur. Zdolność do syntezy bardziej wyraźnych struktur nie tylko zaowocowałaby materiałami o węższym zakresie właściwości, ale także pozwoliłaby lepiej zrozumieć związek między cechami strukturalnymi, a właściwościami fizycznymi.

2.3.3. Rodzaje podstawników w PDMS (Polidimetylosiloksan) stosowane w produktach chemii gospodarczej do zastosowań zabezpieczania powierzchni (szczególnie drewna)

Ważną podklasą materiałów polimerowych są elastomery. Są to usieciowane polimery, które na ogół mają niski moduł Younga, odkształcenia o wysokiej wydajności i zdolność przywracania pierwotnego kształtu po ustąpieniu naprężenia. Przykłady elastomerów obejmują kauczuki naturalne i syntetyczne, elastomery silikonowe i inne kopolimery^[95].

Jednym z najbardziej obiecujących elastomerów jest polidimetylosiloksan (PDMS). PDMS to polimer zaliczany do elastomerów krzemowych, co oznacza, że składa się z kombinacji łańcuchów nieorganicznych o wysokiej energii powierzchniowej, związanych z krzemianami, grupami metylowymi, nieorganicznymi o niskiej energii powierzchniowej. Wewnątrz struktury chemicznej PDMS te grupy metylowe są

dominujące i mają kluczowe znaczenie dla zapewnienia właściwości hydrofobowych PDMS, z napięciem powierzchniowym około 20,4 mN/m^[96].

Synteza PDMS zwykle rozpoczyna się od reakcji hydrolizy i kondensacji dichlorosilanów, w wyniku której powstają polimery cykliczne i liniowe^[97]. Ta metodologia syntezy skutkuje słabą kontrolą masy cząsteczkowej polimerów o niskich właściwościach, których nie można stosować w większości praktycznych zastosowań^[98]. Stąd, aby poprawić kontrolę parametrów molekularnych, dotychczasową metodę syntezy stopniowo zastępowano polimeryzacją cyklicznych siloksanów z otwarciem pierścienia. Należy zauważyć, że kinetycznie kontrolowana polimeryzacja PDMS opiera się na polimeryzacji anionowej monomeru heksametylocyklotrisiloksanu. Ta metoda syntezy umożliwia formułowanie prawie monodispersyjnego PDMS o dostosowanych strukturach w oparciu o reakcję łańcuchową, w której określony katalizator reaguje z heksametylocyklotrisiloksanem, w celu wytworzenia krótkich łańcuchów zakończonych silanolanami^[99].

Jest to również szeroko stosowany polimer na bazie krzemu o dobrej stabilności chemicznej i termicznej^[100], biokompatybilności^[101], odporności na korozję^[102], elastyczności^[103], powtarzalności^[104], niskim koszcie wytworzenia^[105], łatwości użycia, bezwładności chemicznej, właściwości hiperplastycznej i przepuszczalność gazów^[106]. Tak więc PDMS był używany w kilku dziedzinach i systemach, takich jak mikroprzepływy i nanofluidyka^[107], elementy elektroniczne^[108], membrany do filtrowania i perwaporacji^[109], biomodele^[110], analogi krwi^[111], czujniki^[112], urządzenia optyczne i termiczne^[113], powłoki^[114]. Badacze wykazali także, że właściwości wytrzymałościowe PDMS można poprawić przez dodanie włókien krzemionkowych^[115].

Główną wadą PDMS jest jego zastosowanie strukturalne, które jest bardzo specyficzne i ograniczone. Ponadto modyfikacja jego właściwości, takich jak przezroczystość, może być interesująca do zastosowania w czujnikach i niektórych rodzajach powłok^[116]. Dlatego połączenie PDMS z innymi materiałami umożliwia optymalizację i rozszerzenie jego zastosowań i zostało już szeroko zbadane.

Ponadto woski, takie jak воск pszczeli i parafina, okazały się materiałami zdolnymi do poprawy odporności na korozję hydrofobową oraz właściwości termiczne i optyczne PDMS, co prowadzi do zastosowań takich jak czujniki i powłoki superhydrofobowe^[117].

Związek funkcyjny o przemianie fazowej składający się z PDMS, taki jak parafina, został przygotowany metodą stopionej mieszaniny i wykazał doskonałe właściwości termiczne i mechaniczne. Mieszanka charakteryzuje się doskonałą elastycznością i zdolnością pochłaniania ciepła. Wraz ze wzrostem zawartości parafiny wzrasta również wrażliwość właściwości mechanicznych na temperaturę, a moduł zachowawczy kompozytu maleje wraz ze wzrostem temperatury. W konsekwencji elastyczność zarządzania ciepłem podłoża zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, co ma zastosowanie do elastycznego podłoża. Zmiana transmitancji kompozytów spowodowana przemianą fazową parafiny sprawia, że ma ona zastosowanie jako wizualne ostrzeżenie o wzroście temperatury^[118]. Dodatkowo, po dodaniu kulek parafiny do matrycy PDMS, kompozyt ma wzrost sztywności o ponad rząd wielkości w teście ściskania^[119]. Kolejna praca miała na celu poprawę przezroczystości w związku z udziałem procentowym parafiny do 10% wag. bez zmiany przezroczystości filmu^[120].

W innej pracy wykorzystano naturalny wosk Carnauba i PDMS do wytworzenia powierzchni superhydrofobowych za pomocą metody osadzania koloidalnego, która polega na osadzeniu wosku Carnauba na powierzchni. Sekret superhydrofobowej powierzchni było pocieranie w celu usunięcia słabo związanych cząsteczek wosku. Po usunięciu luźno związanych cząstek powierzchnia staje się superhydrofobowa przy kącie zwilżania większym niż 150° i kącie poślizgu mniejszym niż 10° . Powierzchnia charakteryzuje się dobrą wytrzymałością mechaniczną na ścieranie i działanie wody. Ponieważ są to materiały biokompatybilne, stały się szeroko stosowane w biomedycynie ze względu na ich odpychanie krwi i jej składników, wykazując zmniejszony opór krwi i czas krzepnięcia wynoszący co najmniej jedną godzinę^[121]. To sprawia, że idealnie nadaje się do produkcji materiałów kompatybilnych z krwią i urządzeń mikrołynowych używanych do separacji i typowania krwi, a także do zastosowania w samoczyszczącej odzieży chirurgicznej. Superhydrofobowa powierzchnia zawierająca wosk Carnauba i PDMS ma dobrą odporność mechaniczną na ścieranie i działanie wody, dzięki czemu nadaje się do stosowania na zewnątrz^[122]. A zdecydowaną większość badań z nanocząstkami przeprowadzono w celu zwiększenia hydrofobowości PDMS^[123], przekształcając powierzchnie powłok w powierzchnie superhydrofobowe^[124].

PDMS stał się powszechnie stosowanym materiałem w wielu dziedzinach badawczych, a zakres jego zastosowań zwiększa się z roku na rok. Ten wzrost znajduje

odzwierciedlenie w dużej liczbie prac, które badały jego modyfikacje, co skutkowało dostosowanymi właściwościami do bardzo specyficznych celów.

Następna generacja materiałów kompozytowych PDMS powinna koncentrować się na doskonaleniu i standaryzacji wytwarzania PDMS zmieszanego z innymi materiałami, takimi jak woski, oraz poszukiwać wydajnych procesów, które ułatwią proces wytwarzania przy niskich kosztach, co pozwoliłoby na zastąpienie konwencjonalnych procesów i zastosowanie inżynieryjne na dużą skalę.

2.4. Efekt hydrofobizacji powierzchni – podstawy teoretyczne, kąt zwilżania, napięcie powierzchniowe

Termin „hydrofobizacja“ pochodzi z greki i stanowi połączenie słów „hydro“ – woda i „phóbos“ – strach. Hydrofobowe powierzchnie i konstrukcje betonowe charakteryzują się nieznaczną zwilżalnością lub jej całkowitym brakiem. Związki hydrofobowe zawierają w swych strukturach grupy niepolarne (takie jak grupy alkilowe), dzięki którym są w stanie „odpychać“ cząsteczki wody. W wyniku reakcji chemicznej domieszka hydrofobowa wypełnia pory w materiale i ogranicza przenikanie wody. Miarą hydrofobowości jest kąt zwilżania. Wysoka zwilżalność ma miejsce przy niskim kącie zwilżenia ($<90^\circ$), podczas gdy niska zwilżalność - czyli właściwości hydrofobowe – związana jest z wysokim kątem zwilżenia ($>90^\circ$). Hydrofobizację dzieli się na: powierzchniową i wewnętrzną. Obróbka powierzchniowa polega na zastosowaniu środków hydrofobowych na powierzchniowej warstwie materiału. Zastosowana substancja nie tworzy jednolitej powłoki, a pory i kapilary nie są nią wypełnione.

Obróbka objętościowa polega natomiast na dodaniu domieszki hydrofobowej podczas mieszania mieszanki betonowej z wodą, w procesie produkcji. Domieszka ta nie tylko wypełnia pory powierzchniowe, ale może też przeniknąć do porów wewnętrznych, tworząc jednorodny materiał. Celem hydrofobizacji jest stworzenie powłoki nieprzepuszczającej wody, która jednocześnie nie wpływa na dyfuzję gazu i pary wodnej. Zastosowana domieszka hydrofobowa powinna być równomiernie i stosunkowo łatwo rozprowadzona. Ponadto domieszka powinna być wytrzymała na zmienne temperatury, promieniowanie UV i inne szkodliwe czynniki zewnętrzne^[125].

Istnieje kilka rodzajów substancji wykorzystywanych w obróbce hydrofobowej. Ze względu na skład chemiczny rozróżniamy:

- stearyniany
- oleiniany
- krzemowodory – siloksany

Wiązania krzemowo-węglowe (Si-C) i siloksanowe (Si-O-Si) to główne struktury związków krzemooorganicznych, przy czym wiązania Si-O są znacznie mocniejsze niż typowe pojedyncze wiązania C-O. Łańcuch silikonowy (-O-Si-O-Si-O-) stanowi główny składnik budowy substancji opartych na związkach krzemooorganicznych. Hydrofobowe właściwości domieszki krzemooorganicznej zależne są przede wszystkim od struktury związku, rodzaju i zawartości podstawników oraz od zdolności odpowiedniej orientacji przestrzennej, na powierzchni materiału poddanego hydrofobizacji. Spośród wszystkich dostępnych dodatków zwiększających wodoodporność środki oparte na krzemie (żywice silikonowe, krzemowodory i siloksany) wykazują najlepsze działanie jako domieszki hydrofobowe chroniące materiały budowlane przed wnikaniem wody i oddziaływaniem środowiska zewnętrznego^[126].

Nieograniczona budowa łańcucha z wiązaniami Si-O o dużej polarności oraz niepolarnymi podstawnikami organicznymi złączonymi z atomem krzemu, wpływają na właściwości powierzchniowe związków krzemooorganicznych. Ze względu na właściwości amfifilowe, domieszki oparte na krzemie charakteryzują się dobrą przepuszczalnością tlenu, azotu i pary wodnej oraz małym napięciem powierzchniowym. Wielkość cząsteczek w krzemooorganicznych domieszkach hydrofobowych ma ogromny wpływ na proces hydrofobizacji. W zależności od wielkości cząsteczek, zdolność, głębokość i szybkość penetracji związków krzemooorganicznych do porów kapilarnych materiałów hydrofobowych może się różnić.

Środki krzemooorganiczne najczęściej używane w procesie hydrofobizacji to między innymi: mieszanki siloksanów i krzemowodorów, fluorosilany, emulsje na bazie żywic silikonowych, emulsje krzemowodorowe, dodatki silikonowe, krzemowodory i siloksany.

PDMS jak wspomniano są najbardziej rozpowszechnionymi związkami z grupy potocznie nazywanej silikonami ($-R_2Si-O$). Łańcuchy tych polimerów składają się z połączonych na przemian atomów krzemu i tlenu. Dzięki elastyczności i ruchomości łańcuchów PDMS, związki te przybierają strukturę helikalną, co daje im znaczące właściwości, takie jak odporność na promieniowanie UV i utlenienie oraz wytrzymałość termiczną, zmniejszoną zapalność, szybką dyfuzję przy powierzchni międzyfazowej, dobrą rozpuszczalność oraz przenikalność par i gazów. Co więcej łańcuch nieorganiczny z wiązaniami Si-O o dużej polarności oraz niepolarne grupy organiczne (np. CH_3) połączone z atomem krzemu dają silikonom właściwości amfifilowe.

Dodatki krzemowe, a mianowicie roztwór wodny żywicy metylosilikonowej (MESI) stanowił niegdyś jeden z najczęściej stosowanych, najtańszych i najszerzej rozpowszechnionych domieszek opartych na krzemie, do hydrofobizacji. Przykładami związków silikonowych, wykorzystywanych do niedawna do hydrofobizacji powierzchniowej konstrukcji starożytnych, są roztwory wodne metylokrzemianu sodu lub potasu, alkoksylanów i żywic silikonowych. Proces hydrofobizacji zachodzi za pośrednictwem CO_2 obecnego w atmosferze. W wyniku reakcji chemicznej zachodzi powolny proces polimeryzacji. Materiały stają się hydrofobowe w wyniku karbonatyzacji. Dwutlenek węgla przyspiesza, a $Ca(OH)_2$ spowalnia proces hydrofobizacji. Główną wadą dostępnych na rynku roztworów wodnych żywicy metylosilikonowej jest ich silna zasadowość oraz opad alkaliów na powierzchni hydrofobizowane, w wyniku reakcji związku hydrofobowego z CO_2 ^[127].

Hydrofobizacja wewnętrzna może stanowić metodę alternatywną dla obróbki powierzchniowej. W odróżnieniu od hydrofobizacji powierzchniowej, hydrofobizacja wewnętrzna nie jest zależna od głębokości penetracji czynnika hydrofobowego, czasu kontaktu produktu hydrofobowego z powierzchnią materiału, reaktywności stosowanego związku chemicznego, czy też rodzaju użytego rozpuszczalnika. Na skuteczność hydrofobizacji powierzchniowej składa się wiele czynników, takich jak: struktura i wchłanianie substratu, jego wilgotność czy poziom zanieczyszczenia powierzchni. Skuteczność ta zależy też od techniki zastosowania i ilości produktu hydrofobowego, jego właściwości, stężenia, lepkości oraz rodzaju użytego rozpuszczalnika. Żadne z powyższych czynników nie mają znaczenia w przypadku hydrofobizacji objętościowej. Zaletą tego rodzaju hydrofobizacji są również ewentualne pęknięcia powstałe na

powierzchni hydrofobowanego materiału, które nie prowadzą do nieciągłości powłoki ochronnej, podczas gdy w przypadku obróbki powierzchniowej prowadziłyby one do zmniejszenia wodoodporności.

2.5. Trwałość warstw zabezpieczających powierzchnie – metody badania, np. lakierów

O trwałości eksploatacyjnej lakierniczych powłok polimerowych decydują: rodzaj systemu powłokowego, rodzaj materiału podłoża i stopień jego przygotowania^[128], a także rodzaj oraz intensywność oddziaływania czynników eksploatacyjnych, powodujących destrukcję powłok.

Procesy zużywania powłok polimerowych pod wpływem czynników klimatycznych i środowiskowych są złożone, bowiem jednocześnie oddziałują na nie zarówno substancje chemiczne, jak również: promieniowanie ultrafioletowe, ciepło, wilgoć, cząstki erozyjne, mikroorganizmy^[129].

W wyniku oddziaływania czynników eksploatacyjnych na powłoki polimerowe zachodzą w ich powierzchniowych warstwach procesy starzeniowe, które powodują utratę spójności składników powłok, co w efekcie prowadzi do ich wykruszania. W warunkach podwyższonej wilgotności powłoki polimerowe narażone są ponadto na zużywanie pod wpływem korozji biologicznej, w wyniku rozwoju na powierzchni powłok oraz w ich wnętrzu, a także na podłożu, mikroorganizmów, takich jak: wirusy, bakterie, glony, grzyby. Mikroorganizmy powodują powstawanie w powłokach kraterów lub wytrawień powierzchniowych w postaci rowków. Jeżeli mikroorganizmy osiedliły się na podłożu, to wówczas, na skutek destrukcyjnego oddziaływania produktów ich przemiany materii, dochodzi do przebicia powłoki i jej odwarstwienia od podłoża. W efekcie korozja biologiczna prowadzi do zmiany topografii powierzchni zaatakowanych przez nią powłok^[130], powodując zwiększenie chropowatości ich powierzchni, co wpływa na zmniejszenie połysku oraz utratę pierwotnej barwy powłok.

Jednym z groźniejszych czynników niszczących powłoki polimerowe są media agresywne (kwaśny deszcz, solanka, kwas akumulatorowy), powodujące destrukcję ich struktury chemicznej w wyniku: ługowania, hydrolizy, bądź utleniania^[131]. W początkowym etapie destrukcji następuje pogorszenie własności dekoracyjnych powłok

(matowienie, zmiana barwy, utrata połysku)^[132], zaś w jej etapie końcowym migrujące w głąb powłoki media agresywne powodują zużycie korozyjne podłoża^[133]. Na skutek gromadzenia się na powierzchni metalowego podłoża czynników korozyjnych oraz produktów wywołanych przez nie procesów, dochodzi do utraty adhezji pomiędzy powłoką i podłożem^[134], w rezultacie czego powłoki polimerowe ulegają odwarstwianiu, jak również pęcherzeniu^[135]. Procesom tym sprzyja oddziaływanie różnorodnych czynników środowiskowych, przyczyniające się do utraty szczelności powłok w wyniku pęknięcia, co upośledza ich funkcję ochronną w stosunku do powierzchni^[136].

W przypadku oddziaływania na powłokę wodnych roztworów chlorku sodu, pierwszym etapem procesu jej destrukcji jest powstawanie ścieżek przewodzących (kapilar), które umożliwiają bezpośredni dostęp jonom chlorkowym do powierzchni metalowego podłoża^[137]. Bezpośredni dostęp agresywnych mediów do podłoża umożliwia również występowanie w powłoce różnego typu głębokich pęknięć i zarysowań.

Szybkość dyfuzji mediów agresywnych w powłokach polimerowych zmniejsza się wraz ze wzrostem liczby ich warstw^[138]. Związane jest to z faktem małego prawdopodobieństwa stykania się obszarów hydrofilowych w kolejnych warstwach powłok, co opóźnia proces tworzenia się ścieżek przewodzących. Kapilary w powłokach wielowarstwowych mają skomplikowany kształt, co wydłuża drogę oraz zmniejsza szybkość przenikania mediów do chronionego przez te powłoki podłoża. Wpływa to na opóźnienie rozwoju w nim procesów korozyjnych^[139].

Oddziaływanie czynników środowiska eksploatacji ma istotny wpływ na stan energetyczny powłoki polimerowych. W wyniku adsorpcji substancji agresywnych na powierzchni powłoki obniża się jej energia powierzchniowa i związana z nią wytrzymałość mechaniczna. Natomiast absorpcja mediów agresywnych przez powłoki polimerowe przyczynia się do ich degradacji chemicznej, bądź do pęcznienia. Skutkiem pęcznienia powłok może być rozwój mikropęknięć, prowadzący do pęknięcia rozdzielczego. Istotny wpływ na rozwój procesów pęknięcia polimerów ma jednocześnie oddziaływanie aktywnego środowiska i obciążeń mechanicznych^[140].

Specyficzne pęknięcie powłok polimerowych, zwane srebrzystym, występuje w wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego lub/i pod wpływem niewielkich naprężeń rozciągających. Pęknięcie tego typu jest rezultatem tworzenia się pustych przestrzeni (porów), mikrofibryli lub zdefektowanych makrocząsteczek -

zorientowanych na ogół w kierunku oddziaływania sił odkształcających. Rozwój pęknięć srebrzystych może być zintensyfikowany również oddziaływaniem mediów agresywnych^[141].

W przypadku uderzeń twardych cząstek w postaci: pyłu, piasku, kamieni, grudek ziemi, gradu o powierzchnię powłoki, a także pod wpływem uderzeń twardych cząstek zawieszonych w cieczach obserwuje się proces erozyjnego zużywania powłok polimerowych. Podczas uderzania twardych cząstek o powierzchnię powłoki zachodzi ich intruzja w powierzchniowe warstwy powłoki. Następnie, po przejściu przez tę cząstkę pewnej drogi tarcia, zachodzi (gdy kontakt między powłoką, a cząstką erozyjną nie jest czysto sprężysty) zużycie powłoki na skutek jej skrawania. Natomiast, w przypadku sprężystego kontaktu między powłoką, a uderzającą w nią cząstką może również wystąpić odrywanie fragmentów powłoki w wyniku lokalnego zmęczenia jej materiału^[142].

Charakter procesu erozyjnego zużywania istotnie zależy od fizykochemicznych własności powłoki, a także od: rodzaju materiału oraz kształtu cząstki erozyjnej, jej prędkości, jak również od kąta padania^[143]. Szybkość zużywania erozyjnego powłoki stanowi kryterium odporności powłoki na erozyjne oddziaływanie czynników otoczenia, a jego szybkość jest wprost proporcjonalna do modułu sprężystości i odwrotnie proporcjonalna do naprężenia, powodującego zerwanie powłoki. Przy plastycznym kontakcie twardej cząstki z powierzchnią powłoki, zwiększenie twardości warstwy polimerowej powoduje obniżenie szybkości jej zużywania, Wraz ze wzrostem prędkości cząstek erozyjnych szybkość zużywania erozyjnego zwiększa się i zależność ta ma charakter nieliniowy^[144].

Dominujący wpływ na szybkość zużywania erozyjnego powłok polimerowych ma kąt, pod jakim cząstki te uderzają o powierzchnię powłoki. Kąt padania (α) warunkuje głębokość intruzji cząstki w powierzchniowe warstwy powłoki^[145].

Ekstremum charakterystyki szybkości erozyjnego zużywania powłoki polimerowej - w zależności od kąta padania cząstki erozyjnej - uwarunkowane jest twardością powłoki. Dla powłok wykonanych z polimerów, o małym module sprężystości, największą wartość szybkości zużywania obserwuje się dla małych kątów padania. Dla większości powłok największa szybkość zużywania erozyjnego występuje dla kątów padania zawartych w przedziałach. Dla tych kątów dominującym procesem zużywania jest mikroskrawanie, a nie proces zmęczenia materiału. Zwiększenie

współczynnika tarcia przesuwą maksimum charakterystyki szybkości erozyjnego zużywania powłok polimerowych w kierunku mniejszych kątów padania cząstek erozyjnych^[146].

Istotny wpływ na szybkość erozyjnego zużywania ma grubość powłoki (liczba warstw). Jeśli powłoka ma optymalną grubość, nieprzekraczającą grubości krytycznej, szybkość erozyjnego zużywania osiąga minimum. Uwarunkowane jest to zmniejszeniem wpływu twardego podłoża, a także zmniejszeniem oddziaływania sił adhezji na podatność materiału powłoki na odkształcanie^[147]. Należy podkreślić, że grubość powłoki nie może być dowolnie zwiększana, ponieważ wraz ze wzrostem grubości powłoki rosną w niej naprężenia własne, prowadzące do pęknięcia powłok i lokalnego odwarstwienia od podłoża^[148].

Szybkość zużywania erozyjnego powłok zależy również od tych czynników otoczenia, które wpływają pośrednio na zmianę ich własności mechanicznych (sprężystych, wytrzymałościowych i tribologicznych)^[149].

Do podstawowych metod badania powłok lakierowych należą: pomiar lepkości, pomiar krycia, przyczepność, elastyczność, twardość oraz grubość powłoki. To właśnie poprzez zastosowanie tych metod możemy określić stan farby oraz samej powłoki po wyschnięciu. Dla wszystkich metod badań stosowane są różnego rodzaju przyrządy do pomiaru zadanych w normach wielkości fizykochemicznych. Są to np. przyrządy do badania grubości lakieru, do pomiaru połysku, sprawdzania przyczepności. Są też uniwersalne przyrządy, które potrafią mierzyć kilka parametrów. Mogą różnić się budową i metodą pomiarów, lecz ich cel jest taki sam.

Najczęstsze rodzaje oraz metody badań własności powłok lakierniczych:

- Badanie grubości - PN-EN ISO 2808:2007
- Badanie twardości - PN-EN ISO 15184:2013-04 (np. metoda ołówkowa)
- Badania struktury geometrycznej powierzchni - PN-87/M-04251, PN-EN ISO 8501- 1:2007
- Optyczna ocena destrukcji – optyczny mikroskop laboratoryjny
- Badania połysku zwierciadlanego - PN-EN ISO 2813:2014-11 (połyskomierz)
- Badania derywatoaraficzne metoda DSC – metoda skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC - Differential Scanning Calorimetry)

2.6. Połysk – podstawy teoretyczne, metody badania

Połysk stanowi wizualną cechę przedmiotu, widoczną podczas obserwacji jego powierzchni. Jest on tym lepiej dostrzegalny, im bardziej kierunkowo oświetlana jest badana powierzchnia. Powierzchnie gładkie i silnie spolerowane odbijają obrazy wyraźnie. Światło padające jest bezpośrednio odbijane na powierzchni próbki, prawie w całości w głównym kierunku odbicia, zgodnie z zasadą równości kątów padania i odbicia promienia. Powierzchnie porowate odbijają światło w sposób rozproszony, we wszystkich kierunkach. Zdolność odwzorowania obrazu przez taką powierzchnię jest zdecydowanie ograniczona: obraz odbity przedmiotu jest rozmyty i zamglony. Im bardziej równomiernie rozpraszane jest światło na powierzchni, tym bardziej ograniczona jest bezpośrednia komponenta odbicia, a charakter powierzchni bardziej matowy^[150].

Normy branżowe z dziedziny badań korozyjnych i powłok ochronnych:

- BN-66/6110-18: Wyroby lakierowe. Określanie połysku powłok lakierowych
- BN-66/6110-20: Wyroby lakierowe. Pomiar połysku lustrzanego powłok przyrządami fotoelektrycznymi

Cechy wizualne powłoki:

- **oznaczanie połysku**

PN-EN ISO 2813:2014_11

Farby i lakiery - Oznaczanie wartości połysku pod kątem 20°, 60° i 85°

PN-EN ISO 13803:2014_12

Farby i lakiery - Oznaczanie zamglenia powłok lakierowych pod kątem 20°

- **oznaczanie połysku, wyrazistości, zamglenia**

PN-EN ISO 2813:2001

Farby i lakiery - Oznaczanie połysku zwierciadlanego niemetalicznych powłok lakierowych pod kątem 20°, 60° i 85°

Na jakość połysku drewna wpływa kilka czynników, w tym gatunek drewna, chropowatość powierzchni, skład chemiczny lakieru, system powłokowy, liczba warstw,

kąt padania światła oraz kierunek pomiaru połysku^[151]. Anizotropowa faktura drewna sprawia, że odbicie od powierzchni jest procesem skomplikowanym. Zmienność różnych wzorów strukturalnych można uzyskać na podstawie najczęstszych pomiarów wzdłużnych w kierunkach promieniowym i stycznym^[152].

Jakość powierzchni także wpływa na połysk drewna^[153]. Może istnieć pewna korelacja między połyskiem powierzchni, a jej chropowatością. Taka korelacja obowiązuje, gdy dominujący efekt wpływa na odbicie pochodzące od struktury powierzchni jednostki.

Bezbarwne powłoki mogą zmieniać właściwości odbicia w zależności od jej grubości^[154]. Natomiast powłoki transparentne zachowują naturalny kolor drewna i poprawiają jego połysk. Jednak zmniejszają one stabilność w czasie w porównaniu z powłokami pigmentowanymi, na które światło słoneczne ma mniejszy wpływ^[155]. W zależności od rodzaju lakieru i systemu jego aplikacji można uzyskać różne stopnie połysku^[156]. Alternatywne produkty ekologiczne, w tym lakiery wodne i UV, są szeroko stosowane ze względu na ich niską emisję, szybką aplikację i dobrą trwałość połysku. W przypadku powłok wodorozcieńczalnych czas utwardzania i penetracji jest dłuższy ze względu na ich mniejszą nasiąkliwość^[157].

Kierunek patrzenia lub pomiaru wpływa na połysk powierzchni drewna^[158]. Właściwości odbicia powierzchni zależą od kąta padania światła. Istnieją trzy standardowe kąty pomiarowe: 20°, 60° i 85°. Zasadniczo geometria 60° jest zalecana do powierzchni drewnianych, ale dostarcza ona ograniczonych informacji.

Pomiary porównawcze na tej samej powierzchni przy użyciu różnych kątów pomiarowych i korelacji połysku między kątami mogą pomóc w lepszej ocenie powierzchni drewna^[159]. Rozpraszanie padającego światła silnie zależy od kierunku pomiaru połysku względem słoików drewna; połysk równoległy jest wyższy niż połysk prostopadły^[160].

Drewno wystawione na działanie czynników zewnętrznych narażone jest na fotodegradację hemiceluloz^[161]. Zmiany barwy i połysku, a także pęknięcia powstające na powierzchni podczas działania czynników atmosferycznych ograniczają użytkowanie drewna^[162]. Zmiany te pojawiają się po kilku godzinach ekspozycji przyspieszonej lub po kilku dniach ekspozycji naturalnej^[163].

W przypadku stosowania w pomieszczeniach produkty drewniane są narażone na mniej intensywne promieniowanie UV niż w przypadku stosowania na zewnątrz^[164]. Obserwuje się powolną degradację warstwy powłoki poprzez zmiany połysku i koloru powierzchni, poza drobnymi spękaniami^[165]. Efekty opóźniające fotodegradację powierzchni można uzyskać stosując środki chroniące przed promieniowaniem UV. Panek i in.^[166] wykazali, że połysk eksponowanych powierzchni zmniejszał się wraz z czasem ekspozycji na promieniowanie.

Odporność powłoki na różne chemikalia była już wcześniej badana dla podłóg drewnianych. Są to najbardziej wyeksponowane elementy wnętrza, obok widocznych poziomych części mebli^[167]. Do oceny odporności chemicznej powłok nakładanych na materiały lignocelulozowe powszechnie stosuje się skalę ocen, zawartą w normach i procedurach badawczych. Oleje poprawiają naturalny wygląd drewna, ale dają ograniczoną jakość pod względem odporności na różne chemikalia. Nie zaobserwowano większych różnic w odporności powierzchni na działanie zimnych płynów, takich jak kawa, etanol, czerwone wino, woda czy olej parafinowy dla parkietu dębowego pokrytego różnymi powłokami. Stwierdzono, że odporność na działanie zimnych cieczy zależy od właściwości użytego lakieru nawierzchniowego^[168].

2.7. Poślizg – podstawy teoretyczne, metody badania, wymagania prawne dot. poślizgu na powierzchniach użytkowych – podłogach

Posadzki muszą spełniać wiele bardzo zróżnicowanych wymagań, a ich ilość zależy od sposobu wykorzystania nawierzchni. Oprócz wymagań trwałości, ścieralności i odporności na agresywność środowiska należy zwrócić bezwzględnie uwagę na wymaganie antypoślizgowości. Szczególnie w dużych obiektach, w których ludzie posługują się ciężkim sprzętem, w pomieszczeniach, gdzie jest duża ilość agresywnych cieczy lub wody (mleczarnie, zakłady mięsne), występują duże ilości materiałów suchych (np. mąka w piekarni). Stosowane tam podłogi muszą spełniać warunki bezpieczeństwa, wytrzymałości na ścieranie oraz posiadać odpowiednią fakturę zabezpieczającą przed poślizgiem. Właśnie poślizgnięcie jest jedną z najczęstszych przyczyn urazów podczas eksploatacji posadzek. To duży problem nie tylko dla użytkowników, ale również zarządców obiektów budynków, gdyż naraża ich na roszczenia poszkodowanych.

Do najważniejszych czynników, które mogą powodować poślizgnięcie, zalicza

się wilgoć, żywność, pyły oraz substancje, które zmniejszają tarcie (oleje, tłuszcze). Na powierzchniach, gdzie panują takie warunki użytkowania, łatwo o utratę równowagi i wypadek, dlatego stosuje się przemysłowe posadzki antypoślizgowe, które poprzez swoją strukturę minimalizują opisane ryzyko. Niestety nie ma jednoznacznych krajowych przepisów regulujących szczegółowo wymagania dotyczące antypoślizgowości, co często prowadzi do konfliktów w czasie realizacji inwestycji. Ponadto chociaż nadmierna śliskość posadzki zagraża bezpieczeństwu użytkowania, wymóg ten jest nierzadko marginalizowany w procesie wyboru rozwiązania posadzki.

Polskie przepisy oraz akty prawne^[169], zawierają tylko ogólne wymagania dotyczące podłóg. Nie określają dopuszczalnej śliskości w pomieszczeniach o różnym przeznaczeniu oraz metod badawczych, na podstawie których należy przeprowadzić badania. Przykładowo według^[170] kwestie antypoślizgowości posadzek opisano w dziale VII „Bezpieczeństwo użytkowania”, § 291: Bezpieczeństwo i urządzenia z nim związane powinny być projektowane i wykonane w sposób niestwarzający niemożliwego do zaakceptowania ryzyka wypadków w trakcie użytkowania. Natomiast § 305 ust. 1 brzmi: Nawierzchnia dojść do budynków, schodów i pochylni zewnętrznych i wewnętrznych, ciągów komunikacyjnych w budynku oraz podłóg w pomieszczeniach przeznaczonych na pobyt ludzi, a także posadzki w garażu, powinna być wykonana z materiałów niepowodujących niebezpieczeństwa poślizgu. Niestety mimo że rozporządzenie wymusza stosowanie posadzek antypoślizgowych, jednak nie podaje konkretnych mierzalnych wartości antypoślizgowości. Rodzi to wiele problemów w codziennej praktyce, np. zarządzania procesem inwestycyjnym w budownictwie w oparciu o system zamówień publicznych.

Wejście Polski do Unii Europejskiej spowodowało przyjęcie wielu nowych norm z innych krajów członkowskich. Najczęściej korzysta się z uregulowań niemieckich, np. normy DIN 51130:2004^[171] - stosując tzw. test pochylni. Metoda została także opisana w Polskiej Normie PN-EN 13845^[172]. Zasada metody jest następująca: badacz porusza się do tyłu i do przodu w pozycji pionowej na badanym pokryciu podłogowym, którego kąt nachylenia, począwszy od położenia poziomego, wzrasta aż do punktu (kąta nachylenia), w którym operator przestaje się czuć bezpiecznie. Kąt jest wyznaczany na pokryciu podłogowym, po którym stale przepływa strumień wody lub środek zwilżający. Otrzymany w taki sposób kąt nachylenia stosowany jest do oceny właściwości przeciwoślizgowych badanych posadzek^[173]. Jest to powszechnie znana metoda

badawcza, ale niestety czasochłonna i wymagająca odpowiedniego przygotowania stanowiska w laboratorium badawczym, a osoba wykonująca badanie musi mieć określone normą obuwie^[174]. Nawierzchnie klasyfikuje się do odpowiedniej grupy skuteczności antypoślizgowej R (od R9 do R13).

Wyróżnia się cztery klasy tzw. przestrzeni wypełnienia, często zwanej także przestrzenią rugowania: V4, V6, V8 i VI0, gdzie cyfra oznacza objętość dostępnej przestrzeni w centymetrach sześciennych na decymetr sześcienny powierzchni posadzki.

Aby posadzka mogła nosić miano antypoślizgowej i być oznaczona jako R9, zmierzony kąt krytyczny poślizgu musi wynosić minimum 6°. Klasa ta jest wystarczająca dla takich pomieszczeń zlokalizowanych wewnątrz budynku, jak schody, korytarze czy kuchnie i łazienki w mieszkaniach. Klasa R10, dla kąta poślizgu od 10° do 19°, przeznaczona jest zasadniczo do pomieszczeń magazynowych, garaży, pomieszczeń socjalnych w zakładach pracy, pomieszczeń sanitarnych - wszędzie tam, gdzie użytkownicy są narażeni na większą wilgoć i zabrudzenia przekraczające normalne użytkowanie. W pomieszczeniach o bardzo dużym obciążeniu spowodowanym stosowaniem znacznych ilości cieczy, olejów i smarów stosuje się klasę R11 - kąt poślizgu między 19° i 27°. Ostatnie dwie klasy antypoślizgowości R12 (kąt poślizgu 27-35°) i R13 (kąt poślizgu powyżej 35°) przeznaczone są do obiektów specjalnych. Klasa R12 jest wymagana w dużych kuchniach, zmywalniach, chłodniach czy pomieszczeniach obróbki mięs. Natomiast klasa R13 jest stosowana w pomieszczeniach o ogromnym natężeniu ruchu i wysokim ryzyku upadku, np. perony dworców kolejowych, pływalnie, zakłady przetwórstwa ryb lub rzeźnie.

Normy^[175] dotyczą określania klasy antypoślizgowości nogą obutą. Dla nogi bosej, głównie w przypadku basenów, stosuje się np. normę DIN 51097 1992-11, Zasada badania jest tożsama do wcześniej opisanej, człowiek chodzący po platformie ma bose stopy zmoczone roztworem laurylosiarczynu sodu, który również pokrywa próbkę. Antypoślizgowość określa się literami A, B, C, a poszczególne litery oznaczają odpowiednio niski, średni i wysoki opór poślizgu. W przypadku posadzek zakwalifikowanych do klasy A kąt poślizgu wynosi 12-17° (szatnie, brodziki, baseny z płaskim dnem), a do klasy B - 18-23° (posadzki pod prysznicami, w saunach i schodach wokół basenów). Posadzki o najwyższej klasie C charakteryzują się kątem poślizgu powyżej 24°, np. schody prowadzące do wody lub pod wodę czy strome obrzeża basenów. Niedopuszczalne jest określanie klasy antypoślizgowości dla bosej stopy na

podstawie wyników dla stopy obutej. Konieczne są dwa różne badania. Przy doborze nawierzchni należy pamiętać, że klasa antypoślizgowości na sucho nie równa się klasie na mokro. Warto także zwrócić uwagę, że możliwe są sytuacje, gdy płytki ceramiczne o wysokiej klasie na sucho mogą być śliskie i niebezpieczne dla użytkowników w przypadku mokrej powierzchni. Również nawierzchnia o dobrych właściwościach antypoślizgowych dla stopy obutej może być niebezpieczna dla stopy bosej przy mokrej powierzchni.

Opisane badania przeprowadza się w laboratorium, a wyniki są niestety obarczone wadami zależnymi również od takich czynników, jak: waga i wiek osoby poruszającej się, sposób poruszania się, rodzaj podeszwy buta lub stopy, media pośrednie między posadzką a stopą, np. woda, wilgotne lub suche zanieczyszczenia, piasek, oraz ich zmiany w czasie poruszania się, środki czystości stosowane do pielęgnacji i konserwacji posadzek, przestrzeń rugowania oraz gładkość powierzchni^[176].

Alternatywną, często stosowaną, metodą do przenośnego wykonywania testów odporności na poślizg jest badanie opisane w normach PN-EN 14231 i PN-EN 13036-4:2011. Określa się straty energii gumy ślizgacza w wyniku tarcia o powierzchnię testową. Idea metody polega na tym, że wahadłowy przyrząd do badania tarcia wyposażony jest w ślizgacz, wykonany ze znormalizowanej gumy, przymocowany do końca wahadła i napięty sprężyną. Podczas ruchu wahadła, wykorzystując kalibrowaną skalę, określa się siłę tarcia między ślizgaczem a powierzchnią badanej próbki przez pomiar zmniejszenia wychylenia wahadła.

Badanie może być przeprowadzone w warunkach suchych oraz wilgotnych. Wynikiem badań jest średnia wartość odporności na poślizg (PVT) badanego wyrobu obliczona z sześciu wskazań przyrządu wahadłowego^[177]. Test ma zakres odczytu od 0 do 150, przy czym wysokie wartości od 0-24 skutkują wysokim ryzykiem poślizgnięcia, w przypadku wartości 25-35 ryzyko poślizgnięcia jest średnie, a powyżej 36 - niskie. Porównanie opisanych metod badawczych jest bardzo skomplikowane ze względu na ich różnorodność. Przy zastosowaniu metody wahadłowej mamy do czynienia z pomiarem bezpośrednim (wynik uzyskiwano tuż po odczytaniu otrzymanego parametru ze skali wahadła), natomiast przy zastosowaniu pochylni wynik bazuje na odczuciach badacza oraz kąta nachylenia pochylni, przy którym badacz odczuł dyskomfort psychiczny. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że między wynikami otrzymanymi według omawianych metod

istnieją pewne korelacje. Wyznaczenie wartości współczynnika tarcia kinetycznego jest znacznie szybszą metodą od opisanych wyżej. Współczynnik ten jest stały dla konkretnych dwóch ciał, których powierzchnie w określonym stanie stykają się ze sobą podczas toczenia bądź przesuwania po sobie. Metody określenia tego parametru zawarte w normach dostarczają różnych wartości parametru. W praktyce stosowana jest przyjęta w Anglii metoda B.C.R., w której po badanej powierzchni porusza się element z twardej gumy lub skóry. Do pomiaru współczynnika tarcia statycznego służy aparat o nazwie Pull-Meter ASTM ISO. Szczególnie interesującą metodą, powoli upowszechniającą się w kraju, jest pomiar współczynnika tarcia dynamicznego opisany w DIN 51131:2014-02.

Obowiązujące w Polsce przepisy zawierają wymagania dotyczące antypoślizgowości zapisane w sposób bardzo ogólny, a brak jednolitego kryterium uniemożliwia jednoznaczną ocenę. Porównanie stosowanych sposobów badań jest bardzo skomplikowane ze względu na różnorodność metod badawczych, np. przy zastosowaniu metody wahadłowej mamy do czynienia z pomiarem bezpośrednim, natomiast przy zastosowaniu pochylni wynik bazuje na odczuciach badacza (kąt nachylenia pochylni, przy którym badacz odczuł dyskomfort psychiczny). Nie każda metoda może być wszędzie stosowana. Najczęściej przywoływana w specyfikacjach klasyfikacja bazująca na teście pochylni, ze względu na fakt wykonywania pomiarów na próbce pokrytej olejem silnikowym, budzi wątpliwość co do przydatności w obiektach o funkcji innej niż produkcyjna^[178].

Odporność na poślizg odzwierciedla przyczepność obuwia do posadzki. Do czynników mających na nią istotny wpływ należą:

- ▶ prędkość, z jaką pieszy się porusza po posadzce,
- ▶ tekstura i geometria posadzki,
- ▶ właściwości obuwia,
- ▶ zmiany warunków użytkowania, szczególnie wpływ czynników atmosferycznych oraz czynności porządkowo- konserwatorskich,
- ▶ zanieczyszczenia.

Odporność posadzek na poślizg jest właściwością użytkową decydującą o spełnieniu wymagania podstawowego 4. *Bezpieczeństwo użytkowania i dostępność obiektów*, stanowiącego - zgodnie z załącznikiem I do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 305/2011 (CPR)^[179] oraz ustawą - *Prawo budowlane* - jedno z siedmiu podstawowych wymagań, jakie powinny spełniać obiekty budowlane jako całość i ich poszczególne części. Zarówno ww. rozporządzenie, jak i ustawa wskazują, że obiekty budowlane muszą być zaprojektowane i wykonane w taki sposób, aby nie stwarzały niedopuszczalnego ryzyka wypadków lub szkód w użytkowaniu, m.in. poślizgnięcia.

Niedostateczna odporność posadzki na poślizg niesie ze sobą ryzyko poślizgnięcia. Według danych Głównego Urzędu Statystycznego jest ono, wraz z potknięciami i upadkami, jedną z głównych przyczyn urazów i obrażeń

Kwestię odporności posadzek na poślizg w pomieszczeniach przeznaczonych na stały pobyt ludzi regulują warunki techniczne, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie^[180]. W dziale VII „Bezpieczeństwo użytkowania” wskazano, że *Nawierzchnia dojść do budynków, schodów i pochylni zewnętrznych i wewnętrznych, ciągów komunikacyjnych w budynku oraz podłóg w pomieszczeniach przeznaczonych na pobyt ludzi, a także posadzki w garażu, powinna być wykonana z materiałów niepowodujących niebezpieczeństwa poślizgu* (§ 305 pkt 1). Do kwestii odporności posadzek na poślizg odnosi się ponadto dział I, rozdział 6 „Pomieszczenia higienicznosanitarne”, w którym wskazano, że *Posadzka pralni, łazienki, umywalni, kabiny natryskowej i ustępu powinna być zmywalna, nienasiąkliwa i nieśliska* (§78 pkt 2), oraz dział VIII, rozdział 4 „Ochrona przed zawilgoceniem i korozją biologiczną”, gdzie podano, że *Balkony, loggie i tarasy powinny mieć posadzki wykonane z materiałów nienasiąkliwych, mrozoodpornych i nieśliskich* (§ 320). Powyższe zapisy wskazują na konieczność zapewnienia odpowiedniego poziomu odporności posadzek na poślizg, jednak wymagania zostały zapisane w sposób ogólny, przez zastosowanie określeń: niepowodująca niebezpieczeństwa poślizgu, nieśliska, antypoślizgowa, pozostawiających dużą dowolność interpretacji.

Szczegółowo do aspektu odporności posadzek na poślizg odnosi się poradnik Ministerstwa Inwestycji i Rozwoju „Standardy projektowania budynków dla osób niepełnosprawnych”^[181], opracowany w celu wskazania odpowiednich rozwiązań w zakresie kompleksowego dostosowania projektowanych budynków do zróżnicowanych

potrzeb ich użytkowników, mając na względzie zasady projektowania uniwersalnego, a także uwrażliwienie architektów, inżynierów budownictwa, pracowników administracji architektoniczno-budowlanej oraz wykonawców na potrzeby osób z różnym rodzajem niepełnosprawności.

W odniesieniu do odporności posadzek na poślizg wskazano, że nawierzchnia przed wejściem głównym do budynku, w ciągach komunikacyjnych (korytarzach) oraz na stopniach schodów powinna mieć powierzchnię antypoślizgową, definiując tę odporność jako odpowiadającą wartości oporu poślizgu (PTV) na poziomie nie niższym niż 36 jednostek, w badaniu w stanie właściwym dla normalnych warunków użytkowania posadzki.

Szczegółowe wytyczne dotyczące odporności posadzek na poślizg przedstawiono w poradniku opracowanym w ITB^[182]. Podano w nim kryteria dla posadzek użytkowanych w obuwiu i boso, zarówno w warunkach suchych, jak i mokrych, z wyłączeniem stref produkcyjnych oraz obiektów przemysłowych.

Spełnienie przez posadzkę wymagań dotyczących odporności na poślizg można ocenić na podstawie deklaracji właściwości użytkowych materiałów, z których została wykonana, jak również na podstawie wyników badań obiektowych.

Najpopularniejszą metodą weryfikacji odporności na poślizg jest badanie oporu poślizgu PTV. Wykonywane jest ono przy użyciu przyrządu wahadłowego nazywanego wahadłem angielskim, stąd określane jest jako PTV - Pendulum Test Value. Wahadło angielskie jest urządzeniem mobilnym, co pozwala na prowadzenie badań nie tylko w laboratorium, ale również na posadzkach w obiektach. Metodę PTV badania opisano szczegółowo w kilku normach adresowanych do różnych rodzajów wyrobów posadzkowych, m.in. CEN/TS 16165^[183] aneks C oraz PN-EN 13036-4^[184].

Badanie oporu poślizgu polega na określeniu straty energii gumy ślizgacza w wyniku tarcia o powierzchnię testową. Do badania można zastosować dwa rodzaje ślizgaczy: typu 57 (oznaczany jako CEN) oraz typu 96 (oznaczany jako 4S), różniące się twardością gumy, z której są wykonane. Bardziej miękki ślizgacz typu 57 zasadniczo przewidziano do badań nawierzchni, które podlegają obciążeniu ruchem kołowym, niemniej wykorzystywany jest również bardzo często w badaniach materiałów posadzkowych. Ślizgacz typu 96 stosowany jest do badań nawierzchni przeznaczonych do ogólnego ruchu pieszego.

Wartości oporu poślizgu PTV stanowią podstawę klasyfikacji posadzki w ujęciu ryzyka poślizgu. Klasyfikacja ta została opracowana przez The UK Slip Resistance Group i przedstawiona w przewodniku „The Assessment of Floor Slip Resistance”. Została również wprowadzona do wytycznych Health and Safety Executive, zawartych w poradniku L24 HSE, a także do poradnika Ministerstwa Inwestycji i Rozwoju oraz poradnika ITB.

Przyjmuje się, że prawdopodobieństwo poślizgnięcia na posadzce o oporze poślizgu 36 kształtuje się na poziomie 1:1 000 000, podczas gdy dla współczynnika równego 24 wzrasta aż do 1:20^[185].

Drugą często stosowaną metodą weryfikacji odporności posadzki na poślizg jest badanie kąta akceptowalnego α , zwane również testem rampy. Wykonuje się je opcjonalnie stopą obutą (test rampy z butem) lub stopą bosą (bosy test rampy).

Badanie kąta akceptowalnego stopą obutą opisano w CEN/TS16165 oraz w DIN 51130. Istota tego badania polega na wyznaczeniu maksymalnego kąta nachylenia posadzki w stosunku do poziomu, przy którym zaczyna się ślizgać osoba chodząca po posadzce pokrytej olejem silnikowym. Osoba ta posiada znormalizowane obuwie z odpowiednio profilowaną podeszwą. Osoba testująca chodzi po próbce posadzki, w wyprostowanej postawie, do przodu i do tyłu. Jednocześnie zmienia ulega kąt nachylenia próbki, od położenia poziomego aż do nachylenia pod kątem, przy którym osoba wykonująca testy przestaje czuć się pewnie i nie może kontynuować chodzenia. Subiektywne wpływy na badanie ograniczone są przez zastosowanie metody kalibracyjnej i wyznaczonych w ten sposób poprawek, uwzględnianych przy obliczeniach. Na podstawie wartości α_{ob} ^[186], ustalane są klasy antypoślizgowości R. Technikę badania kąta akceptowalnego stopą bosą α_{ob} ^[187] opisano DIN 51097. Stosuje się ją w przypadku posadzek przeznaczonych do użytkowania przez osoby chodzące boso, np. w obiektach basenowych. Zasada badania jest analogiczna do opisanej wcześniej, jednak człowiek chodzący po platformie ma bose stopy, zmoczone roztworem laurylosiarczynu sodu, który też pokrywa próbkę. Na podstawie wartości kąta Q_b można określić klasy antypoślizgowości zgodnie z PN- EN 13451 -1, Badanie - ze względu na konstrukcję stanowiska badawczego kąta akceptowalnego α_{ob} i α_b - można przeprowadzić wyłącznie w laboratorium.

Wartości kąta akceptowalnego α_{ob} i α_b stanowią podstawę ustalenia klas antypoślizgowości. Wartości kąta akceptowalnego α_{ob} określonego stopą obutą posłużyły

do wyróżnienia pięciu klas od R9 do R13^[188]. Najniższa odporność na poślizg cechuje rozwiązania sklasyfikowane jako R9, najwyższa zaś rozwiązania o klasie R13. Klasyfikacja ta wydaje się być najczęściej przywoływaną w specyfikacjach technicznych posadzek. Biorąc jednak pod uwagę metodykę badania - pomiar na próbce pokrytej olejem silnikowym - wątpliwość budzi jej adekwatność do budynków o funkcji innej niż produkcyjna. Wartości kąta akceptowalnego α_b określonego w badaniu stopą bosą posłużyły do wyróżnienia, zgodnie z¹⁸⁹, trzech klasy antypoślizgowości oznaczonych literami A, B i C. Najniższa odporność na poślizg cechuje rozwiązania sklasyfikowane jako A, najwyższa zaś rozwiązania o klasie C. Klasyfikacja ta jest szczególnie istotna dla obiektów basenowych.

Kolejnym sposobem określenia odporności na poślizg jest pomiar dynamicznego współczynnika tarcia (DCoF)^[190] opisany w PN-EN 13893. Do jego realizacji niezbędny jest trybometr. Aparat ten, stosowany do badań posadzek, wyposażony jest w stopkę imitującą obcas buta podbitego gumą albo skórą. Urządzenie, przemieszczając się po badanej nawierzchni, rejestruje siłę tarcia między stopką a próbką. Na tej podstawie obliczany jest dynamiczny współczynnik tarcia p , stanowiący iloraz sily tarcia i sily nacisku stopki na nawierzchnię. Urządzenie rejestruje dane zebrane przy pokonywaniu dwóch krzyżujących się ścieżek, każda o długości 1m. Ze względu na niewielkie gabaryty może być stosowane zarówno w laboratorium, jak i w obiektach. Badanie można przeprowadzić na powierzchni suchej oraz mokrej. Przyjmuje się, że posadzki, dla których wartość p jest wyższa od 0,65, można uznać za antypoślizgowe^[191]. Mając na względzie, że odporność posadzki na poślizg w wyniku działania czynników eksploatacyjnych może ulegać w trakcie użytkowania istotnym zmianom, oraz jednocześnie uwzględniając jej bezpośredni wpływ na spełnienie wymagania podstawowego dotyczącego bezpieczeństwa użytkowania obiektów, zaleca się okresową kontrolę tej właściwości. Kontrola powinna być przeprowadzona w ramach przeglądów okresowych obiektów budowlanych wykonywanych zgodnie z obowiązującymi w tym zakresie przepisami.

Odporność na poślizg decyduje o bezpieczeństwie użytkowania posadzki. Zależna jest ona od wielu czynników, w tym związanych z właściwościami materiału oraz warunkami eksploatacji posadzki. Odporność na poślizg można w sposób obiektywny zweryfikować. Do najbardziej popularnych metod należy pomiar oporu poślizgu, dynamicznego współczynnika tarcia oraz kąta akceptowalnego. Dwie pierwsze

można zastosować zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i w obiekcie. Ostatnia, ze względu na konstrukcję stanowiska badawczego, możliwa jest do zrealizowania wyłącznie w laboratorium. Wyniki badań przeprowadzonych każdą z tych metod mogą stanowić podstawę sklasyfikowania posadzki w zakresie odporności na poślizg.

3. Cel pracy

Głównym celem przedkładanej pracy doktorskiej było opracowanie technologii wytwarzania innowacyjnych środków do pielęgnacji i nabłyszczania powierzchni na bazie funkcjonalnych polisiloksanów, oraz przygotowanie do wdrożenia na rynek konsumencki preparatu, w formie aerozolowej opartego na wyżej wymienionych rozwiązaniach.

Główne założenia niniejszej pracy realizowano poprzez następujące zadania:

- 1) Przygotowanie roztworów wosków naturalnych – pszczelego, Carnauba oraz z otrębów ryżowych, w rozpuszczalnikach organicznych.
- 2) Analiza pod kątem lepkości wyżej wymienionych roztworów oraz dobór możliwych do zastosowania w aplikacji aerozolowej.
- 3) Opracowanie metodyk badań poszczególnych efektów osiągniętych przez mieszaniny
- 4) Dobór dodatku polisiloksanowego wzbogacającego formulację i pozwalającego osiągnąć pożądane efekty powierzchniowe jak połysk, trwałość warstwy, efekt antypoślizgowy czy efekt hydrofobowy.
- 5) Opracowanie warunków konfekcji w opakowania aerozolowe oraz dobór parametrów opakowań.
- 6) Opracowanie technologii wytwarzania w wielkościach półtechnicznych.
- 7) Badania użytkowe opracowanych preparatów.

Problemy badawcze:

- 1. Jakie są optymalne warunki przygotowania roztworów wosków naturalnych (pszczego, Carnauba oraz z otrębów ryżowych) w rozpuszczalnikach organicznych, aby uzyskać stabilne i jednorodne mieszaniny?**
 - Jakie właściwości chemiczne i fizyczne wosków wpływają na ich rozpuszczalność?
 - Jakie rozpuszczalniki organiczne zapewniają najlepsze parametry aplikacyjne i bezpieczeństwo użytkowania?
- 2. Jakie właściwości reologiczne (lepkość i płynność) powinny mieć roztwory wosków, aby były odpowiednie do zastosowań w aplikacji aerozolowej?**
 - W jaki sposób parametry lepkości wpływają na proces rozpylania i skuteczność pokrycia powierzchni?
 - Jakie metody modyfikacji lepkości można zastosować dla wybranych roztworów?
- 3. Jakie metody badawcze są najskuteczniejsze w ocenie efektów uzyskiwanych przez mieszaniny wosków i polisiloksanów?**
 - Jakie parametry (np. połysk, hydrofobowość, trwałość) powinny być mierzone, aby kompleksowo ocenić właściwości użytkowe preparatów?
 - Jakie standardy i normy powinny zostać uwzględnione w ocenie efektów powierzchniowych?
- 4. Jak dobrać dodatek polisiloksanowy, aby wzbogacić formulację preparatu o właściwości takie jak połysk, trwałość warstwy, efekt antypoślizgowy czy hydrofobowy?**
 - Jakie rodzaje polisiloksanów są najlepiej dostosowane do preparatów opartych na naturalnych woskach?
 - Jak zmieniają się właściwości użytkowe mieszanin w zależności od stężenia i rodzaju polisiloksanu?
- 5. Jakie są optymalne warunki konfekcji preparatów w opakowania aerozolowe, które zapewnią ich stabilność oraz skuteczność aplikacji?**
 - Jakie właściwości materiałów opakowaniowych (puszek, zaworów, gazów nośnych) wpływają na jakość i trwałość preparatu?

- Jakie parametry procesu napełniania aerozoli gwarantują bezpieczeństwo oraz wydajność produkcji?
- 6. Jak opracować technologię wytwarzania preparatów w skali półtechnicznej, aby była skalowalna do produkcji przemysłowej?**
- Jakie urządzenia i procesy należy zastosować, aby uzyskać powtarzalność parametrów produktu?
 - Jakie wyzwania związane ze skalowaniem procesu należy przewidzieć i jak je rozwiązać?
- 7. Jakie właściwości użytkowe (np. łatwość aplikacji, trwałość efektów) posiadają opracowane preparaty i jak wypadają w porównaniu z istniejącymi produktami na rynku?**
- Jakie testy użytkowe pozwolą na najbardziej wiarygodną ocenę funkcjonalności i jakości preparatów?
 - Jakie opinie i oczekiwania użytkowników mogą wpływać na dalszy rozwój produktu?

Te problemy badawcze mają na celu szczegółowe rozpracowanie zagadnień związanych z opracowaniem i wdrożeniem innowacyjnych preparatów pielęgnacyjnych, łącząc wiedzę teoretyczną z praktycznymi aspektami ich zastosowania.

4. Opis metodyki badań

4.1. Materiały stosowane w pracy

Woski wykorzystane do badań

Do badań zastosowano naturalne woski powszechnie dostępne na rynku surowców używanych w chemii gospodarczej oraz kosmetykach. Wśród wybranych materiałów znalazły się:

1. Wosk pszczeli

- o Produkt: *British Wax Beeswax 5146 – technical grade*

Wosk ten jest technicznej jakości, pozyskiwany z naturalnych źródeł, szeroko stosowany w przemyśle kosmetycznym oraz chemii gospodarczej.

2. Wosk Carnauba

- o Produkt: *British Wax 6003 – Carnauba Wax Type 3*

Wosk roślinny o wysokiej temperaturze topnienia, pozyskiwany z liści palmy kopernicji, używany głównie jako składnik ochronny i nabłyszczający.

3. Wosk z otrębów ryżowych

- o Produkt: *Linocare RBW 102 – Clariant*

Wosk roślinny pozyskiwany z otrębów ryżowych, charakteryzujący się dobrą kompatybilnością z innymi składnikami formułacji oraz właściwościami pielęgnacyjnymi.

Przedstawione powyżej woski zostały wybrane na podstawie obszernej analizy obejmującej przebadanie **30 różnych wosków dostępnych na rynku**. Proces ten wymagał przeprowadzenia szeregu badań i testów w celu dokładnego określenia właściwości fizykochemicznych każdego z nich oraz ich potencjalnej przydatności w założonym zakresie badawczym.

Wyzwania związane z badaniami

Badania nad selekcją odpowiednich wosków były niezwykle wymagające z kilku powodów:

1. Różnorodność wosków

Woski pochodzą zarówno z naturalnych źródeł (roślinnych i zwierzęcych), jak i syntetycznych procesów chemicznych. Każdy z nich charakteryzował się unikalnymi właściwościami, takimi jak temperatura topnienia, lepkość, rozpuszczalność w różnych rozpuszczalnikach, skład chemiczny oraz reakcje w specyficznych warunkach. Porównanie tych parametrów wymagało wieloetapowych testów.

2. Czasochłonność analizy

Badania wymagały przeprowadzenia wielu prób, takich jak analiza struktury chemicznej, testy kompatybilności z innymi składnikami, oraz ocena zachowania w warunkach rzeczywistych. Każda próba wymagała precyzji, a analiza wyników była niezwykle czasochłonna.

3. Standaryzacja metod

Konieczne było opracowanie i zastosowanie ujednoczonych metod badawczych, aby uzyskane wyniki były porównywalne. W niektórych przypadkach musiano dostosowywać istniejące metody, co dodatkowo komplikowało proces.

4. Trudność w dostępności niektórych surowców

Nie wszystkie woski były łatwo dostępne na rynku, a niektóre wymagały specjalnego zamówienia od dostawców z różnych regionów. To wiązało się z wydłużonym czasem oczekiwania oraz koniecznością dostosowania harmonogramu badań.

5. Wysokie wymagania jakościowe

Wosk wybrany do badań musiał spełniać szereg rygorystycznych kryteriów, takich jak odpowiednia jakość techniczna, możliwość zastosowania w kosmetykach i chemii

gospodarczej, a także właściwości proekologiczne. Wyeliminowanie materiałów niespełniających tych norm wymagało szczegółowej analizy.

Efekt końcowy

Ostatecznie, z 30 przeanalizowanych próbek, wybrano **wosk pszczele, wosk carnauba oraz wosk z otrębów ryżowych** jako najlepiej spełniające wymagania badawcze. Ich wyjątkowe właściwości oraz zgodność z przyjętymi kryteriami pozwoliły na zastosowanie ich w dalszych etapach pracy.

Wybór tych wosków był wynikiem intensywnego, żmudnego procesu badawczego, który stanowił kluczowy element realizacji projektu i przyczynił się do uzyskania rzetelnych wyników eksperymentalnych.

Rozpuszczalniki

W ramach badań użyto również następujących rozpuszczalników:

1. Terpentyna bezzapachowa

Jest to rozpuszczalnik organiczny, pozbawiony charakterystycznego zapachu, stosowany do rozcieńczania i oczyszczania. (Dostawca: Brenntag)

2. Shellsol D60

- Opis: *Benzyna lekka - węglowodory, C10-C13, n-alkany, izoalkany, cykliczne, aromatyczne <2%*

Rozpuszczalnik o wysokiej czystości, używany w przemyśle jako medium do rozcieńczania i modyfikacji właściwości mieszanin.

Wszystkie zastosowane materiały zostały wybrane z uwzględnieniem ich właściwości fizykochemicznych oraz dostępności na rynku, co pozwoliło na przeprowadzenie badań zgodnych z założeniami projektu.

Badanie fizykochemiczne wosków

Badanie fizykochemiczne wosków przeprowadzono w celu dokładnego określenia ich właściwości, które są kluczowe dla zastosowań w przemyśle chemicznym i kosmetycznym. Analizy te pozwoliły na ocenę zgodności badanych próbek z wymaganiami stawianymi materiałom stosowanym w różnych formulacjach.

Analiza temperatury topnienia/płynięcia

- Temperaturę topnienia określono przy użyciu precyzyjnego termometru laboratoryjnego i odpowiednich urządzeń do kontroli temperatury.
- Badanie to pozwoliło na zidentyfikowanie zakresu temperatur, w których woski przechodzą ze stanu stałego do ciekłego, co jest istotne przy projektowaniu procesów technologicznych.

Analiza gęstości

- Gęstość każdego wosku mierzono za pomocą piknometru. Pozyskane wartości umożliwiły ocenę objętościowych właściwości wosków w kontekście ich stosowania w mieszankach.

Rozpuszczalność

- Przeprowadzono testy rozpuszczalności wosków w różnych rozpuszczalnikach, takich jak:
 - **Terpentyna bezzapachowa (Brenntag)**
 - **Shellsol D60**
- Celem było określenie, w jakich mediach woski mogą być skutecznie rozpuszczane, co ma znaczenie przy opracowywaniu formulacji zawiesin, roztworów lub emulsji.

Spektroskopia FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

- Wykorzystano technikę FTIR (Varian FTIR) do analizy składu chemicznego badanych wosków.
- Identyfikacja grup funkcyjnych obecnych w próbkach pozwoliła na lepsze zrozumienie ich właściwości reologicznych, adhezyjnych i kompatybilności z innymi składnikami.

Badanie lepkości

Badanie lepkości przeprowadzono przy użyciu nowoczesnego lepkościomierza rotacyjnego **Anton Paar ViscoQC 300**, który jest zaawansowanym narzędziem do precyzyjnego pomiaru lepkości próbek w różnych warunkach. Parametry i metoda pomiaru zostały dobrane tak, aby uzyskać dokładne i powtarzalne wyniki, odpowiadające charakterystyce badanych wosków.

Parametry pomiaru

Prędkość obrotowa:

Badanie wykonano przy prędkości obrotowej wrzeciona wynoszącej **30 rpm** (obrotów na minutę).

Taka prędkość pozwala na równomierne działanie siły ścinającej, umożliwiając ocenę reologicznych właściwości badanych próbek.

Rodzaje wrzecion:

W trakcie badania zastosowano różne typy wrzecion: **RH7, RH6, RH5, RH4, RH3, RH2**.

Wybór wrzecion uzależniono od lepkości badanej próbki, aby zapewnić jak najwyższą dokładność pomiaru oraz uniknąć błędów wynikających z niedopasowania narzędzia do właściwości materiału.

Lepkościomierz:

Model **Anton Paar ViscoQC 300** charakteryzuje się wysoką czułością i dokładnością pomiaru, co czyni go idealnym narzędziem do badania zarówno cieczy nisko- jak i wysoko-lepkich.

Urządzenie umożliwia łatwe dostosowanie warunków testu, co było kluczowe przy pracy z próbkami o różnorodnych właściwościach.

Przebieg badania

- 1) Każda próbka została umieszczona w odpowiednim naczyniu, zgodnie z zaleceniami producenta urządzenia.
- 2) Po zamocowaniu wrzeciona i ustawieniu parametrów (30 rpm, odpowiedni typ wrzeciona) urządzenie rozpoczęło pomiar.
- 3) W trakcie testu mierzono moment obrotowy wywoływany przez próbkę, co pozwalało na obliczenie lepkości dynamicznej.
- 4) Zastosowanie różnych wrzecion umożliwiło uzyskanie wyników dla szerokiego zakresu lepkości, co było istotne ze względu na zróżnicowaną strukturę i charakterystykę badanych wosków.

Pomiar hydrofobowości powierzchni

Na oczyszczonej i osuszonej powierzchni drewnianej nanoszono cienką warstwę środka pielęgnacyjnego (ochronnego). Pozostawiano ją do całkowitego wyschnięcia.

- 1) Aplikacja kropli wody: Na tak przygotowaną powierzchnię nanoszono krople wody o objętości 0,05 ml. Dozowanie kropli odbywało się za pomocą pipety Pasteura.
- 2) Mierzono czas niezbędny do całkowitego zaniku każdej kropli (wchłonięcia, odparowania lub rozproszenia). Dłuższy czas utrzymania się kropli na powierzchni wskazywał na wyższą hydrofobowość warstwy pielęgnacyjnej.
- 3) Na podstawie zanotowanych czasów zaniku kropli określano skuteczność warstwy ochronnej w zakresie odporności na działanie wody.

Pomiar połysku

Połysk oceniano organoleptycznie, czyli poprzez wzrokową analizę intensywności i równomierności odbicia światła. W praktyce polegało to na oględzinach próbki pod jednakowym oświetleniem i stałym kątem obserwacji. Oceniano w skali 1-3, gdzie 1 brak połysku, 2 połysk zauważalny, 3 wyraźny połysk.

Pomiar poślizgu

Pomiar poślizgu prowadzono, umieszczając cienki krążek papierowy na drewnianej kształtce pokrytej warstwą pielęgnacyjną po upływie 1 godziny od jej nałożenia.

Następnie unoszono jeden z brzegów kształtki do osiągnięcia kąta 45°, obserwując zsuwanie się papieru. Całkowite zsuniecie krążka potwierdzało występowanie poślizgu.

Badanie trwałości warstwy ochronnej

Trwałość warstwy pielęgnacyjnej oceniano w kilku etapach. Najpierw oczyszczano i osuszano powierzchnię drewnianą, a następnie наносzono na nią badaną mieszaninę. Po całkowitym wyschnięciu warstwy przystępowano do właściwego testu:

- 1) Powierzchnię pokrytą warstwą pielęgnacyjną pocierano włókniną z mikrofibry w stały, powtarzalny sposób. Zliczano każdorazowe potarcie (ruchy w przód i w tył traktowano zazwyczaj jako jeden pełny cykl).
- 2) Za moment całkowitego zaniku warstwy uznawano wyraźne przetarcie się powłoki ochronnej aż do odsłonięcia pierwotnego podłoża. Liczba wykonanych potarć do osiągnięcia tego stanu była końcowym wynikiem testu.
- 3) Wyższa liczba potarć, jaką warstwa wytrzymała przed całkowitym wytarciem, świadczyła o lepszej trwałości środka pielęgnacyjnego.

Pomiar kąta zwilżania powierzchni przez wodę

Pomiar kąta zwilżania przeprowadzono przy użyciu zaawansowanego goniometru **Krüß KSA 100E**, wyposażonego w precyzyjne oprogramowanie analityczne **DSA4**. Badanie to miało na celu ocenę hydrofobowości powierzchni wosków poprzez analizę interakcji kropli wody z ich powierzchnią.

Opis urządzenia i zastosowanej metody

1. Goniometr Krüß KSA 100E

- Urządzenie umożliwia precyzyjne pomiary kąta zwilżania, dzięki zastosowaniu kamery wysokiej rozdzielczości i zautomatyzowanego systemu analizy obrazu.
- System oświetleniowy zapewnia optymalne warunki do obserwacji kształtu kropli wody na powierzchni próbki.

2. Oprogramowanie DSA4

- Zaawansowane oprogramowanie DSA4 pozwala na dokładną analizę kształtu kropli oraz obliczenie kąta zwilżania.
- Oprogramowanie to automatycznie dopasowuje krzywą Younga-Laplace'a do profilu kropli, co zwiększa precyzję wyników.

Przebieg badania

1. Przygotowanie próbek

- Powierzchnie badanych próbek wosków zostały odpowiednio przygotowane (oczyszczone i wygładzone) w celu zapewnienia jednorodnych warunków testowych.

2. Pomiar kąta zwilżania

- Na powierzchnię próbki наносono kroplę wody o objętości 2 μl za pomocą precyzyjnego dozownika.
- Kamera urządzenia rejestrowała obraz kropli, a oprogramowanie analizowało kształt oraz wyznaczało kąty kontaktowe po prawej i lewej stronie kropli.
- Wartości kąta były obliczane jako średnia z obu stron kropli.

3. Warunki testowe

- Pomiar wykonywano w kontrolowanych warunkach temperatury ($23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) i wilgotności ($50\% \pm 5\%$), aby zminimalizować wpływ czynników zewnętrznych na wyniki.

Badanie właściwości mechanicznych za pomocą nanoindenteru

Do badania właściwości mechanicznych wosków wykorzystano **nanoindenter** – zaawansowane urządzenie służące do precyzyjnej oceny parametrów takich jak twardość, moduł sprężystości czy odporność na deformacje. Nanoindentacja umożliwia analizę mechanicznych cech materiału w skali nanometrycznej, co jest szczególnie istotne przy badaniu jednorodności i odporności cienkich warstw wosków.

Opis urządzenia i jego funkcji

1. Nanoindenter

- Urządzenie wyposażone w bardzo precyzyjny wgłębnik (najczęściej wykonany z diamentu) pozwala na dokonywanie pomiarów z dokładnością do nanometrów.
- System sterowania umożliwia kontrolę siły przyłożonej do wgłębniaka, a zaawansowane sensory rejestrują przemieszczenie wgłębniaka w materiale próbki.

2. Metody pomiarowe

- Analizę przeprowadzono metodą quasi-statycznej nanoindentacji, polegającą na stopniowym zwiększaniu siły nacisku, a następnie rejestracji krzywej obciążenia i odkształcenia.
- Alternatywnie zastosowano dynamiczną metodę pomiaru modułu sprężystości (DMA), która pozwala na analizę odpowiedzi materiału na zmienne siły.

Przebieg badania

1. Przygotowanie próbek

- Powierzchnie próbek wosków zostały starannie wygładzone, aby zapewnić jednorodne warunki kontaktu wgłębniaka z materiałem.
- W celu uniknięcia wpływu zanieczyszczeń próbki zostały dokładnie oczyszczone przed pomiarem.

2. Proces pomiaru

- Wgłębnik wprowadzano w powierzchnię próbki z rosnącą siłą, a urządzenie rejestrowało głębokość penetracji w funkcji przyłożonego obciążenia.
- Po osiągnięciu maksymalnej siły nacisku nastąpiło jej stopniowe zmniejszanie, co umożliwiło określenie parametrów odkształcenia sprężystego i plastycznego.

3. Warunki testowe

- Testy przeprowadzono w kontrolowanych warunkach temperatury i wilgotności, co zapewniło powtarzalność wyników.

Analizowane parametry

- **Twardość (H):** Siła nacisku podzielona przez powierzchnię odkształcenia próbki, pozwalająca określić odporność materiału na lokalne uszkodzenia.
- **Moduł sprężystości (E):** Oznaczający zdolność materiału do powrotu do pierwotnego kształtu po usunięciu obciążenia.
- **Odształcenie plastyczne i sprężyste:** Wyznaczone z krzywej obciążenia–przemieszczenia.

Skaningowy mikroskop elektronowy

Quanta 250 FEG to zaawansowany mikroskop elektronowy wyposażony w źródło emisji polowej (FEG – Field Emission Gun), które zapewnia wyjątkową jakość obrazu oraz wysoką rozdzielczość. Urządzenie to należy do rodziny skaningowych mikroskopów elektronowych (SEM – Scanning Electron Microscope), przeznaczonych do analizy powierzchni materiałów oraz ich struktury w nanoskali.

Kluczowe cechy urządzenia

1. Źródło emisji polowej (FEG)

- Wyposażenie w źródło emisji polowej zapewnia wyjątkową stabilność wiązki elektronowej oraz wysoką jasność. Dzięki temu mikroskop umożliwia uzyskanie obrazów o wysokiej rozdzielczości, nawet przy niskim napięciu przyspieszającym.

2. Tryb pracy w zmiennych warunkach

- Quanta 250 FEG umożliwia pracę w trzech trybach: wysokiej próżni, niskiej próżni oraz w trybie środowiskowym (ESEM – Environmental SEM).
- Tryb środowiskowy pozwala na obserwację próbek w warunkach zbliżonych do naturalnych, co jest szczególnie przydatne w badaniach materiałów biologicznych, polimerów i materiałów wrażliwych na próżnię.

3. Wielofunkcyjność detektorów

- Mikroskop jest wyposażony w szeroką gamę detektorów, takich jak detektor elektronów wtórnych (SE), detektor elektronów wstecznie

rozproszonych (BSE) oraz detektor gazowy (GSED), który umożliwia analizę w trybie ESEM.

- Dodatkowo możliwe jest wykorzystanie detektora EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) do analizy składu chemicznego badanych próbek.

4. Zakres powiększeń

- Mikroskop oferuje szeroki zakres powiększeń od kilkudziesięciu do ponad miliona razy, co pozwala na dokładną analizę zarówno makroskopowych, jak i nanoskalowych struktur.

5. Kompatybilność z różnymi próbkami

- Quanta 250 FEG umożliwia badanie różnorodnych próbek, od materiałów stałych po wilgotne i biologiczne, dzięki zaawansowanemu systemowi kontrolowania warunków otoczenia w komorze mikroskopu.

Zastosowania

- **Badania materiałowe**

- Analiza mikro- i nanostruktury materiałów, takich jak metale, ceramika, polimery czy kompozyty.

- **Badania biologiczne**

- Obserwacja struktur biologicznych, tkanek i biomateriałów w naturalnych warunkach, dzięki trybowi ESEM.

- **Analiza powierzchni i defektów**

- Wysokiej rozdzielczości obrazowanie powierzchni i badanie morfologii materiałów w celu identyfikacji wad, pęknięć czy porowatości.

- **Analiza składu chemicznego**

- Możliwość wykorzystania techniki EDS w celu identyfikacji pierwiastków i analizy rozkładu ich stężenia na powierzchni próbki.

Podsumowanie

Quanta 250 FEG to niezwykle uniwersalne urządzenie badawcze, które dzięki swojej wszechstronności i zaawansowanym funkcjom znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i przemysłu. Jego zdolność do pracy w różnych warunkach próżni oraz

wsparcie dla analizy składu chemicznego sprawiają, że jest to idealne narzędzie do prowadzenia zaawansowanych badań w skali mikro- i nanometrycznej.

5. Wyniki i wnioski

Dobór składu mieszaniny wosków

Każdy z wosków został poddany serii standardowych testów laboratoryjnych zgodnie z zaleceniami norm międzynarodowych oraz dobranymi metodologiami dostosowanymi do ich specyficznych właściwości. Analizy przeprowadzono w kontrolowanych warunkach temperaturowych i wilgotnościowych, aby zapewnić powtarzalność wyników.

Badania fizykochemiczne pozwoliły na dokładne scharakteryzowanie badanych próbek wosków. Wyniki te umożliwiły:

1. Porównanie ich właściwości z oczekiwaniami przemysłowymi.
2. Wybór odpowiednich wosków do dalszych zastosowań technologicznych.
3. Zrozumienie ich potencjalnych ograniczeń i zalet w kontekście aplikacyjnym.

Dzięki kompleksowej analizie fizykochemicznej możliwe było dokonanie świadomego wyboru materiałów spełniających wymagania projektowe i użytkowe.

5.1. Metodyka badań:

5.1.1. Dobór odpowiedniego wosku

Celem tej części badań był dobór odpowiedniego wosku naturalnego. Trzy czynniki determinujące były brane pod uwagę:

- 1) Twardość (penetracja wosku) - Parametr ściśle skorelowany z temperaturą topnienia
- 2) Rozpuszczalność / kompatybilność z rozpuszczalnikiem i propelentem
mieszaninie rozpuszczalników, wosk musi się w nich odpowiednio rozpuszczać bądź tworzyć stabilną dyspersję.
- 3) Dostępność rynkową oraz aspekty cenowe surowca.

Spośród wszystkich badanych próbek dostępnych handlowo wosków, by osiągnąć wyznaczone cele wybrano następujące woski naturalne:

- a) Wosk pszczele (Britiswax 5146) nr CAS: 8012-89-3, numer EC: 232-383-7 – bielony wosk pszczele w formie białawych do białawożółtych peletek, przezroczystych przy cienkich peletkach, o drobnoziarnistej, niekryształicznej

strukturze. Parametry fizykochemiczne zastosowanego wosku pszczelego zebrano w tabeli 1:

Parametr	Jednostka	Metoda oznaczenia	Wartość
Punkt płynięcia	°C	Ph. Eur 6.0 (2.2.17)	61 – 66
Liczba kwasowa	mg KOH/g	Ph. Eur. 6.0	17 – 24
Liczba estrowa	mg KOH/g	Ph. Eur. 6.0 (2.5.2)	70 – 80
Liczba zmydłania	mg KOH/g	Ph. Eur.6.0	87 – 104
Zawartość węglowodorów	% wag.	GB/T 23414-2009	Max. 18%

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne wosku pszczelego (Britishwax 5146)

- b) Wosk Carnauba (Britishwax 6003 T3) nr CAS: 8015-86-9, numer EC: 232-399-4 - wosk Carnauba w formie jasno i ciemno żółtych, gładkich płytek. Parametry fizykochemiczne zebrano w tabeli 2:

Parametr	Jednostka	Metoda oznaczenia	Wartość
Punkt płynięcia	°C	Ph. Eur 6.0 (2.2.17)	80 – 88
Liczba kwasowa	mg KOH/g	Ph. Eur. 6.0	2 – 10
Liczba estrowa	mg KOH/g	Ph. Eur. 6.0 (2.5.2)	71 - 88
Liczba zmydłania	mg KOH/g	Ph. Eur.6.0	78 – 95
Zawartość niezmydlalna	% wag.	ISO 18609:2000	50 – 55

Tabela 2. Parametry fizykochemiczne wosku Carnauba (BritishWax 6003)

- c) Wosk z otrębów ryżowych (Clariant Licocare® RBW 102) numer CAS: 8016-60-2, numer EC: 232-409-7 – wosk z otrębów ryżowych w formie białego do szarego proszku o drobnoziarnistej strukturze. Parametry fizykochemiczne zebrano w tabeli 3:

Parametr	Jednostka	Metoda oznaczenia	Wartość
Punkt płynięcia	°C	ISO 2176	75 - 80
Liczba kwasowa	mg KOH/g	ISO 2114	45 - 55
Liczba zmydlania	mg KOH/g	ISO 3681	100 - 130

Tabela 3. Parametry fizykochemiczne Wosku z otrębów ryżowych (Clariant Licocare RBW 102)

5.1.2. Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika

Przy doborze odpowiedniego rozpuszczalnika skupiono się na aspektach ekonomicznych formulacji. Starano się wykorzystywać surowce, już dostępne szeroko na rynku, oraz o niskiej cenie, tak aby ostateczna formulacja spełniała założenia kosztowe. Z uwagi na silne właściwości lipofilowe wosków naturalnych oraz po analizie dostępnych na rynku preparatów zawierających woski naturalne, najczęściej w formie past, przyjęto poniższe rozpuszczalniki do zastosowania:

- 1) terpentyna balsamicznej – (dostawca Brenntag) nr CAS 8006-64-2 nr WE 232-350-7

o poniższych parametrach fizykochemicznych

Parametr	Jednostka	Wartość
Wygląd zewnętrzny	-	Przezroczysta ciecz
Barwa, APHA		≤ 50
Zapach	-	Charakterystyczny
Gęstość w 20 °C	g/cm ³	0,860 -0,875
Liczba kwasowa	mgKOH/g	≤ 3,0
Współczynnik załamania światła w 20°C	-	1,465 – 1,478
Całkowita zawartość terpenów bicyklicznych	% wag.	≥ 83
Zawartość beta-pinenu	% wag.	≥ 35
Zawartość alfa-pinenu	% wag.	≥ 43
Temperatura zapłonu	°C	37-40

Tabela 4. parametry fizykochemiczne Terpentyny balsamicznej

- 2) Benzyna lakowa SPIRDANE® D60 (TotalEnergies) C10-C13. Nr CAS 64742-48-9

nr WE 265-150-3 Charakteryzuje się niskimi wartościami toksykologicznymi i ekotoksykologicznymi. Posiada bardzo niski poziom związków aromatycznych

i wysoką temperaturę zapłonu, szybko odparowuje i rekomendowana do powłok dekoracyjnych o niższych wartościach fizykochemicznych:

Parametr	Jednostka	Metoda	Wartość
Kolor Saybolt	-	ASTM D156	30
Gęstość w 15 °C	g/cm ³	ISO 12185	0,806
Temperatura wrzenia	°C	ASTM D86	185 - 216
Temperatura zapłonu (tygiel zamknięty Pensky-ego-Martensa)	°C	ASTM D93	66
Szybkość parowania (eter=1)	-	DIN 53170	102
Zawartość związków aromatycznych	mg/kg	UV	< 20
Zawartość Benzenu	mg/kg	ASTM D6229	< 1
Lepkość w 20 °C	mm ² /s	ASTM D445	1,9
Napięcie powierzchniowe w 20°C	mN/m	NF EN 14370	25.1

Tabela 5. Parametry fizykochemiczne benzyny lakowej.

5.1.3 Dobór składu procentowego mieszaniny

Założenia tej części pracy opierały się na wymaganiach wynikających z doświadczeń przygotowywania wsadu aerozolowego.

- a) Możliwość zastosowania największej zawartości wosku – w celu otrzymania jak najbardziej jednorodnej struktury powierzchni. Większa ilość wosku pozwala na zwiększenie wydajności preparatu, jak i uzyskanie lepszej struktury powierzchni po zabezpieczeniu
- b) Lepkość mieszaniny nie powinna przekraczać 2000 mPas. Podyktowane jest to założeniem wynikającym z doświadczeń w zakresie aerozoli. Wyższa lepkość wsadu pojemnika aerozolowego nie pozwala na odpowiedni rozpył przy zachowaniu bezpiecznego ciśnienia w puszcze aerozolowej.

Dobór składu procentowego rozpoczęto od maksymalnie 50% wag. zawartości wosku pszczelego. Próby przygotowanych roztworów badano pod kątem gęstości oraz lepkości mieszaniny. Badanie lepkości prowadzono przy zastosowaniu lepkościomierza Anton Paar ViscoQC 300, 30 rpm, wrzeczona od RH 4, RH 3, RH 2 – w zależności od lepkości produktu.

Przygotowano rozwozy o poniższych składach (Tab 6). Jak widać z danych poniżej dopiero obniżenie zawartości wosku do 35% wag. pozwoliło dokonać pomiaru lepkości.

	A1 (50#)	A2 (45#)	A3 (40#)	A4 (35#)
Wosk pszczeli [g]	50,03	45,08	40,08	35,03
Terpentyna [g]	10,05	10,03	10,03	10,05
Benzyna lakowa [g]	40,03	45,02	49,94	55,00
Suma [g]	100,11	100,13	100,05	100,08
Lepkość [mPas]	n/d - ciało stałe *	n/d - ciało stałe	n/d - ciało stałe	17400
Gęstość [g/cm ³]	n/d - ciało stałe *	n/d - ciało stałe	n/d - ciało stałe	0,8468
Wygląd	Stała pasta	Stała pasta	Stała pasta	Lepka masa o charakterystycznym zapachu stabilna w czasie

* w przypadku ciała stałego/ wysoko lepkiej pasty nie wykonywano badań lepkości.

Parametr	A5 (30#)	A6 (25#)	A7 (20#)	A8 (15#)	A9 (10#)	A10 (5#)
Wosk pszczeli [g]	30,07	25,05	20	15	10	5
Terpentyna [g]	10,03	10,02	10	10	10	10
Benzyna lakowa [g]	60,04	65	70	75	80	85
Suma [g]	100,14	100,07	100	100	100	100
Lepkość [mPas]	12400	8500	4200	830	200	<100
Gęstość [g/cm ³]	0,8389	0,8307	0,8229	0,8152	0,8075	0,8002
Wygląd	Półpłynna masa stabilna w czasie	Płynna masa stabilna w czasie	Lepki płyn, Stabilny w czasie	Lepki płyn Stabilny w czasie	Opalizujący płyn widoczne rozwarstwienie po 3 dniach	Opalizujący płyn Widoczne rozwarstwienie po ok 3 godzinach

Tabela 6. Parametry fizykochemiczne przygotowanych mieszanek z użyciem wosku pszczelego

Na podstawie przeprowadzonej analizy tabelki można sformułować następujące kluczowe wnioski:

1. **Dobór składu procentowego** – rozpoczęto od maksymalnie 50% wagowej zawartości wosku pszczelego. Wysoka zawartość wosku uniemożliwiała pomiar lepkości co zauważono w próbach A1–A3. Dopiero obniżenie zawartości wosku do 35% wag. pozwoliło na przeprowadzenie badań lepkości mieszaniny.
2. **Lepkość i gęstość** – Wartości lepkości znacząco malały wraz z redukcją zawartości wosku. Dla próbek A4 (35% wag. wosku) lepkość wynosiła 17 400 mPas, natomiast dla A10 (5% wag. wosku) poniżej 100 mPas. Gęstość również malała wraz ze zmniejszaniem ilości wosku, osiągając wartość 0,8002 g/cm³ w próbce A10.
3. **Stabilność mieszaniny** – Przy wysokiej zawartości wosku (A1–A3) próbki pozostawały w stanie stałym, co uniemożliwiała ich analizę. Wraz ze zmniejszaniem udziału wosku mieszanina stawała się płynna. Próbka o zawartości 10% wag. wosku wykazywały oznaki rozwarstwienia po kilku dniach, a próbka A10 (5% wosku) rozwarstwiała się już po kilku godzinach.
4. **Porównanie** – Najbardziej stabilną i mierzalną próbkę uzyskano przy 25–30% wag. wosku (A5 i A6) dla półpłynnej formy oraz A7 i A8 - płynnej. Przy wyższych zawartościach wosku próbki były zbyt lepkie, natomiast przy niższych miały tendencję do rozwarstwiania.

Podsumowując, analiza danych dostarczyła cennych informacji na temat wpływu składu mieszaniny na jej właściwości reologiczne. Pozwoliło to określić optymalny skład dla uzyskania stabilnej i użytecznej formacji. Utrzymanie zawartości wosku na poziomie 25–30% formuje stabilne mieszaniny, jednak lekkość nie pozwala na zastosowanie w opakowaniu aerozolowym. Najbardziej optymalnym składem mieszaniny w tym wypadku jest 15% zawartość wosku.

Takie same pomiary przeprowadzono dla wosku z otrębów ryżowych i wosku Carnauba. Biorąc pod uwagę doświadczenia z woskiem pszczelim, oraz twardość kolonie badanych wosków. Zawartość wosku w mieszaninie badano od odpowiednio 30% i 20% dla wosku z otrębów ryżowych oraz wosku Carnauba.

	B1 (30 [#])	B2 (25 [#])	B3 (20 [#])	B4 (15 [#])	B5 (10 [#])	B6 (5 [#])	B7 (2 [#])
Wosk z otrębów ryżowych [g]	30,03	25,03	20,04	14,98	10,04	5,03	2,01
Terpentyna [g]	10,05	10,03	10,02	10,03	10,02	10,04	10,05
Benzyna lakowa [g]	60,03	65	70,03	75,05	80,06	85,04	88,03
Suma [g]	100,11	100,06	100,09	100,06	100,12	100,11	100,09
Lepkość [mPas]	32500	22400	12600	8200	3300	1100	<100
Gęstość [g/cm ³]	0,8458	0,8473	0,8383	0,8290	0,8200	0,8114	0,8063
Wygląd	Próba stabilna w czasie	Próba stabilna w czasie	Próba stabilna w czasie	Próba stabilna w czasie	Próba stabilna w czasie	Widoczne rozwarstwienie po 2 dniach	widoczne rozwarstwienie po 3 godz.

Tabela 7. Parametry fizykochemiczne przygotowanych mieszanek z użyciem wosku z otrębów ryżowych.

Analiza mieszanek z woskiem z otrębów ryżowych: wartości lepkości były najwyższe dla próbki B1 (30% wosku) – 32 500 mPas, natomiast dla próbki B7 (2% wosku) lepkość spadła poniżej 100 mPas. Próbki B1–B5 wykazywały stabilność w czasie, natomiast próbka B6 rozwarstwiała się po 2 dniach, a B7 już po 3 godzinach.

	C1 (20 [#])	C2 (15 [#])	C3 (10 [#])	C4 (5 [#])	C5 (2 [#])
Wosk Carnauba [g]	20,04	15,10	10,12	5,02	2,01
Terpentyna [g]	10,02	10,04	10,02	10,03	10,00
Benzyna lakowa [g]	69,95	75,07	80,03	85,1	88,03
Suma [g]	100,01	100,21	100,17	100,15	100,04
Lepkość [mPas]	17600	12200	8400	1600	<100
Gęstość [g/cm ³]	0,8286	0,8194	0,8107	0,8016	0,7964
Stabilność	Stabilna w czasie	Stabilna w czasie	Rozwarstwiona po 4 dniach	Rozwarstwienie po 5 godzinach	rozwarstwianie po 30 min

Tabela 8. Parametry fizykochemiczne przygotowanych mieszanek z użyciem wosku Carnauba.

Analiza mieszanek z woskiem Carnauba: dla tej grupy mieszanek lepkość malała od 17 600 mPas (C1 – 20% wosku) do poniżej 100 mPas (C5 – 2% wosku). Stabilność była zachowana w próbkach C1 i C2, natomiast od C3 obserwowano stopniowe rozwarstwianie – po 4 dniach (C3), 5 godzinach (C4) i już po 30 minutach (C5).

Podsumowanie:

Z przygotowanych roztworów wosków tylko jedna kombinacja komponentów dawała rezultaty zgodne z pierwotnymi założeniami. Mianowicie roztwór zawierający wosk pszczeli w stężeniu ok. 15 % wag. Próba A8. Pozostałe roztwory wosków zostały odrzucone z dwóch powodów:

- za wysoka lepkość mas: Próby A1,A2,A3,A4, A5, A6, A7, B1, B2, B3, B4, B5, C1, C2, C3

- brak stabilności w czasie: A9, A10, B6, B7, C4, C5.

Stabilność roztworów w czasie silnie wpływa na proces produkcyjny w zakresie konfekcjonowania. Niestabilna w czasie baza - charakteryzująca się rozwarstwieniem wymusza konieczność mieszania masy w trakcie konfekcjonowania, co w warunkach produkcyjnych może powodować zapowietzenia rurociągów tym samym nieodpowiednią konfekcję i zwiększony odrzut (procent wyrobów napełnionych niezgodnie z normą masy).

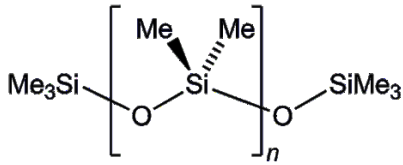
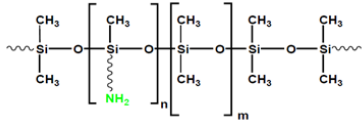
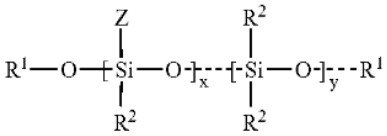
5.1.4. Wprowadzenie funkcyjnych siloksanów

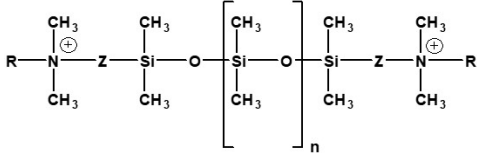
W dalszej kolejności podjęto próbę wprowadzenia odpowiedniego siloksanu, do wytypowanej w poprzednich badaniach mieszanki. W poniższej tabeli zawarto stosowane dostępne produkty handlowe.

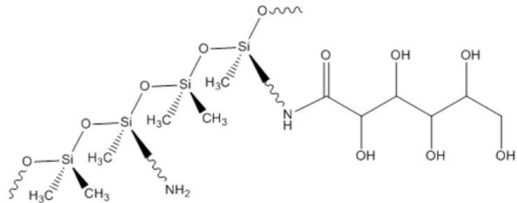
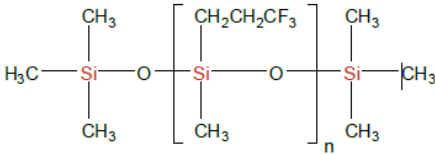
Nazwa handlowa	Nazwa chemiczna skrócona
BLUESIL FLD 47V100	Polidimetylosiloksan (lepkość 100 mm ² /s)
BLUESIL FLD EXTRASOFT	Aminosiloksan
TEGO® Polish Additiv C 3191	Aminofunkcyjny alkoksy-dialkilopolisiloksan
BEAUSIL QUAT 255	Silikon Quat
BEAUSIL AMO 902	Aminocukrowy siloksan
SiSiB FF 9020 - 300	Fluorosiloksan
Rewocare BDS 15	Polyeter siloksan
BELSIL® CM 7026 VP	Alkilosiloksan – wosk silikonowy
BELSIL® PDM 1000	Modyfikowany grupą fenyłową polydimetylosiloksan

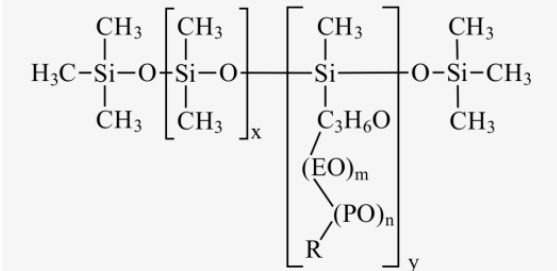
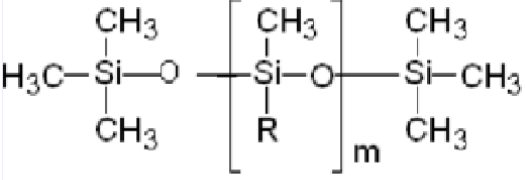
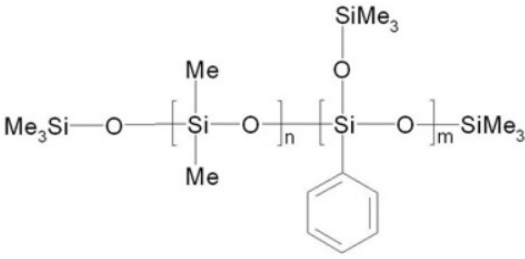
Tabela 9. Nazwy i rodzaje siloksanów stosowanych w badaniu.

Poniżej zestawiono wszelkie parametry badanych siloksanów stosowanych do wytworzenia warstw zabezpieczających:

BLUESIL FLD 47V100	Polidimetylosiloksan	
<p>Podstawowe parametry fizykochemiczne; Wygląd zewnętrzny: Bezbarwna ciecz Zawartość substancji lotnych: $\leq 0,50\%$ Lepkość kinematyczna w 25° C [mm²/s] : 95,0 - 105,0</p>		
BLUESIL FLD EXTRASOFT	Aminosiloksan	
<p>Podstawowe parametry fizykochemiczne: Wygląd zewnętrzny: Lepka, klarowna ciecz, bezbarwna do lekko słomkowej Gęstość 20°C: 0,971 – 0,973 g/cm³ Lepkość kinematyczna 25 °C: 4000-5000, mm².s, Zawartość amin: 3500 – 4500 ppm N</p>		
TEGO® Polish Additiv C 3191	Aminofunkcyjny alkoksy- dialkilopolisiloksan	
<p>Wygląd zewnętrzny: Lepka, klarowna ciecz, bezbarwna do lekko słomkowej Gęstość 20°C: 0,97 – 0,99 g/cm³ Lepkość: Lepkość kinematyczna 25 °C: 50-150, mm².s,</p>		

BEAUSIL QUAT 255	Silikon Quat	 <p>R – łańcuch alkilowy</p>
<p>Wygląd zewnętrzny: Bezbarwna do żółtego, ciecz</p> <p>Zawartość substancji aktywnej: 100%</p> <p>Gęstość: 0,99 – 1,01 g/cm³</p> <p>Lepkość kinematyczna 25 °C: 4000-5000, mm².s</p>		

BEAUSIL AMO 902	Aminocukrowy siloksan	
<p>Wygląd zewnętrzny: Bezbarwna do żółtego, ciecz</p> <p>Lepkość (Brookfield) 2000 – 8000 cP</p> <p>Gęstość: 0,99 – 1,01 g/cm³</p> <p>Zawartość azotu: ok. 0,2%</p> <p>Zawartość substancji aktywnej: 100%</p>		
SiSiB FF 9020 - 300	Fluorosiloksan	
<p>Wygląd zewnętrzny: Bezbarwna ciecz</p> <p>Lepkość 25°C : 300 mPa·s</p> <p>Zawartość substancji lotnych: <5%</p> <p>Temp. topnienia: - 47°C</p> <p>Temperatura zapłonu: > 260°C</p>		

<p>Rewocare BDS 15</p>	<p>Polieter-siloksan</p>	
<p>Wygląd zewnętrzny: Bezbarwna ciecz</p> <p>Punkt zmętnienia: 4% w wodzie: 50-60 °C</p> <p>Napięcie powierzchniowe 0.25 g/l [25 °C, mN/m]: 22-23</p>		
<p>BELSIL® CM 7026 VP</p>	<p>Alkilosiloksan - воск silikonowy</p>	 <p>R = Alkyl rest</p>
<p>Wygląd zewnętrzny: Białe do kremowego ciało stałe</p> <p>Teperatura topnienia: ~70 °C</p>		
<p>BELSIL® PDM 1000</p>	<p>polidimetylosiloksan zmodyfikowany fenylami</p>	
<p>Wygląd zewnętrzny: Bezbarwna ciecz</p> <p>Gęstość 25 °C: 1,05- 1,09</p> <p>Lepkość kinematyczna w 25 °C : ok. 1000 mm²/s</p> <p>Temperatura zapłonu: ok. 285 °C</p> <p>Współczynnik refrakcji : 1.461</p>		

Procedura przygotowania mieszaniny badanej

Poddane badaniu mieszaniny przygotowywano w następujący sposób:

1. W odpowiednim naczyniu laboratoryjnym odważano wosk pszczeli i benzynę lakową w proporcjach zgodnych z założeniami eksperymentalnymi.
2. Umieszczono naczynie w łaźni wodnej i rozpocząć podgrzewanie do temperatury 40–50°C, mieszając mechanicznie do całkowitego rozтворzenia wosku. Utrzymywano temperaturę i kontynuowano mieszanie przez 5–10 minut, aż do uzyskania jednorodnej fazy.
3. W osobnym naczyniu laboratoryjnym odmierzone terpentynę. Dodano do niej odpowiednią ilość polisiloksanu, zapewniając jego stopniowe dodawanie pod ciągłym mieszaniem.
4. Po schłodzeniu roztworu wosku pszczelego i benzyny lakowej do ok. 25°C, rozpoczynano powolne dodawanie mieszaniny terpentyny i polisiloksanu. Prowadzono mieszanie mechaniczne przez ok. 10–15 minut, zapewniając równomierne rozprowadzenie składników i unikając wytrącania się frakcji stałych.

Po uzyskaniu jednorodnej formułacji próbki pozostawiano do stabilizacji przez określony czas przed przeprowadzeniem badań właściwości fizykochemicznych i aplikacyjnych.

W celu osiągnięcia zakładanych właściwości produktów do składu mieszaniny składającej się z wosku naturalnego i rozpuszczalnika przeprowadzono badania nad doбором ilości dodatku siloksanowego w przedziale 1–5% wag. w odstępach co 1%. Każdą z pięciu uzyskanych formułacji (zawierających odpowiednio 1%, 2%, 3%, 4% i 5% siloksanu), po naniesieniu na drewno nielakierowane i wysuszeniu poddawano ocenie właściwości użytkowych, obejmujących: hydrofobowość, połysk, poślizg oraz trwałość warstwy ochronnej zgodnie z przytoczonymi wcześniej metodami badań. Połysk i poślizg sprawdzano, również bezpośrednio po naniesieniu, w celu przybliżenia sposobu użytkowania w warunkach nielaboratoryjnych.

	Przybliżony % wag				
Wosk pszczeli	15	15	15	15	15
Terpentyna	10	10	10	10	10
Benzyna lakowa	74	73	72	71	70
BLUESIL FLD 47V100	1	2	3	4	5
Hydrofobowość (kroplenie)	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni
Połysk	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk po wyschnięciu	Połysk po wyschnięciu
Poślizg	Silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	Silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	Silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	Silny poślizg zaraz po aplikacji, poślizg po wyschnięciu	Silny poślizg zaraz po aplikacji, poślizg po wyschnięciu
Trwałość warstwy	Zanik po 10 potarciach	Zanik po 10 potarciach	Zanik po 10 potarciach	Zanik po 10 potarciach	Zanik po 10 potarciach

Tabela 10. Cechy użytkowe mieszanki zawierającej BLUESIL FLD 47V100.

Interpretacja wyników powyższej tabeli wskazuje na wpływ zwiększającego się udziału BLUESIL FLD 47V100 (płynnego siloksanu) na właściwości warstwy ochronnej. Właściwości hydrofobowe nie zmienia się w całym zakresie – krople wody rozlewają się po powierzchni niezależnie od zawartości BLUESIL FLD 47V100. Oznacza to, że dodatek siloksanu w testowanych ilościach nie wpływa na hydrofobowość systemu, a zabezpieczenie nie jest wystarczające. Dla prób o zawartości od 1% do 3% połysk zanika po wyschnięciu, co sugeruje, że obecność siloksanu w tych ilościach nie jest wystarczająca do utrwalenia efektu wizualnego.

W próbach z 4% i 5% BLUESIL FLD 47V100 połysk jest widoczny także po wyschnięciu, co oznacza, że taka zawartość siloksanu przyczynia się do poprawy właściwości optycznych warstwy. W przypadku prób zawierających 1–3% BLUESIL FLD 47V100 poślizg jest odczuwalny zaraz po aplikacji, ale zanika po wyschnięciu. W próbach z 4% i 5% BLUESIL FLD 47V100 poślizg utrzymuje się również po wyschnięciu, co sugeruje, że powyżej pewnego progu siloksan zaczyna wpływać na właściwości powierzchniowe, zapewniając dłuższą trwałość efektu poślizgu. W całym

zakresie badań trwałość warstwy pozostaje niezmienna – zanik po 10 potarciach. Ilość BLUESIL FLD 47V100 w tej formulacji nie poprawia odporności mechanicznej powłoki.

	Przybliżony % wag				
Wosk pszczeli	15	15	15	15	15
Terpentyna	10	10	10	10	10
Benzyna lakowa	74	73	72	71	70
BLUESIL FLD EXTRASOFT	1	2	3	4	5
Hydrofobowość (kroplenie)	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople pozostają do wyschnięcia	Krople pozostają do wyschnięcia	Krople pozostają do wyschnięcia
Połysk	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu	Słaby połysk po wyschnięciu	Słaby połysk po wyschnięciu
Poślizg	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu
Trwałość warstwy	Zanik po 10 potarciach	Zanik po 15 potarciach	Zanik po 18 potarciach	Zanik po 10 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach

Tabela 11. Cechy użytkowe mieszanki zawierającej BLUESIL FLD EXTRASOFT.

W próbach z 1% i 2% BLUESIL FLD EXTRASOFT krople rozlewają się po powierzchni, w próbce z 3% i wyższych stężeniach BLUESIL FLD EXTRASOFT krople pozostają na powierzchni do wyschnięcia, co sugeruje wzrost hydrofobowości wraz ze wzrostem stężenia siloksanu. W próbkach do 3% połysk zanika po wyschnięciu, co oznacza, że dodatek na tym poziomie nie wpływa na właściwości optyczne powłoki. Przy stężeniu 4–5% pojawia się słaby połysk po wyschnięciu, co wskazuje, że wyższa zawartość siloksanu zaczyna poprawiać efekt wizualny. W całym zakresie badań poślizg występuje wyłącznie zaraz po aplikacji i zanika po wyschnięciu. Dodatek nie wpływa na śliskość warstwy po jej utwardzeniu, co może być korzystne w przypadku formulacji. Dla 1% warstwa zanika po 10 potarciach, co sugeruje niską odporność mechaniczną. Przy 2% i 3% trwałość wzrasta odpowiednio do 15 i 18 potarć, co wskazuje na pozytywny wpływ na spójność powłoki. Przy 4% trwałość wraca do 10 potarć, co może sugerować nieoptymalne rozproszenie lub niekorzystny wpływ na strukturę warstwy. Może to również oznaczać błąd pomiarowy w wypadku tej próby. Najwyższa zawartość (5%)

znacząco poprawia trwałość powłoki – warstwa pozostaje nawet po 30 potarciach, co świadczy o jej lepszej odporności mechanicznej.

	Przybliżony % wag				
Wosk pszczeli	15	15	15	15	15
Terpentyna	10	10	10	10	10
Benzyna lakowa	74	73	72	71	70
TEGO® Polish Additiv C 3191	1	2	3	4	5
Hydrofobowość (kroplenie)	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople pozostają do wyschnięcia	Krople pozostają do wyschnięcia	Krople pozostają do wyschnięcia
Połysek	Połysek zanika po wyschnięciu	Połysek zanika po wyschnięciu	Połysek pozostaje po wyschnięciu	Połysek pozostaje po wyschnięciu	Połysek pozostaje po wyschnięciu
Poślizg	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu
Trwałość warstwy	Zanik po 10 potarciach	Zanik po 15 potarciach	Zanik po 20 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach

Tabela 12. Cechy użytkowe mieszanki zawierającej TEGO Polish Additiv C3191.

Przy niższych stężeniach TEGO® Polish Additiv C 3191 (1–2%) krople rozlewają się po powierzchni, co wskazuje na brak istotnej hydrofobowości. Od 3% wzwyż krople pozostają do wyschnięcia, co oznacza, że składnik ten zaczyna wpływać na hydrofobowość, zwiększając odporność powierzchni na wodę. Przy 1–2% połysek zanika po wyschnięciu, co oznacza, że na tym poziomie dodatek nie wpływa na właściwości optyczne warstwy. W próbie z 3% i wyższych stężeniach połysek pozostaje po wyschnięciu, co wskazuje, że TEGO® Polish Additiv C 3191 w tych ilościach poprawia wizualny efekt powłoki. Niezależnie od stężenia składnika, silny poślizg występuje zaraz po aplikacji, ale zanika po wyschnięciu. TEGO® Polish Additiv C 3191 nie wpływa na końcową śliskość warstwy, co może być korzystne w przypadku zastosowań wymagających powierzchni bez efektu poślizgu. Wzrost zawartości składnika znacząco poprawia trwałość powłoki: Dla 1% warstwa zanika po 10 potarciach, co wskazuje na niską odporność mechaniczną. Przy 2% trwałość wzrasta do 15 potarć, a przy 3% do 20, co sugeruje stopniową poprawę spójności warstwy. Najlepsze wyniki osiągnięto przy 4–5%, gdzie warstwa utrzymuje się nawet po 30 potarciach, co świadczy o wyraźnym wzroście odporności mechanicznej.

	Przybliżony % wag				
	15	15	15	15	15
Wosk pszczeli	15	15	15	15	15
Terpentyna	10	10	10	10	10
Benzyna lakowa	74	73	72	71	70
BEAUSIL QUAT 255	1	2	3	4	5
Hydrofobowość (kroplenie)	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni
Połysk	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu	Słaby połysk po wyschnięciu	Słaby połysk po wyschnięciu
Poślizg	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu
Trwałość warstwy	Zanik po 10 potarciach	Zanik po 10 potarciach	Zanik po 10 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach

Tabela 13. Cechy użytkowe mieszanki zawierającej BEAUSIL QUAT255

W całym zakresie stężeń BEAUSIL QUAT 255 krople wody rozlewają się po powierzchni, co wskazuje na brak istotnego wpływu tego składnika na hydrofobowość powłoki. Oznacza to, że dodatek ten nie zwiększa odporności na wilgoć ani nie zapobiega wnikananiu wody w powierzchnię. W próbce z 1–3% połysk zanika po wyschnięciu, co oznacza, że składnik ten nie wpływa na właściwości optyczne powłoki w tych ilościach. W przypadku wyższych stężeń (4–5%) pojawia się słaby połysk po wyschnięciu, co sugeruje, że BEAUSIL QUAT 255 może w pewnym stopniu poprawiać efekt wizualny powłoki, jednak nie jest to znacząca zmiana. We wszystkich próbach występuje silny poślizg zaraz po aplikacji, który zanika po wyschnięciu. W przypadku prób z 1–3% BEAUSIL QUAT 255 warstwa zanika po 10 potarciach, co wskazuje na brak istotnej poprawy odporności mechanicznej powłoki. W próbce z 4% i 5% warstwa pozostaje po 30 potarciach, co oznacza, że przy wyższych stężeniach BEAUSIL QUAT 255 wyraźnie zwiększa trwałość i odporność mechaniczną powłoki.

	Przybliżony % wag				
Wosk pszczeli	15	15	15	15	15
Terpentyna	10	10	10	10	10
Benzyna lakowa	74	73	72	71	70
BEAUSIL AMO 902	1	2	3	4	5
Hydrofobowość (kroplenie)	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni
Połysk	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu
Poślizg	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu
Trwałość warstwy	Zanik po 10 potarciach	Zanik po 15 potarciach	Zanik po 15 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach

Tabela 14. Cechy użytkowe mieszanki zawierającej BEAUSIL AMO902

W całym zakresie stężeń BEAUSIL AMO 902 krople wody rozlewają się po powierzchni, co oznacza, że składnik ten nie wykazuje istotnych właściwości hydrofobowych i nie zwiększa odporności powłoki na wilgoć. Niezależnie od ilości BEAUSIL AMO 902, połysk zanika po wyschnięciu. We wszystkich próbach poślizg występuje wyłącznie zaraz po aplikacji i zanika po wyschnięciu. Oznacza to, że BEAUSIL AMO 902 nie wpływa na końcową śliskość warstwy, co może być korzystnie interpretowane. W próbkach z 1% BEAUSIL AMO 902 warstwa zanika po 10 potarciach. Przy 2–3% trwałość wzrasta do 15 potarć, co sugeruje stopniową poprawę kohezji warstwy, choć nadal nie jest to wynik znaczący. Najlepsze efekty uzyskano przy 4–5% BEAUSIL AMO 902, gdzie warstwa pozostaje po 30 potarciach, co wskazuje na wyraźną poprawę trwałości mechanicznej powłoki.

	Przybliżony % wag				
Wosk pszczeli	15	15	15	15	15
Terpentyna	10	10	10	10	10
Benzyna lakowa	74	73	72	71	70
SiSiB FF 9020 - 300	1	2	3	4	5
Hydrofobowość (kroplenie)	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni
Połysek	Połysek zanika po wyschnięciu	Połysek zanika po wyschnięciu	Połysek zanika po wyschnięciu	Połysek zanika po wyschnięciu	Połysek zanika po wyschnięciu
Poślizg	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu
Trwałość warstwy	Zanik po 10 potarciach	Zanik po 15 potarciach	Zanik po 20 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach

Tabela 15. Cechy użytkowe mieszanki zawierającej SiSiB FF 9020-300.

W całym zakresie stężeń krople wody rozlewają się po powierzchni, co wskazuje, że SiSiB FF 9020 - 300 nie wpływa na hydrofobowość powłoki i nie zwiększa jej odporności na wodę. Połysek zanika po wyschnięciu niezależnie od ilości dodanego składnika, nie wpływa na jej zdolność do utrzymywania połysku po utwardzeniu. W każdej próbce poślizg jest silny zaraz po aplikacji, ale całkowicie zanika po wyschnięciu. Oznacza to, że dodatek ten nie wpływa na trwałość efektu śliskości i nie zapewnia długotrwałego wygładzenia powierzchni. W przypadku prób z 1% SiSiB FF 9020 - 300 warstwa zanika po 10 potarciach, co wskazuje na niską odporność mechaniczną. Przy 2% trwałość wzrasta do 15 potarć, a przy 3% do 20, co sugeruje stopniową poprawę struktury warstwy. Najlepsze efekty uzyskano przy 4–5%, gdzie warstwa pozostaje po 30 potarciach, co oznacza, że w wyższych stężeniach znacząco poprawia trwałość powłoki i jej odporność na ścieranie.

	Przybliżony % wag				
	15	15	15	15	15
Wosk pszczeli	15	15	15	15	15
Terpentyna	10	10	10	10	10
Benzyna lakowa	74	73	72	71	70
Rewocare BDS 15	1	2	3	4	5
Hydrofobowość (kroplenie)	Krople rozlewają się poniżej minuty	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni
Połysek	Połysek zanika po wyschnięciu	Połysek zanika po wyschnięciu	Połysek zanika po wyschnięciu	Połysek zanika po wyschnięciu	Połysek zanika po wyschnięciu
Poślizg	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu
Trwałość warstwy	Zanik po 10 potarciach	Zanik po 15 potarciach	Zanik po 20 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach

Tabela 16. Cechy użytkowe mieszanki zawierającej REWOCARE BDS15.

Przy 1% Rewocare BDS 15 krople rozlewają się poniżej minuty, co oznacza minimalną poprawę w zakresie hydrofobowości powłoki. W stężeniach od 2% do 5% krople rozlewają się po powierzchni, co wskazuje na brak istotnego wpływu na zwiększenie odporności na wilgoć. Składnik ten nie zapewnia trwałej hydrofobowej ochrony powłoki. W całym zakresie stężeń połysek zanika po wyschnięciu. Poślizg jest silny zaraz po aplikacji, ale całkowicie zanika po wyschnięciu, niezależnie od zawartości składnika. Składnik ten nie wpływa na długotrwały efekt śliskości powierzchni. Trwałość powłoki wyraźnie poprawia się wraz ze wzrostem stężenia. Przy 1% warstwa zanika po 10 potarciach, co wskazuje na niską odporność na ścieranie. Stężenie 2% zwiększa trwałość do 15 potarć, a 3% do 20 potarć, co pokazuje stopniowe wzmocnienie warstwy. W najwyższych stężeniach (4–5%) warstwa pozostaje po 30 potarciach, co świadczy o znacznej poprawie odporności mechanicznej.

	Przybliżony % wag				
Wosk pszczeli	15	15	15	15	15
Terpentyna	10	10	10	10	10
Benzyna lakowa	74	73	72	71	70
BELSIL® CM 7026 VP	1	2	3	4*	5*
Hydrofobowość (kroplenie)	Krople rozlewają się poniżej minuty	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni
Połysk	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu
Poślizg	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu
Trwałość warstwy	Zanik po 10 potarciach	Zanik po 10 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach

Uwaga: dla 4% i 5% wag. odnotowano wzrost lepkości.

Tabela 17. Cechy użytkowe mieszanki zawierającej BELSIL CM7026.

Przy stężeniu 1% krople rozlewają się poniżej minuty, co może sugerować minimalny wpływ BELSIL® CM 7026 VP na właściwości hydrofobowe. W stężeniach 2% i wyższych krople rozlewają się po powierzchni, co oznacza, że składnik ten nie poprawia odporności powłoki na wodę i nie zwiększa jej hydrofobowości. W całym zakresie badań połysk zanika po wyschnięciu, co wskazuje, że BELSIL® CM 7026 VP nie wpływa na właściwości optyczne powłoki i nie poprawia jej zdolności do utrzymywania połysku po aplikacji. Poślizg jest silny zaraz po aplikacji, ale zanika po wyschnięciu niezależnie od zawartości BELSIL® CM 7026 VP. Składnik ten nie ma wpływu na końcową śliskość powierzchni. W próbkach z 1% i 2% BELSIL® CM 7026 VP warstwa zanika po 10 potarciach. Wraz ze wzrostem zawartości składnika trwałość warstwy poprawia się – warstwa pozostaje po 30 potarciach, co oznacza znaczne zwiększenie odporności na ścieranie. W najwyższych stężeniach (4% i 5%) trwałość utrzymuje się na tym samym poziomie, co oznacza, że dalsze zwiększanie ilości BELSIL® CM 7026 VP nie prowadzi do dalszej poprawy wytrzymałości mechanicznej. Warto w tym wypadku zwrócić uwagę na znaczne podniesienie lekkości przygotowanej próby. Co jest zrozumiałe przy dodatku Alkilosiloksan - wosk silikonowy silikonowego o wysokiej temp. topnienia.

	Przybliżony % wag				
Wosk pszczeli	15	15	15	15	15
Terpentyna	10	10	10	10	10
Benzyna lakowa	74	73	72	71	70
BELSIL® PDM 1000	1	2	3	4*	5*
Hydrofobowość (kroplenie)	Krople rozlewają się poniżej minuty	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni	Krople rozlewają się po powierzchni
Połysk	Połysk zanika po wyschnięciu	Połysk pozostaje po wyschnięciu	Połysk pozostaje po wyschnięciu	Połysk pozostaje po wyschnięciu	Połysk zanika po wyschnięciu
Poślizg	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu	silny poślizg zaraz po aplikacji, brak poślizgu po wyschnięciu
Trwałość warstwy	Zanik po 10 potarciach	Zanik po 10 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach	Warstwa pozostaje po 30 potarciach

Tabela 18. Cechy użytkowe mieszanki zawierającej BELSIL CM7026.

Uwaga: dla 4 i 5% wag. odnotowano rozwarstwianie się preparatu.

Przy stężeniu 1% krople rozlewają się poniżej minuty, co może wskazywać na niewielką poprawę hydrofobowości w początkowej fazie aplikacji. W stężeniach 2% i wyższych krople rozlewają się po powierzchni, co sugeruje, że BELSIL® PDM 1000 nie zwiększa odporności powłoki na wodę ani nie nadaje jej właściwości hydrofobowych. Przy 1% połysk zanika po wyschnięciu, co oznacza brak jego stabilizacji w powłoce. W zakresie 2–4% połysk pozostaje po wyschnięciu. Przy 5% połysk ponownie zanika, co może oznaczać przesylenie struktury dodatkiem, co skutkuje rozpraszaniem światła lub zmianą właściwości filmu. Niezależnie od zawartości poślizgu jest silny zaraz po aplikacji, ale zanika po wyschnięciu. W próbkach z 1% i 2% warstwa zanika po 10 potarciach - na niską odporność na ścieranie. Przy 3% i wyższych stężeniach trwałość powłoki wyraźnie się poprawia – warstwa pozostaje po 30 potarciach. Warto zauważyć, że w przypadku dodatku modyfikowanego grupą fenylową polydimetylosiloksanu pojawiło się rozwarstwienie prób w czasie.

5.1.5 Podsumowanie wyników badań mieszanek z dodatkiem siloksanów

W przeprowadzonych testach oceniano wpływ różnych dodatków na właściwości powłoki ochronnej opartej na wosku pszczelim, terpentynie i benzynie lakowej. Analizowano parametry takie jak hydrofobowość, połysk, poślizg oraz trwałość warstwy w zależności od stężenia poszczególnych składników.

a) Hydrofobowość

Większość testowanych dodatków nie wykazała znaczącego wpływu na hydrofobowość powłoki. W wielu przypadkach krople rozlewały się po powierzchni niezależnie od stężenia dodatku, co wskazuje na brak skutecznej hydrofobizacji. Jednak BLUESIL FLD EXTRASOFT i TEGO Polish Additiv C 3191 w stężeniach 4–5% wykazały wyraźną poprawę tej cechy, powodując, że krople pozostawały na powierzchni do wyschnięcia, co świadczy o lepszej wodoodporności.

b) Połysk (utrzymanie efektu wizualnego)

Część dodatków, takich jak BELSIL PDM 1000 czy BELSIL CM 7026 VP, wykazywała chwilową poprawę połysku, jednak efekt ten zanikał w najwyższych stężeniach. Natomiast w przypadku BLUESIL FLD EXTRASOFT i TEGO Polish Additiv C 3191, połysk pozostawał stabilny w stężeniach 4–5%, co oznacza, że składniki te skutecznie poprawiają właściwości optyczne powłoki.

c) Poślizg (odczucie po aplikacji i po wyschnięciu)

We wszystkich testowanych próbkach poślizg był wyczuwalny zaraz po aplikacji, ale w większości przypadków zanikał po wyschnięciu. Wysokie stężenia niektórych dodatków, takich jak BELSIL AMO 902 czy SiSiB FF 9020 - 300, nie miały wpływu na trwałość efektu śliskości. BLUESIL FLD EXTRASOFT i TEGO Polish Additiv C 3191 zapewniły brak poślizgu po wyschnięciu, co jest korzystne w kontekście stabilności użytkowej powłoki.

d) Trwałość warstwy (odporność mechaniczna na ścieranie)

Znaczna część dodatków wykazywała poprawę trwałości powłoki przy wyższych stężeniach, jednak tylko w niektórych przypadkach efekt ten był trwały i znaczący. BLUESIL FLD EXTRASOFT oraz TEGO Polish Additiv C 3191 w stężeniach 4–5% wykazały najwyższą odporność mechaniczną – powłoka pozostawała nienaruszona nawet po 30 potarciach. Inne dodatki (np. BEAUSIL QUAT 255, Rewocare BDS 15)

osiągało podobny efekt, ale bez dodatkowych korzyści, takich jak połysk czy hydrofobowość.

Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników BLUESIL FLD EXTRASOFT i TEGO Polish Additiv C 3191 w stężeniu 5% okazały się najlepszymi dodatkami do poprawy właściwości powłoki ochronnej. W przeciwieństwie do innych testowanych składników, te dwa dodatki zapewniają skuteczną hydrofobowość, trwałą połysk, brak poślizgu po wyschnięciu, najwyższą odporność mechaniczną – warstwa pozostaje nienaruszona nawet po intensywnym pocieraniu.

W związku z tym BLUESIL FLD EXTRASOFT oraz TEGO Polish Additiv C 3191 do dalszych badań w ilościach 5% wagowych. Próbki oznaczono jako PIV oraz PVIII odpowiednio (jak w Tabeli 19 i 20).

	% wag
	P IV
Wosk pszczeli	15
Terpentyna	10
Benzyna lakowa	70
BLUESIL FLD EXTRASOFT	5

Tabela 19. Ostateczne składki mieszaniny z wykorzystaniem BLUESIL FLD EXTRASOFT

	% wag
	P VIII
Wosk pszczeli	15
Terpentyna	10
Benzyna lakowa	70
TEGO® Polish Additiv C 3191	5

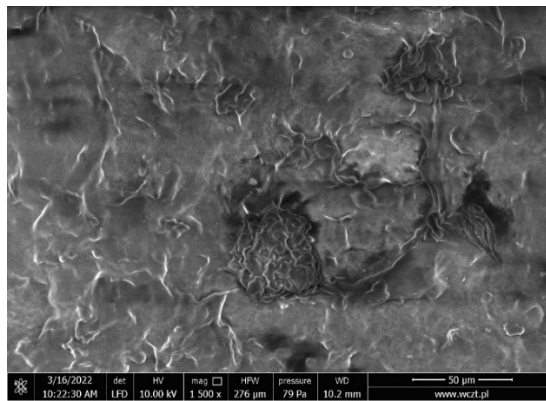
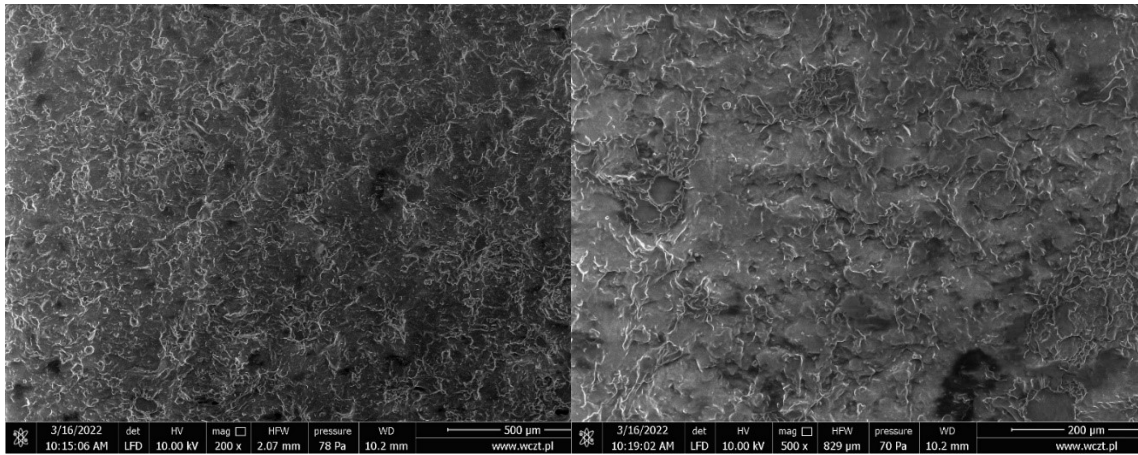
Tabela 20. Ostateczne składki mieszaniny z wykorzystaniem BLUESIL FLD EXTRASOFT.

Należy podkreślić, że badania te miały na celu ocenę różnych grup funkcyjnych polisiloksanów pod względem ich zdolności do oddziaływania z podłożem w celu stworzenia pożądanego warstwy ochronnej. W tym celu sprawdzono dostępne rynkowo metylosiloksany, alkilosiloksany, fluorosiloksany, fenylosiloksany, aminosiloksany, pochodne cukrowe siloksanów oraz pochodne etoksyłowane / propyloksyłowane. Opracowano bazową recepturę preparatów, w skład której wchodziły naturalne woski, rozpuszczalniki organiczne oraz dodatki polisiloksanowe. Opracowano również metodyki badań poszczególnych, pożądanego efektów formulacji tzn. efektu hydrofobowego – poprzez metodę perlenia, połysku organoleptycznie, poślizgu –

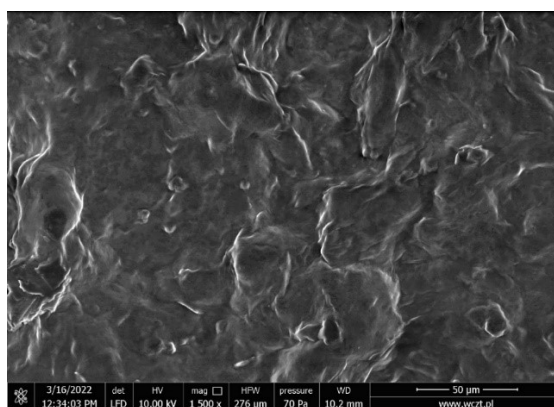
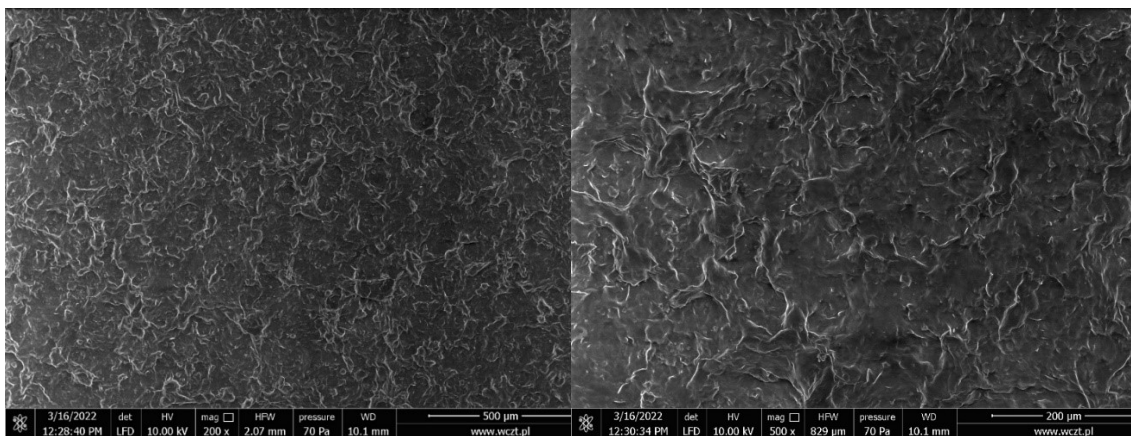
poprzez zsuwanie kształtki drewnianej po badanej powierzchni, czy trwałości warstwy. Badania wskazały na liniowe polisiloksany z reaktywnymi grupami funkcyjnymi metakryloksyłowymi (TEGO® Polish Additiv C 3191) lub aminowymi w łańcuchu bocznym (BLUESIL FLD EXTRASOFT), jako najbardziej optymalne dodatki. Prawdopodobnie dzięki obecności przytoczonych reaktywnych grup funkcyjnych (naładowanych dodatkowo) surowce te mają zdolności do oddziaływania z centrami aktywnymi podłoża tworząc pożądaną warstwę ochronną zwiększając adhezję. W przypadku wyników czystego PDMS – bez modyfikacji w łańcuchu bocznym pojawia się silny połysk, ale również efekt poślizgu co może postulować migrację na powierzchnię warstwy. Ponadto warto zauważyć, że większość dodatków siloksanowych poprawia właściwości mechaniczne warstw prawdopodobnie poprawiając ich elastyczność, w porównaniu do roztworu czystego wosku.

Badania mikroskopowe układów substancja zabezpieczająca-podłoże

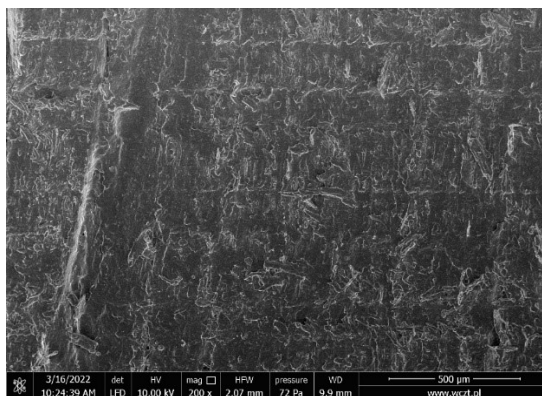
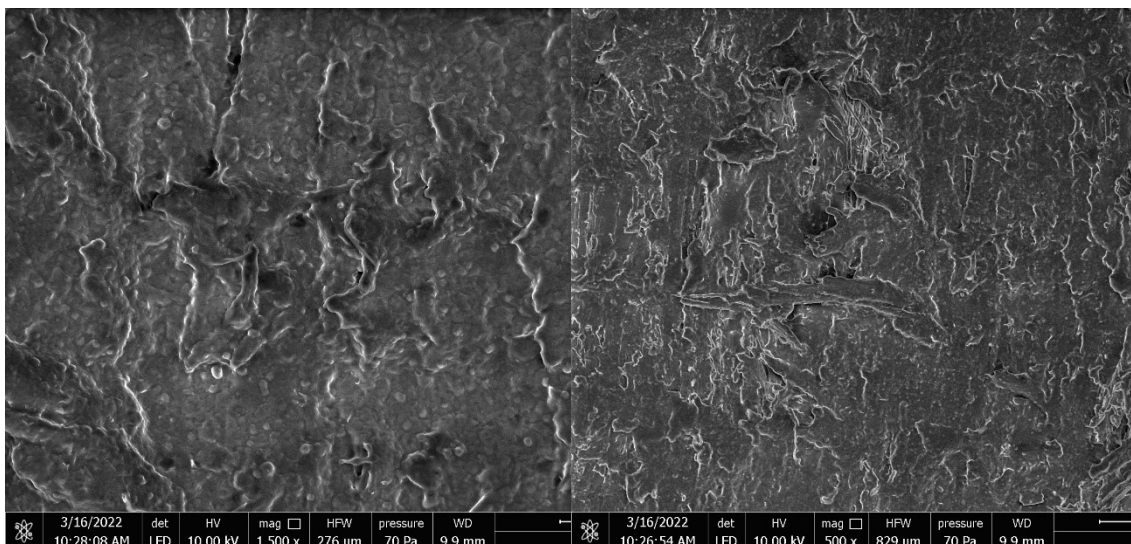
W celu analizy powierzchni drewna surowego oraz lakierowanego przeprowadzono badania mikroskopowe za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Jako podłoże wybrano drewno, ponieważ jest ono powszechnie stosowane w domach jako materiał wykończeniowy, konstrukcyjny oraz dekoracyjny. Na podstawie zdjęć SEM przedstawionych na Rys. 3 można zaobserwować charakterystyczną strukturę drewna porowatego, widać również obecność mikrospeków i nieregularności, co może mieć wpływ na absorpcję substancji ochronnych i wykończeniowych. Zdjęcia SEM przedstawione na Rys. 4 ukazują zmienioną morfologię drewna po naniesieniu warstwy lakieru. W porównaniu do drewna surowego, powierzchnia lakierowana jest bardziej jednorodna i gładka, co wynika z wypełnienia porów drewna substancją ochronną.



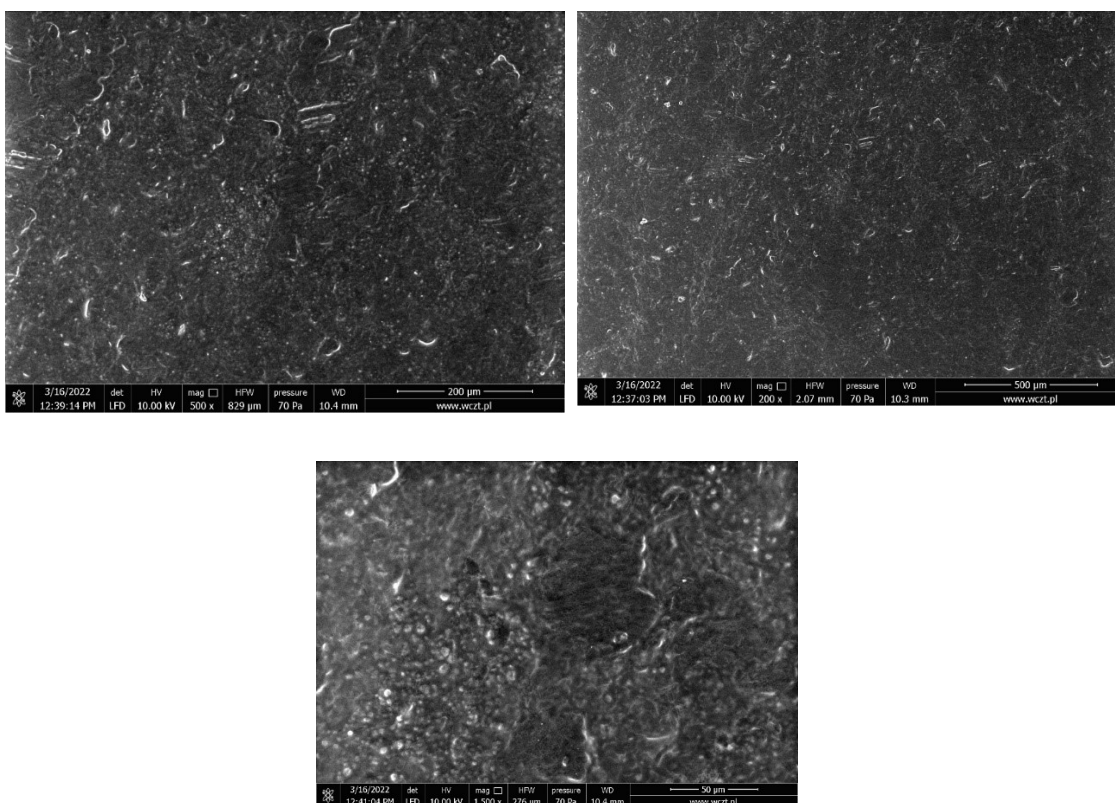
Rys. 3. Zdjęcia mikroskopowe SEM surowego drewna.



Rys. 4. Zdjęcia mikroskopowe SEM lakierowanego drewna.



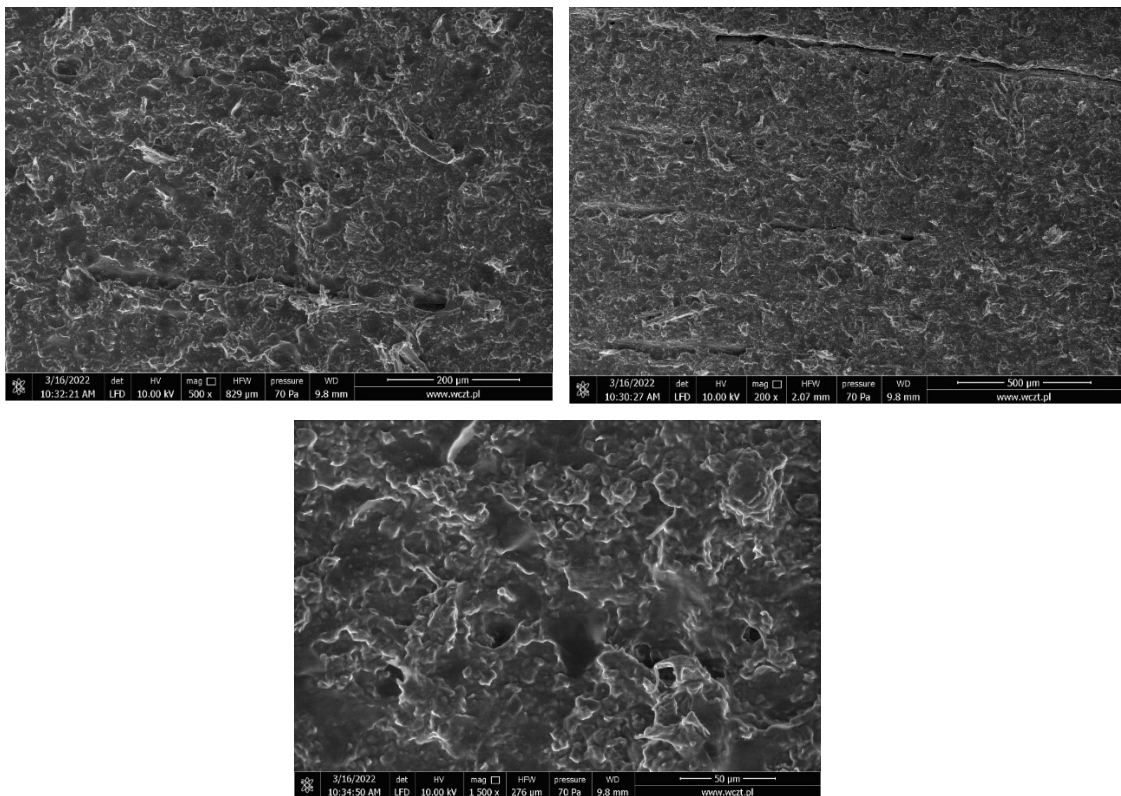
Rys. 5. Zdjęcia mikroskopowe SEM surowego drewna pokrytego preparatem PIV.



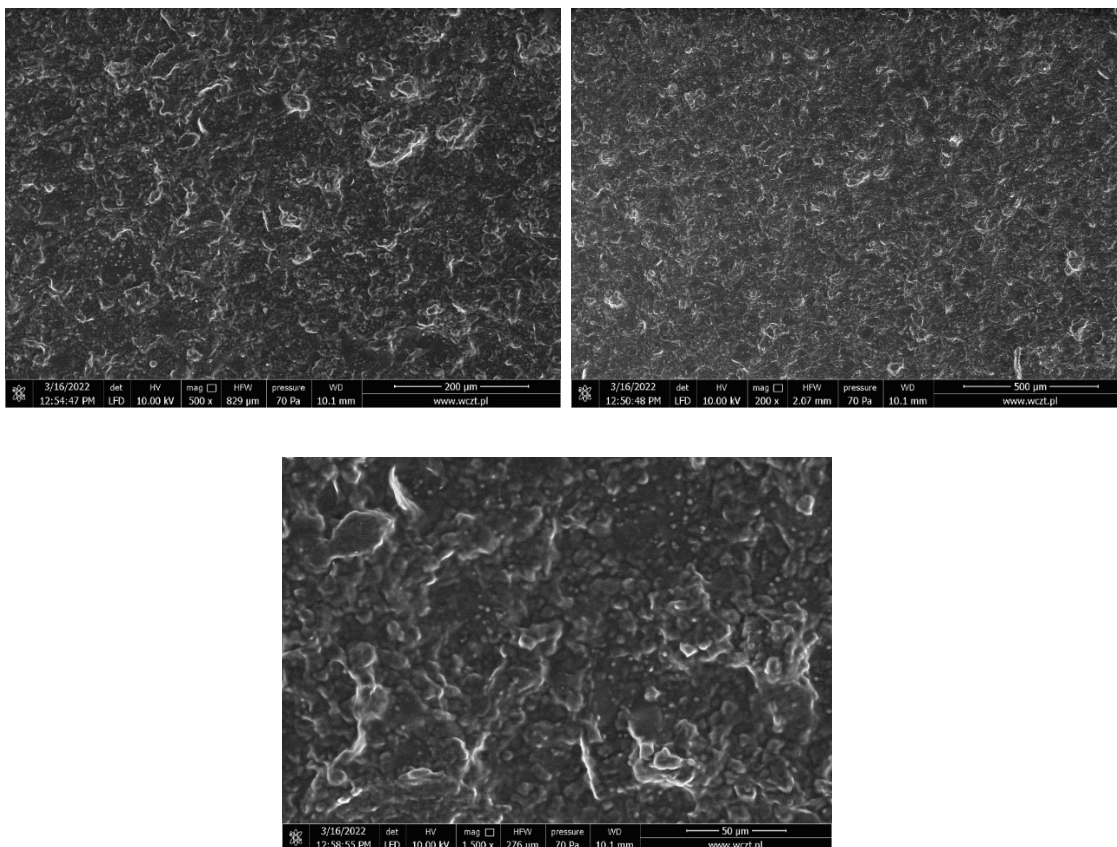
Rys. 6. Zdjęcia mikroskopowe SEM lakierowanego drewna pokrytego preparatem PIV.

Obrazy SEM przedstawiają powierzchnie drewna surowego i lakierowanego po naniesieniu substancji ochronnej PIV. Dla przypadku pokrycia drewna surowego widoczna jest niejednorodna warstwa substancji ochronnej (Rys. 5). Film utworzony na powierzchni drewna wykazuje liczne nieregularności, przerwy oraz obszary o różnej grubości. Nierówności wynikają z porowatej struktury drewna, która sprzyja wnikaniu substancji ochronnej w głąb materiału. Można zaobserwować miejsca o zwiększonej koncentracji substancji oraz obszary niemal pozbawione powłoki, co wskazuje na trudności w równomiernym rozprowadzeniu filmu na surowym drewnie. W przeciwieństwie do drewna surowego, powierzchnia lakierowanego drewna po pokryciu preparatem PIV jest znacznie bardziej jednorodna (Rys. 6). Powstała warstwa ochronna jest gładka, dobrze związana z podłożem i pozbawiona większych defektów strukturalnych. Lakier zapewnił wyrównanie powierzchni, co umożliwiło lepszą przyczepność i rozprowadzenie filmu. Na zdjęciach SEM widoczne są drobne defekty w postaci mikropęknięć, jednak nie wpływają one znacząco na ogólną ciągłość powłoki ochronnej.

Obserwacje SEM jednoznacznie wskazują, że na lakierowanym drewnie film ochronny tworzy jednolitą i dobrze przylegającą warstwę, podczas gdy na surowym drewnie powłoka wykazuje dużą niejednorodność, co wynika z chłonnej i porowatej struktury podłoża. Wybór odpowiedniego przygotowania powierzchni przed aplikacją substancji ochronnej jest kluczowy dla uzyskania optymalnej ochrony i trwałości powłoki.



Rys. 7. Zdjęcia mikroskopowe SEM surowego drewna pokrytego PVIII.



Rys. 8. Zdjęcia mikroskopowe SEM lakierowanego drewna pokrytego PVIII.

Na podstawie analizy obrazów SEM dla preparatu ochronnego PVIII można dokonać następującego porównania morfologii filmu ochronnego na drewnie surowym i lakierowanym:

Drewno surowe z preparatem PVIII – *Rys. 7*

- powłoka ochronna na drewnie surowym wykazuje dużą niejednorodność, podobnie jak w przypadku preparatu PIV.
- struktura powierzchni jest chropowata, z widocznymi miejscami o różnej grubości filmu.
- film ochronny miejscami wnika w pory drewna, co powoduje brak jednolitej warstwy na całej powierzchni.
- widoczne są liczne mikroubytki i nieregularności, wynikające z wysokiej absorpcji substancji przez porowate drewno.

- warstwa ochronna na lakierowanym drewnie tworzy znacznie bardziej jednorodny film w porównaniu do surowego drewna.
- powierzchnia jest gładka, a grubość powłoki bardziej równomierna, co wskazuje na lepszą adhezję do lakierowanego podłoża.
- brak większych ubytków i przerw w powłoce, co sugeruje, że lakier stanowi barierę ograniczającą absorpcję preparatu.
- w niektórych miejscach widoczne są niewielkie defekty w postaci mikropęknięć, ale ich ilość jest mniejsza niż w przypadku powłoki na drewnie surowym.

Podsumowując, podobnie jak w przypadku preparatu PIV, również preparat PVIII tworzy znacznie lepszy film ochronny na drewnie lakierowanym niż na surowym. Porowata struktura drewna surowego powoduje nierównomierne rozmieszczenie substancji ochronnej i prowadzi do powstawania defektów w warstwie ochronnej. W przeciwieństwie do tego, lakierowane drewno pozwala na uzyskanie jednolitej i trwałej powłoki, co jest kluczowe dla zapewnienia skutecznej ochrony i estetyki powierzchni.

Mapowanie pierwiastkowe SEM

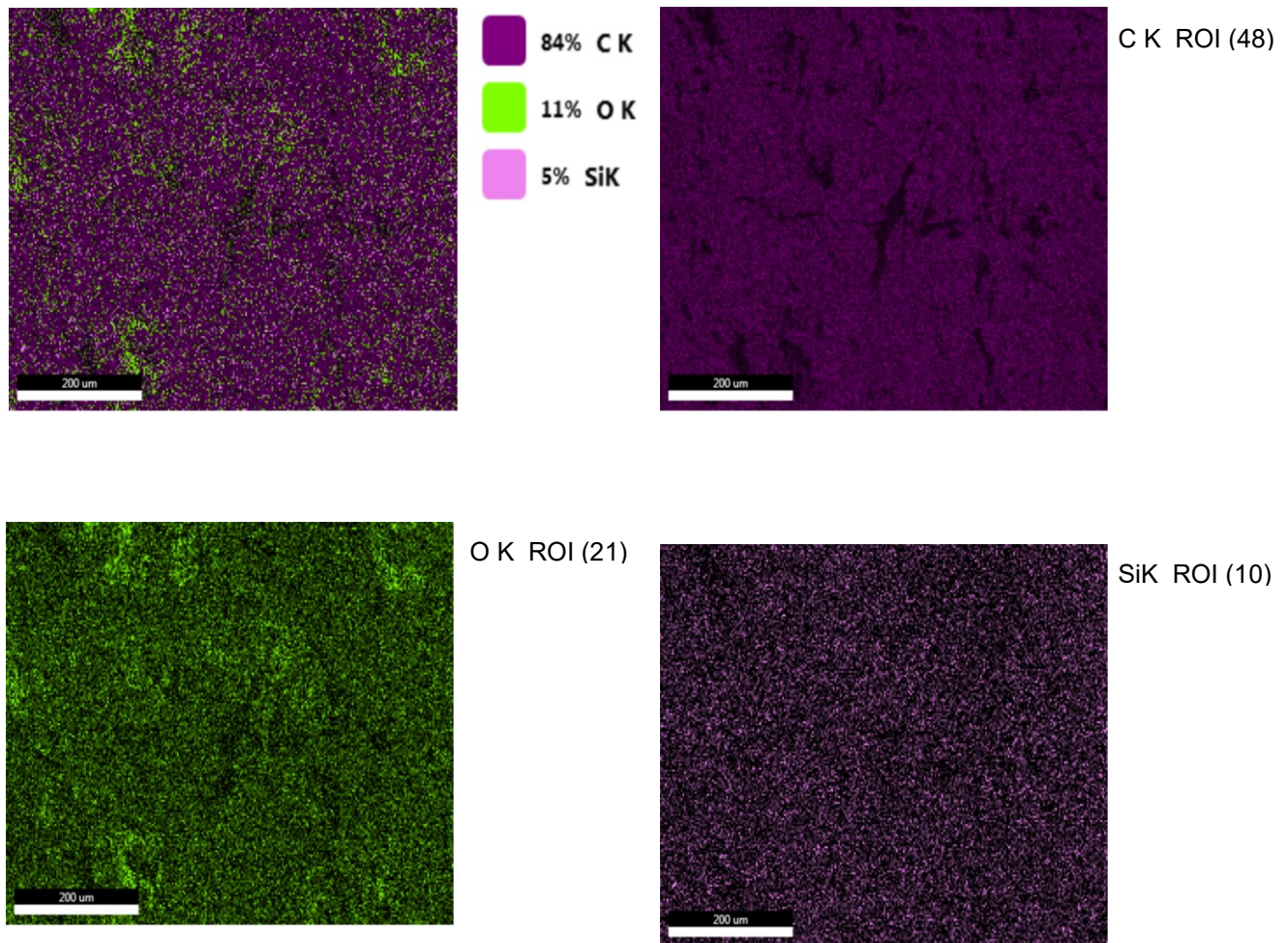
Oceniono także jednorodność wytworzonego filmu. W tym celu podczas wykonywania zdjęć SEM dokonano mapowania pierwiastkowego. Analiza dla preparatów PIV i PVIII na drewnie surowym i lakierowanym wskazała co następuje:

- a) **PIV na drewnie surowym (Rys. 9): zawartość krzemu (SiK)** uśredniona z kilku pomiarów: 5%. **Rozkład atomów krzemu** jest niejednorodny, z widocznymi obszarami o wyższej koncentracji oraz miejscami o jego braku. Tym samym zróżnicowane rozmieszczenie krzemu wskazuje, że preparat nie tworzy równomiernej warstwy na drewnie surowym. Może to być spowodowane wysoką chłonnością drewna surowego, które absorbuje część substancji ochronnej.

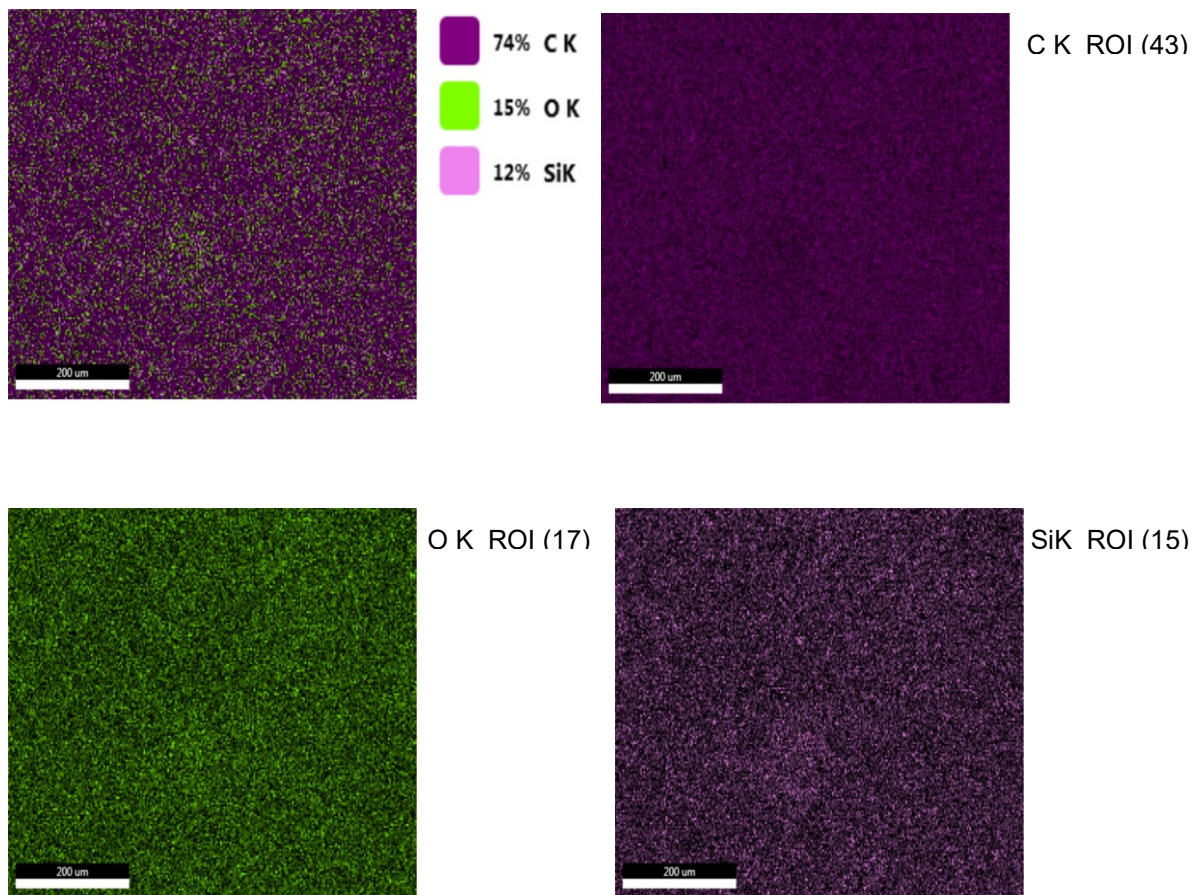
b) PIV na drewnie lakierowanym (Rys. 10) - zawartość krzemu (SiK): 12%. Zaobserwowano znacznie bardziej jednorodny rozkład atomów krzemu niż na drewnie surowym. Tym samym można wnioskować, że lakierowane drewno ogranicza absorpcję preparatu, dzięki czemu składniki ochronne, w tym krzem, pozostają na powierzchni i tworzą jednolitą powłokę ochronną.

c) PVIII na drewnie surowym (Rys. 11) - mniejsza zawartość krzemu (3%) w porównaniu do PIV może świadczyć o lepszym wchłanianiu się preparatu w porowate drewno. Niemniej jednak, nadal obserwuje się lokalne różnice w koncentracji.

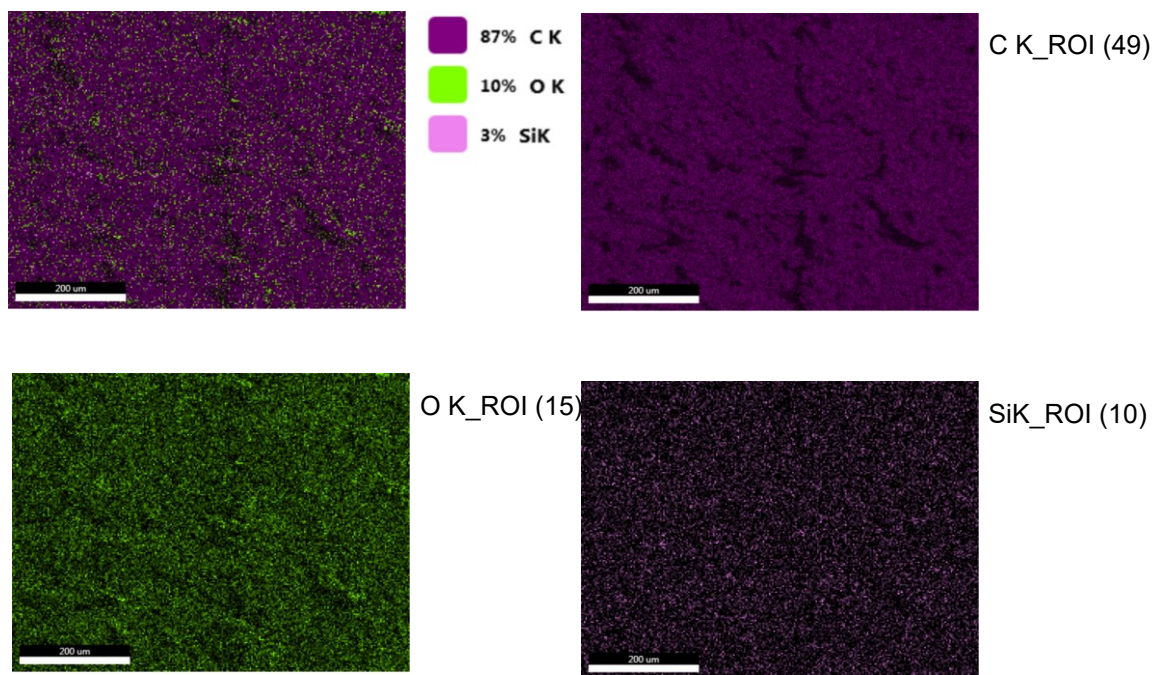
d) PVIII na drewnie lakierowanym (Rys. 12) - bardziej jednolity rozkład niż na drewnie surowym, choć mniej jednorodny niż w przypadku PIV. Lakierowane drewno również ogranicza absorpcję preparatu, co pozwala na bardziej kontrolowane i równomierne rozmieszczenie krzemu z preparatu na powierzchni.



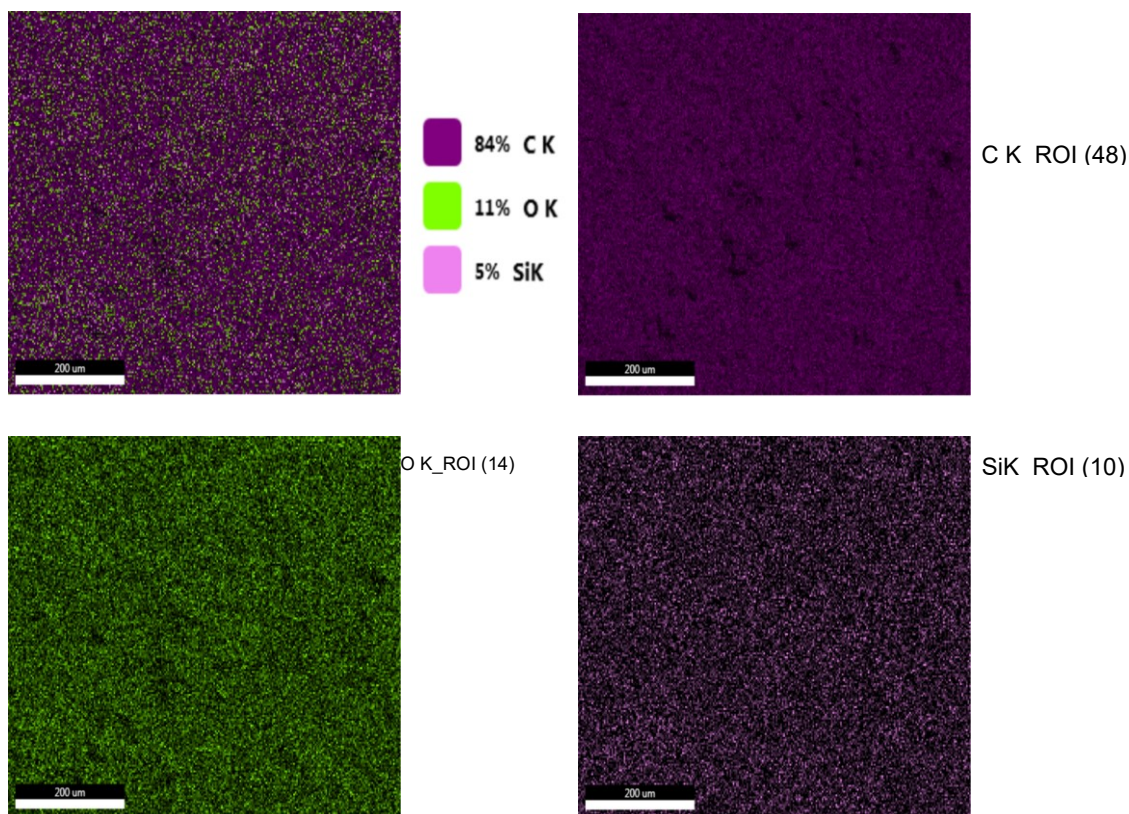
Rys. 9. Mapowanie pierwiastkowe dla przypadku PIV-drewno surowe



Rys. 10. Mapowanie pierwiastkowe dla przypadku PVIII-drewno lakierowane



Rys. 11. Mapowanie pierwiastkowe dla przypadku PVIII-drewno surowe



Rys.12 . Mapowanie pierwiastkowe dla przypadku PVIII-drewno lakierowane

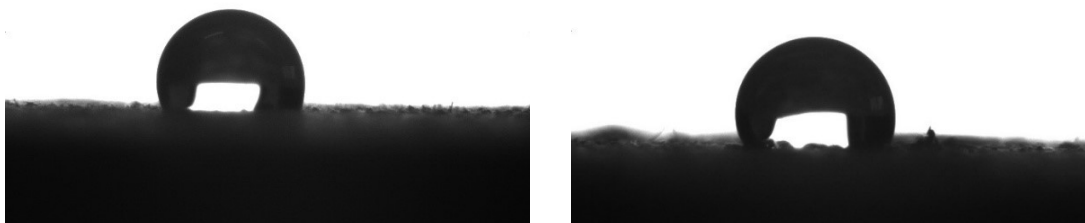
5.2. Pomiary kąta zwilżania

Nazwa próbki	1.	2.	3.	Średnia	Uwagi
	CA [°]	CA [°]	CA [°]	CA [°]	
Drewno surowe					
Bez preparatu	107,5	116,8	114,1	112,8	wysoka wartość kąta zwilżania może wynikać z kształtu podłoża (chropowatość powierzchni)
PIV	107,4	96,7	110,1	104,7	wysoka wartość kąta zwilżania może wynikać z kształtu podłoża (chropowatość powierzchni)
PVIII	0	0	0	0	próbka od razu wchłania kroplę wody
Drewno lakierowane					
Bez preparatu	95,7	96,4	94,6	95,6	
PIV	91,3	94,1	102,1	95,8	
PVIII	93,1	94,1	90,5	92,6	kropla wody wchłania się całkowicie po około minucie

Tab. 21. Wartości kąta zwilżania.

Wysoki kąt zwilżania ($112,8^\circ$) dla surowego drewna wskazuje na jego hydrofobowy charakter powierzchni drewna surowego. Możliwe, że chropowatość drewna wpływa na wartość kąta, powodując efekt Cassie-Baxtera (zatrzymywanie

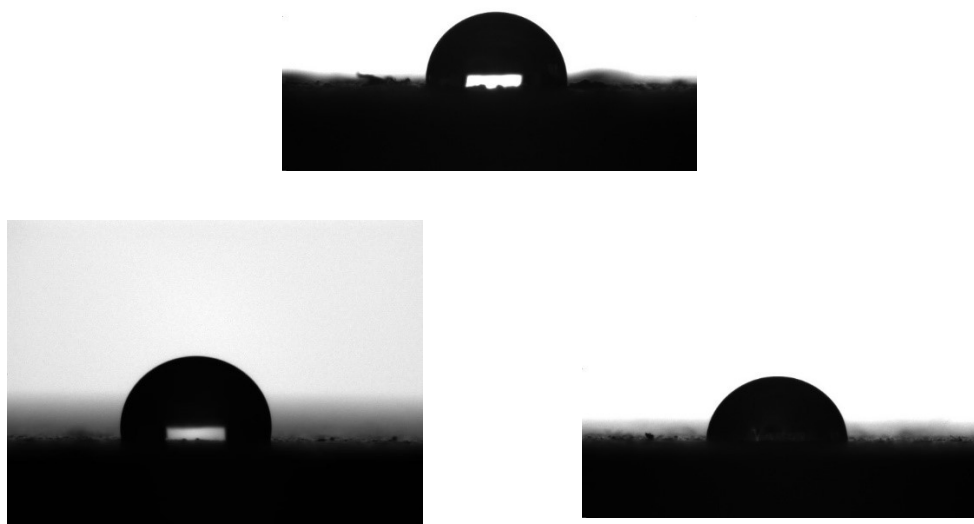
powietrza pod kroplą). Natomiast po nałożeniu próbki PIV kąt zwilżania ($104,7^\circ$) jest nieco niższy niż dla próbki bez preparatu, co może oznaczać lekką modyfikację powierzchni, ale nadal wykazuje ona hydrofobowy charakter. Wartość kąta zwilżania wciąż pozostaje wysoka, co sugeruje, że preparat nie zmienia znacznie właściwości hydrofobowych drewna. Dla próbki PVIII odnotowano natychmiastowe wchłanianie wody, co wskazuje to na brak warstwy ochronnej i otwarte pory drewna, co w efekcie pozwala na szybkie wnikanie wody w głąb struktury. Poniżej przedstawiono zarejestrowane zdjęcia dla surowego drewna – po lewej stronie bez preparatu, po prawej z preparatem PIV.



Rys. 13. Zdjęcia kropli na powierzchni drewna surowego (lewa strona) i drewna po pokryciu preparatem PIV.

Dla drewna lakierowanego średnia wartość kąta zwilżania wynosiła 95,6°. Niższa wartość kąta zwilżania w porównaniu do drewna surowego sugeruje, że lakier wygładza powierzchnię i ogranicza efekt chropowatości. Nadal wykazuje stosunkowo hydrofobowy charakter, ale jest mniej odporny na zwilżanie niż drewno surowe. Po pokryciu preparatem PIV średnia 95,8°ni zmieniła się. Kąt zwilżania jest niemal identyczny jak dla drewna lakierowanego bez preparatu, co sugeruje, że PIV nie wpływa znacząco na właściwości hydrofobowe powłoki lakieru. Z kolei dla PVIII (średnia 92,6°) wartość kąta zwilżania jest najniższa spośród próbek lakierowanych, co oznacza zwiększoną zdolność do absorpcji wody. Jednakże kropla wody wchłania się po około minucie, co świadczy o powolnym nasiąkaniu powierzchni, ale nie tak intensywnym jak w przypadku PVIII na drewnie surowym. Podsumowując, drewno surowe ma wyższy kąt zwilżania niż drewno lakierowane – prawdopodobnie z powodu chropowatości powierzchni, co utrudnia zwilżanie. Preparat PIV nie wpływa istotnie na hydrofobowość powierzchni, zarówno na drewnie surowym, jak i lakierowanym. Preparat PVIII silnie zwiększa zdolność do absorpcji wody, co sugeruje, że nie tworzy skutecznej warstwy ochronnej przed wilgocią. Przeczyłoby to zaobserwowanemu efektowi w większej skali, ale składniki, takie jak BLUESIL FLD EXTRASOFT czy TEGO Polish Additiv C 3191, mogą nierównomiernie rozkładać się w matrycy, co sprawia, że niektóre fragmenty powierzchni wykazują lokalnie inne właściwości. Goniometr mierzy hydrofobowość w jednym, bardzo małym punkcie, natomiast ocena makroskopowa uwzględnia większy obszar, co może tłumaczyć różnice w wynikach.

Z badań wynika, że PIV zapewnia stabilne właściwości hydrofobowe, natomiast PVIII sprawia, że powierzchnia staje się znacznie bardziej podatna na absorpcję wody, szczególnie na drewnie surowym.



Rys. 13. Zdjęcia kropli na powierzchni drewna lakierowanego (górze) i po pokryciu preparatem PIV (dół lewa strona) i PVIII (dół prawa strona).

Pomiarów impedancji i właściwości mechanicznych

Na początek przyjrano się chropowatości powierzchni (R_a), która wynosiła dla drewna lakierowanego odpowiednio: Chropowatość $R_a@10x = 4,276 \mu\text{m}$, $R_a@20x = 3,147 \mu\text{m}$. Wysoka wartość R_a wskazuje na naturalną chropowatość drewna bez dodatkowej warstwy ochronnej.

Po naniesieniu preparatu IV wartości te przedstawiały się następująco: $R_a@10x = 4,899 \mu\text{m}$, $R_a@20x = 2,368 \mu\text{m}$. Chropowatość przy powiększeniu 10x wzrosła w porównaniu do preparatu bez powłoki, co może wynikać z nierównomiernego rozprowadzenia warstwy ochronnej. Przy powiększeniu 20x R_a zmalało, co sugeruje wygładzenie mikrostruktury.

Z kolei dla po naniesieniu preparatu VIII $R_a@10x = 6,205 \mu\text{m}$ oraz $R_a@20x = 2,464 \mu\text{m}$. Największa chropowatość występuje przy 10x, co oznacza, że powłoka PVIII nie tworzy jednolitej i gładkiej warstwy. Przy 20x widać spadek wartości R_a , ale nadal wyższy niż dla PIV, co sugeruje nieco większą nierówność powierzchni.

Oznaczono także grubość warstwy ochronnej : PIV tworzy warstwę 23,3 μm , zaś PVIII 15,7 μm . Powłoka PIV jest znacznie grubsza od PVIII, co może wpływać na lepszą barierę ochronną. Cieńsza warstwa PVIII może sugerować mniejsze zdolności kryjące i ochronne.

Odnotowano także bardzo wysoką wartość sprężystości dla samego panelu drewnianego : 2564,54 MPa. Jest to bardzo wysoka wartość, typowa dla drewna, co wskazuje na jego sztywność i naturalną wytrzymałość. Zaobserwano znaczący spadek modułu sprężystości po nałożeniu preparatu (140 MPa). Sugeruje, że warstwa PIV jest bardziej elastyczna i może lepiej amortyzować naprężenia. Z kolei po pokryciu preparatem PVIII moduł ten jest wyższy niż po pokryciu PIV (217,78 MPa) ale znacznie niższy niż dla drewna bez lakieru. Powłoka jest bardziej sztywna niż PIV, co może wpływać na jej podatność na mikropęknięcia.

Opracowanie warunków konfekcji w opakowania aerozolowe oraz dobór parametrów opakowań.

Aerozol to zamknięty w metalowej puszcze produkt, który składa się z ciekłej lub stałej substancji rozpylonej w gazie nośnym. Charakterystycznym elementem puszeki aerozolowej jest zawór z dyszą rozpyłową, który umożliwia uwolnienie zawartości w postaci drobnych cząstek tworzących mgłę lub strumień. W zależności od konstrukcji zaworu oraz wielkości szczeliny dyszy można uzyskać różne efekty rozpyłu, co ma kluczowe znaczenie dla zastosowania produktu.

W ramach przygotowania prób do produkcji aerozoli przeprowadzono testy z różnymi wielkościami szczelin dyszy rozpyłowej, analizując ich wpływ na charakterystykę rozpyłu. Wyniki przedstawiają się następująco:

- Szczelina dyszy: 0,1 mm
 - Wielkość stożka rozpyłowego: 35 cm
 - Uwagi: Zbyt duże rozdrobnienie cząstek aerozolu, co może negatywnie wpłynąć na skuteczność aplikacji.
- Szczelina dyszy: 0,2 mm
 - Wielkość stożka rozpyłowego: 15 cm
 - Uwagi: Odpowiedni rozpył, zapewniający optymalną dystrybucję aerozolu.

- Szczelina dyszy: 0,5 mm
 - Wielkość stożka rozpyłowego: brak
 - Uwagi: Dozowanie strumieniem – rozwiązanie nie nadające się do zastosowania w aerozolu.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że najlepszy efekt rozpyłu uzyskano przy szczelinie dyszy o wielkości 0,2 mm. Zapewnia ona równomierny rozkład cząstek aerozolu, co jest kluczowe dla skuteczności produktu. W przypadku szczeliny 0,1 mm cząstki były zbyt drobne, a przy 0,5 mm aerozol nie był właściwie rozpylany, co wyklucza tę konfigurację z dalszych rozważań.

Kolejno określano optymalny stosunku gazu pędnego do wsadu w opakowaniu aerozolowym, który zapewnia odpowiednie parametry aplikacyjne, takie jak ciśnienie wewnętrzne puszek i jakość rozpylania produktu. W tym celu opakowania aerozolowe o jednakowej pojemności – 150 ml napełniano przygotowaną przygotowanymi próbkami PIV oraz PVIII. Niewielka zawartość dodatku siloksanowego o podobnych właściwościach chemicznych nie wykazywała znaczących różnic między próbkami w trakcie napełniania gazem. Następnie napełnione ręcznie opakowania poddawano „zagazowywaniu” dopełniając opakowanie gazem pędnym pod ciśnieniem. Użyto mieszanki LPG (Propan-Butan-Izobutan), którą charakteryzuje wysoka efektywność rozpylania – zapewnia dobre ciśnienie robocze i stabilny rozpył oraz możliwość regulacji ciśnienia – poprzez odpowiednie proporcje propanu i butanu można dostosować ciśnienie wewnętrzne puszek. Kompatybilność z większością rozpuszczalników i olejów oraz dobra rozpuszczalność w fazie ciekłej. Ekonomiczny i szeroko dostępny – stosowany powszechnie, co obniża koszty produkcji. Ciśnienie w opakowaniu aerozolowym badano za pomocą manometru elektronicznego (Wika Model CPG500)

W celu uzyskania optymalnych warunków rozpyłu preparatu przygotowano serię próbek o różnych stosunkach gaz/wsad – zmieniając stosunek wagowy masy wsadu do masy gazu tak aby skok zmiany był o 10. Przygotowano próby o stosunku 70/30 (70% wsadu, 30% gazu), 60/40, 50/50, 40/60, 30/70 (największa zawartość gazu pędnego).

Każdą puszkę zamknięto (zaciśnięto zawór) i pozostawiono na kilka godzin w stabilnej temperaturze pokojowej w celu wyrównania ciśnienia. Przy użyciu manometru mierzono ciśnienie wewnętrzne każdej puszeki.

Kolejnym etapem było organoleptyczne badania rozpyłu - test aplikacyjny, polegający na rozpyleniu preparat na jednolite tło. Oceniano kształt i równomierność strumienia rozpylania (ciągłość strumienia, brak „plucia”)

Stosunek wagowy gaz/wsad	Wynikowe ciśnienie w temp. 20°C [PSI]			
	PIV	PIV'	PVIII	PVIII'
70/30	8,6	8,3	8,6	8,4
60/40	7,4	7,5	7,3	7,5
50/50	6,2	6,2	6,2	6,2
40/60	5,1	5	4,9	5,2
30/70	4,5	4,3	4,5	4,5
20/80	3,1	3,1	3	2,9

Tabela 23. Dobór parametrów aerozolu.

Założono optymalne ciśnienie na poziomie 4,3-4,5 PSI co pozwalała równomierny rozpył, a jednocześnie pozwala na bezpieczne przechowywanie i transport opakowań aerozolowych. Standardowa puszką aerozolowa stosowana w badaniach miała wytrzymałość ciśnieniową do 12 PSI. W przypadku podwyższenia temperatury np. w trakcie transportu ze względu na zawartość gazu pędnego ciśnienie znacznie wzrasta. W trakcie badań wytrzymałościowych – podgrzanie do 50°C próby wykazywały ciśnienie chwilowe na poziomie 11,5 PSI.

Przygotowanie półtechniczne

Próby półtechniczne miały na celu ocenę procesu przygotowania formułcji w warunkach zbliżonych do skali produkcyjnej. Testy przeprowadzono w homogenizatorze Uriński MZUTL 15, stosując określone parametry procesu oraz kolejność dozowania surowców w celu uzyskania stabilnej, jednorodnej masy.

W homogenizatorze podgrzano wosk pszczeli do 50°C, aby uzyskać odpowiednią lepkość i ułatwić jego dalszą homogenizację. Po osiągnięciu wymaganej temperatury dodano benzynę lakową, co umożliwiło częściowe rozpuszczenie wosku i stworzenie bazowego układu nośnikowego. W oddzielnym naczyniu przygotowano premix składający się z terpentyny i oleju aminosilikonowego, zapewniając ich wstępne wymieszanie i kompatybilność przed dodaniem do głównej masy. Po połączeniu faz ustawiono homogenizator na 2000 obr/min, co pozwoliło na intensywne mieszanie i dyspersję składników.

Monitorowano wygląd masy w różnych przedziałach czasowych: 1, 2, 3, 5 oraz 10 minut, oceniając stopień jednorodności, rozkład faz oraz ewentualne zmiany w lepkości i konsystencji.

Wyniki obserwacji wskazują, że proces mieszania wymaga określonego czasu, aby zapewnić pełne rozproszenie faz i eliminację cząstek stałych w układzie. Po 1–3 minutach: W roztworze wciąż były widoczne cząstki stałe, co sugeruje, że proces rozpuszczania i dyspersji wosku pszczelego oraz homogenizacji pozostałych składników nie był jeszcze zakończony. Po 5 minutach: Układ stał się jednorodny, a wszystkie cząstki stałe znikły, co wskazuje na osiągnięcie pełnej homogenizacji. Po 10 minutach: Masa pozostała stabilna i jednorodna, co sugeruje, że dalsze mieszanie nie wpływało już na poprawę jakości roztworu.

W związku z powyższym minimalny czas homogenizacji wymagany do uzyskania stabilnej formulacji to 5 minut przy ustawionych parametrach procesu (2000 obr/min, 50°C). Wydłużenie czasu homogenizacji powyżej 5 minut nie wpływa znacząco na poprawę jednorodności – masa pozostaje stabilna po tym czasie. Obecność cząstek stałych do 3 minuty sugeruje, że wosk pszczeli wymaga dłuższego czasu na pełne rozproszenie.

Ostatnim etapem było badanie stabilności produktu gotowego w czasie, które to badania nie stwierdziły negatywnych skutków przechowywania.

Przeprowadzono również badania skuteczności na potencjalnych klientach wyrobów. W tym celu rozdano 50 szt. produktu z ankietą zadowolenia klienta. Wyniki ankiety potwierdziły skuteczność produktu i zadowolenie klienta na poziomie 95%.

6. Wnioski końcowe

1. Warunki przygotowania roztworów wosków naturalnych

W toku badań uzyskano wyniki świadczące o największej przydatności, dostępności oraz czynników ekonomicznych do badanych zastosowań wosku pszczelego. Bazę pod zastosowania przemysłowe opracowywanych preparatów może stanowić roztwór wosku pszczelego w terpentynie bezzapachowej oraz benzynie lądowej. Jednak stężenie wosku pszczelego do zastosowań aerozolowych nie powinno przekraczać 15%, ponieważ baza staje się zbyt lepka.

2. Ocena dodatków siloksanowych

Przeprowadzone badania miały na celu ocenę różnych grup funkcyjnych polisiloksanów pod względem ich zdolności do oddziaływania z podłożem w celu stworzenia pożądanej warstwy ochronnej. W tym celu sprawdzono dostępne rynkowo metylosiloksany, alkilosiloksany, fluorosiloksany, fenylosiloksany, aminosiloksany, pochodne cukrowe siloksanów oraz pochodne etoksylowane / propyloksywowane. Badania wskazały na liniowe polisiloksany z reaktywnymi grupami funkcyjnymi metakryloksyłowymi lub aminowymi w łańcuchu bocznym, jako najbardziej optymalne dodatki. Dzięki obecności przytoczonych reaktywnych grup funkcyjnych półprodukty te mają zdolności do oddziaływania z centrami aktywnymi podłoża tworząc pożądaną warstwę ochronną.

3. Optymalne warunki konfekcji preparatów aerozolowych do zastosowań pielęgnacyjnych powierzchni

W pracy określono optymalne ciśnienie opakowania aerozolowego w temperaturze pokojowej na poziomie 4,3-4,5 PSI co pozwala na równomierny rozpył, a jednocześnie pozwala na bezpieczne przechowywanie i transport opakowań aerozolowych. Standardowa puszką aerozolową stosowaną w badaniach miała wytrzymałość ciśnieniową do 12 PSI. W przypadku podwyższenia temperatury np. w trakcie transportu ze względu na zawartość gazu pędnego ciśnienie znacznie wzrasta. W trakcie badań wytrzymałościowych – podgrzanie do 50°C próby wykazywały ciśnienie chwilowe na poziomie 11,5 PSI.

4. Właściwości morfologiczne i strukturalne

Drewno surowe wykazuje wysoką porowatość w przeciwieństwie do lakierowanego, co powoduje niejednorodne rozłożenie preparatów ochronnych. Powłoka aplikowana na surowe drewno nie tworzy jednolitego filmu, co może prowadzić do miejscowej absorpcji wody i obniżenia odporności na warunki środowiskowe.

Lakierowane drewno zapewnia lepszą bazę dla preparatów ochronnych, umożliwiając uzyskanie bardziej jednolitej i ciągłej warstwy ochronnej. Powłoka na lakierze jest znacznie bardziej zwarta i jednorodna w przypadku obu preparatów.

5. Kąt zwilżania i właściwości hydrofobowe

Drewno surowe bez preparatu wykazuje wysoką hydrofobowość (kąt zwilżania powyżej 100°), prawdopodobnie z powodu chropowatości powierzchni.

Preparat PIV nie zmienia istotnie właściwości hydrofobowych drewna, zarówno surowego, jak i lakierowanego. Powłoka nadal wykazuje wysoką odporność na zwilżanie.

Preparat PVIII całkowicie wchłania kroplę wody na drewnie surowym, co sugeruje, że nie tworzy skutecznej warstwy ochronnej. Na lakierowanym drewnie jego hydrofilowość jest nieco ograniczona, ale nadal kropla wody wchłania się w powierzchnię w ciągu minuty.

6. Rozkład preparatów na drewnie (mapowanie pierwiastkowe SEM)

PIV tworzy bardziej jednorodną warstwę na lakierowanym drewnie niż PVIII, co sugeruje, że lepiej wiąże się z powierzchnią i zapewnia lepszą ochronę.

PVIII na surowym drewnie wykazuje nieregularne rozmieszczenie, co oznacza, że warstwa ochronna nie tworzy jednorodnej bariery przed wilgocią i innymi czynnikami zewnętrznymi.

7. Chropowatość powierzchni

Drewno pokryte PIV ma niższą chropowatość przy większym powiększeniu (20x) niż PVIII, co sugeruje bardziej jednorodną powłokę. Grubość warstwy PIV jest większa (23,3 μm) niż PVIII (15,7 μm), co może oznaczać lepszą ochronę powierzchni.

Moduł sprężystości dla PIV jest znacznie niższy niż dla PVIII, co sugeruje bardziej elastyczną powłokę, odporną na uszkodzenia mechaniczne. PVIII jest sztywniejsze, ale mniej elastyczne, co może prowadzić do powstawania mikropęknięć.

8. Ocena końcowa otrzymanych preparatów

Przygotowane preparaty zostały kompleksowo ocenione pod kątem ich właściwości użytkowych, stabilności oraz skuteczności aplikacji. Badania aplikacyjne przeprowadzone na probantach również wykazały wysokie zadowolenie użytkowników, co potwierdza, że formułacje spełniają oczekiwania w zakresie łatwości stosowania, trwałości efektu oraz właściwości ochronnych.

Dzięki przeprowadzonym próbom półtechnicznym, obejmującym optymalizację procesu homogenizacji, dobór właściwego stosunku gaz/wsad oraz testy ciśnieniowe, preparaty zostały dopracowane pod kątem efektywności aplikacji i stabilności w warunkach rzeczywistych. Wyniki badań potwierdziły, że formułacje są gotowe do wdrożenia w produkcji wielkoskalowej, zapewniając powtarzalność i wysoką jakość końcowego produktu.

7. Literatura

¹ J. Wilde (red.): Encyklopedia pszczelarska, Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 2013; J. Curyło, A. Demianowicz, J. Guderska, S. Kirkor, Z. Konopacka, T. Wawryn, J. Woyke: Hodowla Pszczół, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1983.

² Ibidem

³ S. Bogdanov: Beeswax Book, Chapter 1, Bee Product Science, www.bee-hexagon.net

⁴ J. Curyło, A. Demianowicz, J. Guderska, S. Kirkor, Z. Konopacka, T. Wawryn, J. Woyke: Hodowla Pszczół, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1983.

⁵ Ibidem

⁶ C.W.W. Pirk, H.R. Hepburn, S.E. Radloff, J. Tautz: Honeybee combs: construction through a liquid equilibrium process?, *Naturwissenschaften*, 91,2004,350-353.

⁷ J. Curyło, A. Demianowicz, J. Guderska, S. Kirkor, Z. Konopacka, T. Wawryn, J. Woyke: Hodowla Pszczół, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1983.

⁸ J.L. Bernal, J.J. Jimenez, M.J. Del Nozal, L. Toribio, M.T. Martin: Physico-chemical parameters for the characterization of pure beeswax and detection of adulterations, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107,2005,158-166.

⁹ R. Buchwald, M.D. Breed, A.R. Greenberg, G. Otis: Interspecific variation in beeswax as a biological construction material, *The Journal of Experimental Biology*, 209,2006,3984-3989; S. Bogdanov: Quality and Standards of Pollen and Beeswax, *Apiacta*, 38,2004,334-341.

¹⁰ .S. Bonvehi, F.J.O. Bermejo: Detection of adulterated commercial Spanish beeswax, *Food Chemistry*, 132,2012, 642-648; R. Aichholz, E. Lorbeer: Investigation of combwax of honeybees with high-temperature gas chromatography and high-temperature gas chromatography-chemical ionization mass spectrometry. I: High-temperature gas-chromatography, *Journal of Chromatography A*, 855,1999, 601-615; A.P. Tulloch: Beeswax: structure of the esters and their component hydroxy acids and diols, *Chem. Phys., Lipids*, 6,1971,235-265; J.J. Jimenez, J.L. Bernal, M.J. del Nozal, L. Toribio, J. Bernal: Detection of beeswax adulterations using concentration guide-values, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109,2007,682-690.

¹¹ S.P. Kurstjens, E. McClain, H.R. Hepburn: The Proteins of Beeswax, *Naturwissenschaften* 77,1990, 34-35; E. Endlein, K.H. Peleikis: Natural Waxes - Properties, Compositions and Applications, *SOFW-Journal.*, 1374-2011.

¹² J.S. Bonvehi, F.J.O. Bermejo: Detection of adulterated commercial Spanish beeswax, *Food Chemistry*, 132,2012, 642-648.

¹³ M.D. Breed, E.A. Leger, A.N. Pearce, Y.J. Wang: Comb wax effects on the ontogeny of honey bee nestmate recognition, *Anim. Behav.*, 55,1998,13-20.

¹⁴ R. Buchwald, M.D. Breed, L. Bjostad, B.E. Hibbard, A.R. Greenberg: The role of fatty acids in the mechanical properties of beeswax, *Apidologie*, 40,2009,585-594.

¹⁵ J.S. Bonvehi, F.J.O. Bermejo: Detection of adulterated commercial Spanish beeswax, *Food Chemistry*, 132,2012, 642-648.

-
- ¹⁶ F.A. Tomas-Barberan, F. Ferreres, A. Ortiz, F. Tomas-Lorente: Flavonoids from *Apis mellifera* Beeswax, *Z. Naturforsch.*, 48C, 1993, 68-72.
- ¹⁷ E. Crane: A short history of knowledge about honey bees (*Apis*) up to 1800, *Bee World*, 85(1), 2004, 6-11.
- ¹⁸ S. Bogdanov: Beeswax Book, Chapter 2, Bee Product Science, www.bee-hexagon.net
- ¹⁹ Murata, T.; Nakamura, J. Application of the Shimadzu GCMS-QP1000 Gas Chromatograph-Mass Spectrometer System for the Analysis of High-Boiling and HighMass Number Compounds. *Analytical Sciences*. 1, 201- 202 (1985).
- ²⁰ European Economic Community (EEC), Commission Regulation EEC No.183/93 of 29 January 1993. on the characteristics of olive and olive pomace oils and on their analytical methods. *Off. J. Eur. Commun.* L22, 61-65 (1993).
- ²¹ Amelio, M.; Rizzo, R.; Varazini, F. Separation wax esters from olive oils by high-performance liquid chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70, 793-796 (1993).
- ²² Reiter, B.; Lorbeer, E. Analysis of the wax ester fraction of olive oil and sunflower oil by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78, 881-888 (2001).
- ²³ Ralph, W.H.; James, B.; Cuticular, E. Hydrocarbons and wax esters of the ectoparasitoid *habrobracon hebetor*: Ontogenetic, reproductive, and nutritional effects. *Arch. Insect Biochem. Physiol.* 53, 1-18 (2003).
- ²⁴ Amalia, A.C.; Lorna, M.; Pedro, R.C.; Guillermo, H. Wax composition of sunflower seed oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79. 763-768 (2002).
- ²⁵ Reiter, B; Lechner, M.; Lorbeer, E.; Aichholz, R. Isolation and characterization of wax esters in fennel and caraway seed oils by SPE-GC. *J. High Resolution Chromatogr.* 22, 514-520 (1999).
- ²⁶ S.M. Radzi, M. Basri, A.B. Salleh, et al. Large scale production of liquid wax ester by immobilized lipase *J Oleo Sci*, 54 (2005), pp. 203-209
- ²⁷ Analysis of epicuticular waxes H.F. Linskens, J.F. Jackson (Eds.), *Modern methods of plant analysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1991), pp. 205-229
- ²⁸ Yao L and Wang T 2012 Textural and physical properties of biorenewable “waxes” containing partial acylglycerides *J. Am. Oil Chem. Soc.* 89 155–66
- ²⁹ Yao L, Lio J, Wang T and Jarboe D H 2013 Synthesis and characterization of acetylated and stearylyzed soy wax *J. Am. Oil Chem. Soc.* 90 1063–71
- ³⁰ Bowen D B 2005 Soy Wax : An Alternative Resist Kuala Lumpur International Batik Convention (Kuala Lumpur) pp 1–12
- ³¹ Bomford D and Staniforth S 1981 Wax-resin lining and colour change: An evaluation *Natl. Gall. Tech. Bull.* 5 1–10
- ³² Lau, C., H. Fiedler, O. Hutzinger, K.H. Schwind, and J. Hosseinpour, Levels of Selected Organic Compounds in Materials for Candle Production and Human Exposure to Candle Emissions, *Chemosphere* 34:1623–1630 (1997).
- ³³ Vermeire, T., Acrolein, in *Environmental Health Criteria* 127, World Health Organization, Geneva, 1992, pp. 11–14.

-
- ³⁴ Dassanayake, L.S., Kodali, D.R., Ueno, S., & Sato, K. (2009). Physical Properties of Rice Bran Wax in Bulk and Organogels. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, 1163-1173; Saunders, R.M., Rice Bran: Composition and Potential Food Sources, *Food Rev. Int.* 1:465–495 (1985); Buffa, C.W., Rice Bran Wax, a New Wax for Cosmetics, Drugs, and Toiletries, *Cosmet. Toiletries* 91:14–16 (1976).
- ³⁵ Martini S, Anõ'n MC (2003) Crystallization of sunflower oil waxes. *J Am Oil Chem Soc* 80:525–532; Ghosh M, Bandyopadhyay S (2005) Studies on the crystal growth of rice bran
- ³⁶ Vali SR, Yi-Hsu Ju, Kaimal TNB, Yaw-Terang Chern (2005) A process for the preparation of food-grade rice bran wax and the determination of its composition. *J Am Oil Chem Soc* 82:57–64
- ³⁷ Buffa, C.W., Rice Bran Wax, a New Wax for Cosmetics, Drugs, and Toiletries, *Cosmet. Toiletries* 91:14–16 (1976).
- ³⁸ W.F. Tinto, T.O. Elufioye, J. Roach, Chapter 22 - Waxes, Editor(s): Simone Badal, Rupika Delgoda, Pharmacognosy, Academic Press, 2017
- ³⁹ Junio, Eli & Stephen, Joy & Muthuvel, Murugan & Roy, Amitava & Rodrigue, Patrícia & Filho, Marajá & Teixeira, Renato & Barbosa, Antony & Benjamin, Stephen. (2022). Chemistry, Biological Activities, and Uses of Carnauba Wax. 10.1007/978-3-030-76523-1_37-1.
- ⁴⁰ W.F. Tinto, T.O. Elufioye, J. Roach, Chapter 22 - Waxes, Editor(s): Simone Badal, Rupika Delgoda, Pharmacognosy, Academic Press, 2017
- ⁴¹ CENAMEX, 2006; Ochoa i in., 2011; Rojas-Molina i in., 2013
- ⁴² Krendlinger, Ernst & Wolfmeier, Uwe. (2022). Candelilla or the “Great Wax Rush”. 10.1002/9783527807758.ch9.
- ⁴³ Cervantes-Ramirez, 2005; Canales-Gutiérrez i in., 2005; Rojas-Molina i in., 2011; Rojas-Molina i in., 2013
- ⁴⁴ Krendlinger, Ernst & Wolfmeier, Uwe. (2022). Palm Wax. 10.1002/9783527807758.ch13.
- ⁴⁵ W.F. Tinto, T.O. Elufioye, J. Roach, Chapter 22 - Waxes, Editor(s): Simone Badal, Rupika Delgoda, Pharmacognosy, Academic Press, 2017
- ⁴⁶ B. Lesar, A. Stražez, M. Humar, Sorption properties of wood impregnated with aqueous solution of boric acid and montan wax emulsion, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 1337–1345; A. Lozhechnikova, H. Bellanger, B. Michen, I. Burgert, M. Österberg, Surfactant-free carnauba wax dispersion and its use for layer-by-layer assembled protective surface coatings on wood, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 1273–1281; A. Lo Monaco, C. Giagnacovo, C. Falcucci, C. Pelosi, The triptych of the Holy Saviour in the Tivoli Cathedral: diagnosis, conservation and religious requirements, *Eur. J. Sci. Theol.* 11 (2015) 241–252; W. Wang, Y. Ran, J. Wang, Improved performance of thermally modified wood via impregnation with carnauba wax/organo clay emulsion, *Constr. Build. Mater.* 247 (2020), 118586.

-
- ⁴⁷ X.Y. Liu, M.C. Timar, A.M. Varodi, A comparative study on the artificial UV and natural ageing of beeswax and Chinese wax and influence of wax finishing on the ageing of Chinese Ash (*Fraxinus mandshurica*) wood surfaces, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 201 (2019), 111607.; K.K. Pandey, Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood, *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 9–20; A. Temiz, U.C. Yildiz, I. Aydin, M. Eikenes, G. Alfredsen, G. Çolakoglu, Surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test, *Appl. Surf. Sci.* 250 (2005) 35–42; L. Todaro, M. D’Auria, F. Langerame, A.M. Salvi, A. Scopa, Surface characterization of untreated and hydro-thermally pre-treated Turkey oak woods after UV-C irradiation, *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 206–215.
- ⁴⁸ B. Lesar, M. Pavlič, M. Petrič, A. S. Škapin, M. Humar, Wax treatment of woods slows photodegradation, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1271–1278
- ⁴⁹ P. Evans, M.J. Chowdhury, B. Mathews, K. Schmalzl, S. Ayer, M. Kiguchi, Y. Kataoka, Weathering and surface protection of wood, *Handb. Environ. Degrad. Mater.* (2005) 277–297; T.P. Schultz, D.D. Nicholas, L.L. Ingram, Laboratory and outdoor water repellency and dimensional stability of southern pine sapwood treated with a waterborne water repellent made from resin acids, *Holzforschung.* 61 (2007) 317–322.
- ⁵⁰ C. Brischke, E. Melcher, Performance of wax-impregnated timber out of ground contact: results from long-term field testing, *Wood Sci. Technol.* 49 (2015) 189–204; M.S. Moghaddam, G. Heydari, M. Tuominen, M. Fielden, J. Haapanen, J. M. Mäkelä, M.E.P. Wälinder, P.M. Claesson, A. Swerin, Hydrophobisation of wood surfaces by combining liquid flame spray (LFS) and plasma treatment: dynamic wetting properties, *Holzforschung* 70 (2016) 527–537; G. Scholz, H. Militz, P. Gascón-Garrido, M.S. Ibizapalacios, J.V. Oliver-Villanueva, B.C. Peters, C.J. Fitzgerald, Improved termite resistance of wood by wax impregnation, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 64 (2010) 688–693.
- ⁵¹ M. Humar, D. Kržičnik, B. Lesar, N. Thaler, A. Ugovšek, K. Zupančič, M. Zlatič, Thermal modification of wax-impregnated wood to enhance its physical, mechanical, and biological properties, *Holzforschung.* 71 (2017) 57–64.
- ⁵² I.N. Tsvetkova, L.N. Krasil’nikova, Y.V. Khoroshavina, A.S. Galushko, V.F. Yu, A. K. Kychkin, O.A. Shilova, Sol-gel preparation of protective and decorative coatings on wood, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 92 (2019) 474–483.
- ⁵³ A.J. Matas, M.J. Sanz, A. Heredia, Studies on the structure of the plant wax nonacosan-10-ol, the main component of epicuticular wax conifers, *Int. J. Biol. Macromol.* 33 (2003) 31–35.
- ⁵⁴ K. Niu, K. Song, Surface coating and interfacial properties of hot-waxed wood using modified polyethylene wax, *Prog. Org. Coat.* 150 (2021), 105947.
- ⁵⁵ F.W. Calonego, E.T.D. Severo, E.L. Furtado, Decay resistance of thermally-modified *Eucalyptus grandis* wood at 140 C, 160 C, 180 C, 200 C and 220 C, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 9391–9394; Z. Fu, Y. Zhou, X. Gao, H. Liu, F. Zhou, Changes of water related properties in radiata pine wood due to heat treatment, *Constr. Build. Mater.* 227 (2019), 116692.
- ⁵⁶ M. Maia, A.I. Barros, F.M. Nunes, A novel, direct, reagent-free method for the detection of beeswax adulteration by single-reflection attenuated total reflectance mid-infrared spectroscopy, *Talanta.* 107 (2013) 74–80.
- ⁵⁷ B. George, E. Suttie, A. Merlin, X. Deglise, Photodegradation and photostabilisation of wood—the state of the art, *Polym. Degrad. Stab.* 88 (2005) 268–274; S.A.M. Hamed, In-

vitro studies on wood degradation in soil by soft-rot fungi: *Aspergillus niger* and *Penicillium chrysogenum*, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 78 (2013) 98–102.

⁵⁸ B. Lesar, A. Stražar, M. Humar, Sorption properties of wood impregnated with aqueous solution of boric acid and montan wax emulsion, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 1337–1345.

⁵⁹ *Ibidem*

⁶⁰ K. Niu, K. Song, Surface coating and interfacial properties of hot-waxed wood using modified polyethylene wax, *Prog. Org. Coat.* 150 (2021), 105947.

⁶¹ B. Lesar, M. Pavlič, M. Petrič, A. S. Škapin, M. Humar, Wax treatment of woods slows photodegradation, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1271–1278.

⁶² Capobianco, G.; Calienno, L.; Pelosi, C.; Scacchi, M.; Bonifazi, G.; Agresti, G.; Picchio, R.; Santamaria, U.; Serranti, S.; Monaco, A.L. Protective behaviour monitoring on wood photo-degradation by spectroscopic techniques coupled with chemometrics. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2017, 172, 34–42; Liu, X.Y.; Timar, M.C.; Varodi, A.M. A comparative study on the artificial UV and natural ageing of beeswax and Chinese wax and influence of wax finishing on the ageing of Chinese Ash (*Fraxinus mandshurica*) wood surfaces. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2019, 201, 111607; Kim, K.J.; Eom, T.J. Chemical characteristics of degraded beeswax in the waxed volume of the annals of King Sejong in the Joseon Dynasty. *J. Cult. Herit.* 2015, 16, 918–921; Niu, K.; Song, K. Surface coating and interfacial properties of hot-waxed wood using modified polyethylene wax. *Prog. Org. Coat.* 2021, 150, 105947; Regert, M.; Colinart, S.; Degrand, L.; Decavallaset, O. Chemical alteration and use of beeswax through time: Accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts. *Archaeometry* 2001, 43, 549–569.

⁶³ Lesar, B.; Pavlič, M.; Škapin, A.S.; Humara, M. Wax treatment of wood slows photodegradation. *Polym. Degrad. Stab.* 2011, 96, 1271–1278.

⁶⁴ Kim, K.J.; Eom, T.J. Chemical characteristics of degraded beeswax in the waxed volume of the annals of King Sejong in the Joseon Dynasty. *J. Cult. Herit.* 2015, 16, 918–921.

⁶⁵ Capobianco, G.; Calienno, L.; Pelosi, C.; Scacchi, M.; Bonifazi, G.; Agresti, G.; Picchio, R.; Santamaria, U.; Serranti, S.; Monaco, A.L. Protective behaviour monitoring on wood photo-degradation by spectroscopic techniques coupled with chemometrics. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2017, 172, 34–42.

⁶⁶ Bostjan L. Montan wax improves performance of boron-based wood preservatives. *Int. Biodeter. Biodegr.* 2009;63:306–310; Weber G., Hirsch E. Pigments extracted from the wood-staining fungi *Chlorociboria aeruginosa*, *Scytalidium cuboideum*, and *S. ganodermophthorum* show potential for use as textile dyes. *Color. Technol.* 2014;130:445–452; Scheffer T.C. O₂ requirements for growth and survival of wood-decaying and sapwood-staining fungi. *Can. J. Botany.* 2011;64:1957–1963.

⁶⁷ Krause C., Bouchard C.A.D., Maily D. Compression wood and stem horizontal displacement in black spruce and Jack pine plantations in the boreal forest. *J. For. Ecol. Manag.* 2013;302:154–162.

⁶⁸ Li S.B., Liu N. Study on Synthesis of New Environment-Friendly Wood Wax. *Contemp. Chem. Ind.* 2012;228:151–156.

-
- ⁶⁹ Scholz G., Militz H. Improved termite resistance of wood by wax impregnation. *Int. Biodeter. Biodegr.* 2010;64:688–693.
- ⁷⁰ Bonaduce I., Colombini M.P. Characterisation of beeswax in works of art by gas chromatography-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry procedures. *J. Chromatogr. A.* 2004;1028:297–306.
- ⁷¹ Evans P.D., Wingate-Hill R., Cunningham R.B. Wax and oil emulsion additives: How effective are they at improving the performance of preservative-treated wood. *For. Prod. J.* 2009;59:66–70.
- ⁷² Levi M.P., Coupe C., Nicholson J. Distribution and effectiveness in *Pinus* sp. of a water-repellent additive for water-borne wood preservatives. *For. Prod. J.* 1970;20:32–37.
- ⁷³ Brook, M. A., Chapter 9. In *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2000; s 256; Rochow, E. G.; Gilliam, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1941, 63, (3), 798-800.
- ⁷⁴ McGregor, R. R., *Silicones and Their Uses*. McGraw Hill: New York, 1954.
- ⁷⁵ Noll, W. J., *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press: New York, 1968.
- ⁷⁶ Rochow, E. G., Preface. In *Siloxane Polymers*, Clarson, S. J.; Semiyen, J. A., Eds. Prentice Hall: Englewood Cliffs, 1993;
- ⁷⁷ Materiały Plastics Europe Market Research Group, 2022;
- ⁷⁸ F.S. Kipping, L. L. Lloyd, *Proc. Chem. Soc.*, 20, 1904.15-16.
- ⁷⁹ Owen, M. J., Surface Chemistry and Application. In *Siloxane Polymers*, Clarson, S. J.; Semiyen, J. A., Eds. Prentice Hall: Englewood Cliffs, 1993; s. 309.
- ⁸⁰ Grigoras, S.; Lane, T. H. *Advances in Chemistry Series* 1990, (224), 125- 144.
- ⁸¹ Mitra, D. A. Atwood, *Polysiloxanes & Polysilanes*, w: red. R. West, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2006. 2218-2244.
- ⁸² K. Mojsiewicz-Pieńkowska, J. Lukasiak, Polidimetylosiloksany jako substancja czynna preparatów farmaceutycznych. *Farm. Pol.* 61, 2005.1041-1044.
- ⁸³ Colas, J. Curtis, Silicone biomaterials - history and chemistry, w: red. B. D. Rutner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Elsevier Academic Press, Boston. 2004. 697-707.
- ⁸⁴ J. Łukasiak, B. Falkiewicz, Polidimetylosiloksany jako substancja dodatkowa do żywności-błędne rekomendacje. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 50, nr 3, 1999. 329-331.
- ⁸⁵ P. Rościszewski, M. Zielecka, *Silikony właściwości i zastosowanie* Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002.
- ⁸⁶ D. Zhao, G. Qiu, X. Li, C. Wan, K. Lu, T.S. Chung, Zwitterions coated hollow fiber membranes with enhanced antifouling properties for osmotic power generation from municipal wastewater, *Water Res.* 104 (2016) 389-396.
- ⁸⁷ Szerzej o nomenklaturze siloksanów w: Brook, M. A., Chapter 1. In *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc: New York, 2000; s. 3-26.

-
- ⁸⁸ Chojnowski, J., Polymerization. In *Siloxane Polymers*, Clarson, S. J.; Semiyen, J. A., Eds. Prentice Hall: Englewood Cliffs, 1993; s. 1-67.
- ⁸⁹ Semiyen, J. A., Cyclic Siloxane Polymers. In *Siloxane Polymers*, Clarson, S. J.; Semiyen, J. A., Eds. Prentice Hall: Englewood Cliffs, 1993; pp 135-192. 15; Scott, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 68, (11), 2294-2298.
- ⁹⁰ Kantor, S. W.; Grubb, W. T.; Osthoff, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, (20), 5190-5197.
- ⁹¹ Lee, C. L. F., C. L.; Johannson, O. K. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1969,10, (2), 1361-1367.
- ⁹² Aoyagi, T.; Tadenuma, R.; Nagase, Y. *Macromolecular Chemistry and Physics* 1996,197, (2), 677-686.
- ⁹³ Coates, G. W. *Chemical Reviews* 2000,100, (4), 1223-1252. 21; Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chemical Reviews* 2001, 101, (12), 3661-3688.
- ⁹⁴ Ekeland, R. A.; Hill, R. M. *Siloxane MQ resin vesicates and entrapment.* 1999.
- ⁹⁵ Sastri, V.R. *Materials Used in Medical Devices, Plastics in Medical Devices*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2010; pp. 21–32; McKeen, L. *The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers*; Elsevier BV: Amsterdam, The Netherlands, 2012; pp. 319–353.
- ⁹⁶ Anderson, D. A of *SJW& S Analysis of Silicones*; Lee, S., Ed.; Wiley: New York, NY, USA, 1974.
- ⁹⁷ *Ibidem*
- ⁹⁸ Ninago, M.; Satti, A.; Ressia, J.; Ciolino, A.; Valles, E.; Villar, M. Well-Defined Synthesis of Poly(dimethylsiloxane) Homopolymers. *Chem. Eng. Trans.* 2009, 17, 1729–1734.
- ⁹⁹ Oulad Hammouch, S.; Beinert, G.; Zilliox, J.; Herz, J. Synthesis and characterization of monofunctional polydimethylsiloxanes with a narrow molecular weight distribution. *Polymer* 1995, 36, 421–426.
- ¹⁰⁰ Ren, L.-F.; Liu, C.; Xu, Y.; Zhang, X.; Shao, J.; He, Y. High-performance electrospinning-phase inversion composite PDMS membrane for extractive membrane bioreactor: Fabrication, characterization, optimization and application. *J. Membr. Sci.* 2020, 597, 117624; Zeng, Z.; Wei, S.; Taylor, S.E. Facile preparation of superhydrophobic melamine sponge for efficient underwater oil-water separation. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 247, 116996; Dalla Monta, A.; Razan, F.; Le Cam, J.B.; Chagnon, G. Using thickness-shear mode quartz resonator for characterizing the viscoelastic properties of PDMS during cross-linking, from the liquid to the solid state and at different temperatures. *Sens. Actuators A Phys.* 2018, 280, 107–113.
- ¹⁰¹ Montazerian, H.; Mohamed, M.; Montazeri, M.M.; Kheiri, S.; Milani, A.; Kim, K.; Hoorfar, M. Permeability and mechanical properties of gradient porous PDMS scaffolds fabricated by 3D-printed sacrificial templates designed with minimal surfaces. *Acta Biomater.* 2019, 96, 149–160; Rao, H.; Zhang, Z.; Liu, F. Enhanced mechanical properties and blood compatibility of PDMS/liquid crystal cross-linked membrane materials. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2013, 20, 347–353; Souza, A.; Marques, E.; Balsa, C.; Ribeiro, J. Characterization of Shear Strain on PDMS: Numerical and Experimental Approaches. *Appl. Sci.* 2020, 10, 3322.

-
- ¹⁰² Salazar-Hernández, C.; Salazar-Hernández, M.; Carrera-Cerritos, R.; Mendoza-Miranda, J.M.; Elorza-Rodríguez, E.; Miranda-Aviles, R.; Mocada-Sánchez, C.D. Anticorrosive properties of PDMS-Silica coatings: Effect of methyl, phenyl and amino groups. *Prog. Org. Coat.* 2019, 136, 105220; Eduok, U.; Faye, O.; Szpunar, J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials. *Prog. Org. Coat.* 2017, 111, 124–163.
- ¹⁰³ An, A.K.; Guo, J.; Lee, E.-J.; Jeong, S.; Zhao, Y.; Wang, Z.; Leiknes, T. PDMS/PVDF hybrid electrospun membrane with superhydrophobic property and drop impact dynamics for dyeing wastewater treatment using membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2017, 525, 57–67; Pinho, D.; Muñoz-Sánchez, B.; Anes, C.; Vega, E.J.; Lima, R. Flexible PDMS microparticles to mimic RBCs in blood particulate analogue fluids. *Mech. Res. Commun.* 2019, 100, 18–20; Wolf, M.P.; Salieb-Beugelaar, G.B.; Hunziker, P. PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications. *Prog. Polym. Sci.* 2018, 83, 97–134.
- ¹⁰⁴ Amjadi, M.; Pichitpajongkit, A.; Lee, S.; Ryu, S.; Park, I. Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensor Based on Silver Nanowire–Elastomer Nanocomposite. *ACS Nano* 2014, 8, 5154–5163.
- ¹⁰⁵ Yun, Y.J.; Ju, J.; Lee, J.H.; Moon, S.-H.; Park, S.-J.; Kim, Y.H.; Hong, W.G.; Ha, D.H.; Jang, H.; Lee, G.H.; et al. Highly Elastic Graphene-Based Electronics Toward Electronic Skin. *Adv. Funct. Mater.* 2017, 27, 1701513.
- ¹⁰⁶ Rodrigues, R.O.; Lima, R.; Gomes, H.T.; Silva, A.M.T. Polymer microfluidic devices: An overview of fabrication methods. *U. Porto J. Eng.* 2015, 1, 67–79.
- ¹⁰⁷ Heo, B.; Fiola, M.; Yang, J.H.; Koh, A. A low-cost, composite collagen-PDMS material for extended fluid retention in the skin-interfaced microfluidic devices. *Colloid Interface Sci. Commun.* 2020, 38, 100301; Maram, S.K.; Barron, B.; Leung, J.C.; Pallapa, M.; Rezai, P. Fabrication and thermoresistive behavior characterization of three-dimensional silver-polydimethylsiloxane (Ag-PDMS) microbridges in a mini-channel. *Sens. Actuators A Phys.* 2018, 277, 43–51.
- ¹⁰⁸ Huang, Y.; Dong, W.; Huang, T.; Wang, Y.; Xiao, L.; Su, Y.; Yin, Z. Self-similar design for stretchable wireless LC strain sensors. *Sens. Actuators A Phys.* 2015, 224, 36–42.
- ¹⁰⁹ Kther, F.; Yakob, S.; Nguyen, N.-T.; Ta, H. Surface Modification Techniques for Endothelial Cell Seeding in PDMS Microfluidic Devices. *Biosensors* 2020, 10, 182; Boas, L.V.; Faustino, V.; Lima, R.; Miranda, J.M.; Minas, G.; Fernandes, C.S.V.; Catarino, S.O. Assessment of the Deformability and Velocity of Healthy and Artificially Impaired Red Blood Cells in Narrow Polydimethylsiloxane (PDMS) Microchannels. *Micromachines* 2018, 9, 384; Faustino, V.; Rodrigues, R.O.; Pinho, D.; Costa, E.; Santos-Silva, A.; Miranda, V.; Amaral, J.S.; Lima, R. A Microfluidic Deformability Assessment of Pathological Red Blood Cells Flowing in a Hyperbolic Converging Microchannel. *Micromachines* 2019, 10, 645.
- ¹¹⁰ Souza, A.; Souza, M.; Pinho, D.; Agujetas, R.; Ferrera, C.; Lima, R.; Puga, H.; Ribeiro, J. 3D manufacturing of intracranial aneurysm biomodels for flow visualizations: Low cost fabrication processes. *Mech. Res. Commun.* 2020, 107, 103535; Carvalho, V.; Maia, I.; Souza, A.; Ribeiro, J.; Costa, P.; Puga, H.; Teixeira, S.; Lima, R.A. In vitro Biomodels in Stenotic Arteries to Perform Blood Analogues Flow Visualizations and Measurements: A Review. *Open Biomed. Eng. J.* 2020, 14, 87–102.

-
- ¹¹¹ Sadek, S.; Rubio, M.; Lima, R.; Vega, E. Blood Particulate Analogue Fluids: A Review. *Materials* 2021, 14, 2451; Carneiro, J.; Lima, R.; Campos, J.B.L.M.; Miranda, J.M. A microparticle blood analogue suspension matching blood rheology. *Soft Matter* 2021, 17, 3963–3974; Muñoz-Sánchez, B.N.; Silva, S.F.; Pinho, D.; Vega, E.J.; Lima, R. Generation of micro-sized PDMS particles by a flow focusing technique for biomicrofluidics applications. *Biomicrofluidics* 2016, 10, 014122.
- ¹¹² Hwang, J.; Kim, Y.; Yang, H.; Oh, J.H. Fabrication of hierarchically porous structured PDMS composites and their application as a flexible capacitive pressure sensor. *Compos. Part B Eng.* 2021, 211, 108607; Kacik, D.; Martincek, I. Toluene optical fibre sensor based on air microcavity in PDMS. *Opt. Fiber Technol.* 2017, 34, 70–73.
- ¹¹³ Hu, H.; Li, S.; Ying, C.; Zhang, R.; Li, Y.; Qian, W.; Zheng, L.; Fu, X.; Liu, Q.; Hu, S.; et al. Hydrophilic PDMS with a sandwich-like structure and no loss of mechanical properties and optical transparency. *Appl. Surf. Sci.* 2020, 503, 144126; Park, J.S.; Cabosky, R.; Ye, Z.; Kim, I. (Isaac) Investigating the mechanical and optical properties of thin PDMS film by flat-punched indentation. *Opt. Mater.* 2018, 85, 153–161; Mahian, O.; Bellos, E.; Markides, C.N.; Taylor, R.A.; Alagumalai, A.; Yang, L.; Qin, C.; Lee, B.J.; Ahmadi, G.; Safaei, M.R.; et al. Recent advances in using nanofluids in renewable energy systems and the environmental implications of their uptake. *Nano Energy* 2021, 86, 106069.
- ¹¹⁴ Gao, Z.; Song, G.; Zhang, X.; Li, Q.; Yang, S.; Wang, T.; Li, Y.; Zhang, L.; Guo, L.; Fu, Y. A facile PDMS coating approach to room-temperature gas sensors with high humidity resistance and long-term stability. *Sens. Actuators B Chem.* 2020, 325, 128810; Lee, J.H.; Kim, D.H.; Han, S.W.; Kim, B.R.; Park, E.J.; Jeong, M.-G.; Kim, J.H.; Kim, Y.D. Fabrication of superhydrophobic fibre and its application to selective oil spill removal. *Chem. Eng. J.* 2016, 289, 1–6.
- ¹¹⁵ He, X.; Wang, T.; Li, Y.; Chen, J.; Li, J. Fabrication and characterization of micro-patterned PDMS composite membranes for enhanced ethanol recovery. *J. Membr. Sci.* 2018, 563, 447–459.
- ¹¹⁶ Victor, A.; Apolónia, S.; Ribeiro, J.; Araújo, F.F. Portugal Study of PDMS characterization and its applications in biomedicine: A review. *J. Mech. Eng. Biomech.* 2019, 4, 1–9; Sales, F.; Souza, A.; Ariati, R.; Noronha, V.; Giovanetti, E.; Lima, R.; Ribeiro, J. Composite Material of PDMS with Interchangeable Transmittance: Study of Optical, Mechanical Properties and Wettability. *J. Compos. Sci.* 2021, 5, 110.
- ¹¹⁷ Sales, F.; Souza, A.; Ariati, R.; Noronha, V.; Giovanetti, E.; Lima, R.; Ribeiro, J. Composite Material of PDMS with Interchangeable Transmittance: Study of Optical, Mechanical Properties and Wettability. *J. Compos. Sci.* 2021, 5, 110.
- ¹¹⁸ Shi, Y.; Hu, M.; Xing, Y.; Li, Y. Temperature-dependent thermal and mechanical properties of flexible functional PDMS/paraffin composites. *Mater. Des.* 2020, 185, 108219.
- ¹¹⁹ Owuor, P.S.; Chaudhary, V.; Woellner, C.F.; Sharma, V.; Ramanujan, R.; Stender, A.S.; Soto, M.; Ozden, S.; Barrera, E.V.; Vajtai, R.; et al. High stiffness polymer composite with tunable transparency. *Mater. Today* 2018, 21, 475–482.
- ¹²⁰ Apostoleris, H.N.; Chiesa, M.; Stefancich, M. Improved transparency switching in paraffin–PDMS composites. *J. Mater. Chem. C* 2015, 3, 1371–1377.

-
- ¹²¹ Celik, N.; Sahin, F.; Ruzi, M.; Yay, M.; Unal, E.; Onses, M.S. Blood repellent superhydrophobic surfaces constructed from nanoparticle-free and biocompatible materials. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 2021, 205, 111864.
- ¹²² Torun, I.; Ruzi, M.; Er, F.; Onses, M.S. Superhydrophobic coatings made from biocompatible polydimethylsiloxane and natural wax. *Prog. Org. Coat.* **2019**, 136, 105279.
- ¹²³ Zhai, G.; Qi, L.; He, W.; Dai, J.; Xu, Y.; Zheng, Y.; Huang, J.; Sun, D. Durable superhydrophobic PDMS@SiO₂@WS₂ sponge for efficient oil/water separation in complex marine environment. *Environ. Pollut.* 2021, 269, 116118; Ouyang, G.M.; Wang, K.Y.; Chen, X.Y. Enhanced electro-mechanical performance of TiO₂ nano-particle modified polydimethylsiloxane (PDMS) as electroactive polymers. In *Proceedings of the 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, Beijing, China, 5–9 June 2011*; pp. 614–617; Hickman, R.; Walker, E.; Chowdhury, S. TiO₂-PDMS composite sponge for adsorption and solar mediated photodegradation of dye pollutants. *J. Water Process. Eng.* 2018, 24, 74–82.
- ¹²⁴ Ariati, R.; Sales, F.; Souza, A.; Lima, R.A.; Ribeiro, J. Polydimethylsiloxane composites characterization and its applications: A review. *Polymers* 2021, 13, 4258.
- ¹²⁵ D. Barnat-Hunek, Swobodna energia powierzchniowa jako czynnik kształtujący skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych, Politechnika Lubelska, Lublin 2016; V. Spaeth, M. P. Delplancke-Ogletree, J. P. Lecomte, Hydration Process and Microstructure Development of Integral Water Repellent Cement Based Materials, 5th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials Hydrophobe V, Belgium, 2008, Aedificatio Publisher, 245, 2008; V. Spaeth, J. P. Lecomte, M. P. Delplancke-Ogletree, Integral water repellent based materials: impact of aging on cement microstructure and performances, 7th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials Hydrophobe VII, Portugal, 2014, LNEC, 57, 2014. 4; E. Wendler, E. von Plehwe-Leisen, Water and its Interaction with Porous Inorganic Building Materials, 5th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials Hydrophobe V, Belgium, 2008, Aedificatio Publisher, 155, 2008.
- ¹²⁶ P. Rościszewski, M. Zielecka, Silikony właściwości i zastosowanie, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2016.
- ¹²⁷ D. Barnat-Hunek, P. Smarzewski, *Energ. Buildings*, 103, 249 (2015); Rościszewski, M. Zielecka, Silikony właściwości i zastosowanie, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2016.
- ¹²⁸ Cordingley I.R.J.: Why surface preparation is important. *Protective Coatings Europe* 1997, Vol. 2, No. 11, p. 39+43; Kozłowska A., Maślankiewicz E.: Wpływ przygotowania powierzchni na trwałość powłok malarskich. *Materiały konferencyjne XXI Konwersatorium Korozji Morskiej*. Jurata 1995, s. 185+191; Kurek J.: Jak otrzymywać optymalną jakość powłok? *Lakiernictwo Przemysłowe* 2004, nr 2(28), s. 12+14.
- ¹²⁹ Kotnarowska D.: Wpływ procesu starzenia na trwałość powłoki epoksydowej. *Monografia Nr 12*, Wydawnictwo WSI Radom 1994; Kotnarowska D.: *Powłoki ochronne*. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej. Radom 2010, 320 s. (Wydanie III, poprawione i rozszerzone).
- ¹³⁰ Kamiński M., Kamiński J., Wierzchoń T.: chropowatości i składu chemicznego powierzchni adsorbentu na kinetykę adhezji i wzrostu biofilmu bakterii

Pseudomonas w środowisku wodnym. Ochrona przed Korozją. Wydanie specjalne „Korozja ‘99”, s. 143+147; 28.Zyska B.: Problemy mikrobiologicznego rozkładu i mikrobiologicznej korozji materiałów. Ochrona przed Korozją 1994, nr 4, s. 82+86.

¹³¹ Kotnarowska D.: Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation. Progress in Organic Coatings 1999, Vol. 37, p. 149-5-159; Nguyen T., Bentz D., Byrd E.: Method for measuring water diffusion in a coating applied to a substrate. Journal of Coatings Technology 1995, Vol. 67, No. 844, p. 37+46; Nguyen T., Hubbard J.B., Pommersheim J.M.: Unified model for the degradation of organic coatings on steel in a neutral electrolyte. Journal of Coatings Technology 1996, Vol. 68, No. 855, p. 45+56.

¹³² Kotnarowska D.: Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action. Progress in Organic Coatings 2010, Vol. 67, p. 324+328.

¹³³ Kozłowska A., Maślankiewicz E.: Wpływ przygotowania powierzchni na trwałość powłok malarskich. Materiały konferencyjne XXI Konwersatorium Korozji Morskiej. Jurata 1995, s. 185+191.

¹³⁴ Zubielewicz M., Królikowska A.: The influence of ageing of epoxy coatings on adhesion of polyurethane topcoats and protective properties of coating systems. Progress in Organic Coatings 2009, vol. 66, p. 129 + 136; Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, WNT, Warszawa 2000.

¹³⁵ Kotnarowska D.: Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action. Progress in Organic Coatings 2010, Vol. 67, p. 324-328.

¹³⁶ Kotnarowska Danuta: Powłoki ochronne o zwiększonej trwałości eksploatacyjnej. Logistyka 2015 nr 4, płyta CD

¹³⁷ Nguyen T., Bentz D., Byrd E.: Method for measuring water diffusion in a coating applied to a substrate. Journal of Coatings Technology 1995, Vol. 67, No. 844, p. 37+46; Nguyen T., Hubbard J.B., Pommersheim J.M.: Unified model for the degradation of organic coatings on steel in a neutral electrolyte. Journal of Coatings Technology 1996, Vol. 68, No. 855, p. 45+56.

¹³⁸ Kotnarowska D.: Destrukcja powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych. Monografia, Wydawnictwo Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego, Radom 2013

¹³⁹ Athey R.D.: Additives for water borne coatings. Part 6: Plasticizers and cosolvents/coalescents. European Coatings Journal, 1996, Vol.10, p. 720-730.

¹⁴⁰ Kotnarowska D.: Destrukcja powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych. Monografia, Wydawnictwo Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego, Radom 2013

¹⁴¹ Kotnarowska D.: Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation. Progress in Organic Coatings 1999, Vol. 37, p. 149-5-159.

¹⁴² Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, WNT, Warszawa 2000.

¹⁴³ Kurek J.: Jak otrzymywać optymalną jakość powłok? Lakiernictwo Przemysłowe 2004, nr 2(28), s. 12-14.

-
- ¹⁴⁴ Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, WNT, Warszawa 2000; Kotnarowska D.: Rodzaje procesów zużycia powłok polimerowych. Monografia Nr 60, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2003; 24. Narisava I.: Resistance of Polymer Materials. Ed. Chemistry, Moscow 1987.
- ¹⁴⁵ Kotnarowska D.: Destrukcja powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych. Monografia, Wydawnictwo Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego, Radom 2013
- ¹⁴⁶ Cordingley I.R.J.: Why surface preparation is important. *Protective Coatings Europe* 1997, Vol. 2, No. 11, p. 39+43.
- ¹⁴⁷ Kotnarowska D., Kotnarowski A.: Odporność na zużycie nano-powłok polimerowych. *Przetwórstwo Tworzyw* 2015, nr 3 (ISSN 1429-0472).
- ¹⁴⁸ Ibidem
- ¹⁴⁹ Kotnarowska Danuta: Powłoki ochronne o zwiększonej trwałości eksploatacyjnej. *Logistyka* 2015 nr 4, płyta CD
- ¹⁵⁰ Csanady, E.; Magos, E.; Tolvaj, L. Gloss of Colour Surfaces. In *Quality of Machined Wood Surfaces*; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2015; pp. 109–181.
- ¹⁵¹ Cakicier, N.; Korkut, S.; Korkut, D. Varnish layer hardness, scratch resistance, and glossiness of various wood species as affected by heat treatment. *BioResources* 2011, 6, 1648–1658; Bekhta, P.; Proszyk, S.; Lis, B.; Krystofiak, T. Gloss of thermally densified alder (*Alnus glutinosa* Goertn.), beech (*Fagus sylvatica* L.), birch (*Betula verrucosa* Ehrh.), and pine (*Pinus sylvestris* L.) wood veneers. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 2014, 72, 799–808; Slabejova, G.; Smidriakova, M.; Fekiac, J. Gloss of transparent coating on beech wood surface. *Acta Fac. Xylo.* 2016, 58, 37–44; Salca, E.A.; Krystofiak, T.; Lis, B.; Mazela, B.; Proszyk, S. Some coating properties of black alder wood as function of varnish type and applications method. *BioResources* 2016, 11, 7580–7594.
- ¹⁵² Csanady, E.; Magos, E.; Tolvaj, L. Gloss of Colour Surfaces. In *Quality of Machined Wood Surfaces*; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2015; pp. 109–181.
- ¹⁵³ Demirci, Z.; Sonmez, A.; Budakci, M. Effect of thermal ageing on the gloss and adhesion strength of the wood varnish layers. *BioResources* 2013, 8, 1852–1867.
- ¹⁵⁴ Csanady, E.; Magos, E.; Tolvaj, L. Gloss of Colour Surfaces. In *Quality of Machined Wood Surfaces*; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2015; pp. 109–181.
- ¹⁵⁵ Cogulet, A.; Blanchet, P.; Landry, V. The multifactorial aspect of wood weathering: A review based on a holistic approach of wood degradation protected by clear coating. *BioResources* 2018, 13, 2116–2138; Evans, P.D.; Vollmer, S.; Kim, J.D.W.; Chan, G.; Gibson, S.K. Improving the performance of clear coatings on wood through the aggregation of marginal gains. *Coatings* 2016, 6, 66; Panek, M.; Simunkova, K.; Novak, D.; Dvorak, O.; Schonfelder, O.; Sedivka, P.; Kobeticova, K. Caffeine and TiO₂ nanoparticles treatment of spruce and beech wood for increasing transparent coating resistance against UV-radiation and mould attacks. *Coatings* 2020, 10, 1141.

-
- ¹⁵⁶ Slabejova, G.; Smidriakova, M.; Fekiac, J. Gloss of transparent coating on beech wood surface. *Acta Fac. Xylol.* 2016, 58, 37–44.
- ¹⁵⁷ Kesik, H.I.; Akyildiz, M.A. Effect of the heat treatment on the adhesion strength of water based wood varnishes. *Wood Res. Slovak.* 2015, 60, 987–994.
- ¹⁵⁸ Csanady, E.; Magos, E.; Tolvaj, L. Gloss of Colour Surfaces. In *Quality of Machined Wood Surfaces*; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2015; pp. 109–181.
- ¹⁵⁹ Bekhta, P.; Proszkyk, S.; Lis, B.; Krystofiak, T. Gloss of thermally densified alder (*Alnus glutinosa* Goertn.), beech (*Fagus sylvatica* L.), birch (*Betula verrucosa* Ehrh.), and pine (*Pinus sylvestris* L.) wood veneers. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 2014, 72, 799–808.
- ¹⁶⁰ Csanady, E.; Magos, E.; Tolvaj, L. Gloss of Colour Surfaces. In *Quality of Machined Wood Surfaces*; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2015;
- ¹⁶¹ Kubovski, I.; Kacik, F. Changes of the wood surface colour induced by CO₂ laser and its durability after the xenon lamp exposure. *Wood Res.* 2013, 58, 581–590.
- ¹⁶² Liu, R.; Zhu, H.; Li, K.; Yang, Z. Comparison on the aging of woods exposed to natural sunlight and artificial Xenon Light. *Polymers* 2019, 11, 709.
- ¹⁶³ Muller, U.; Ratzsch, M.; Schwanninger, M.; Steiner, M.; Zobi, H. Yellowing and IR changes of spruce wood as a result of UV-irradiation. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2003, 69, 97–105; Evans, P.D.; Thay, P.D.; Schmalzl, K.J. Degradation of wood surfaces during natural weathering. Effects on lignin and cellulose and on the adhesion of acrylic latex primers. *Wood Sci. Technol.* 1996, 30, 411–422.
- ¹⁶⁴ Kudela, J.; Kubovsky, I. Accelerated-aging-induced photo-degradation of beech wood surface treated with selected coating materials. *Acta Fac. Xylo* 2016, 58, 27–36.
- ¹⁶⁵ Irmouli, Y.; George, B.; Merlin, A. Artificial ageing of wood finishes monitored by IR analysis and color measurements. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 124, 1938–1946.
- ¹⁶⁶ anek, M.; Simunkova, K.; Novak, D.; Dvorak, O.; Schonfelder, O.; Sedivka, P.; Kobeticova, K. Caffeine and TiO₂ nanoparticles treatment of spruce and beech wood for increasing transparent coating resistance against UV-radiation and mould attacks. *Coatings* 2020, 10, 1141.
- ¹⁶⁷ Nejad, M.; Shafaghi, R.; Ali, H.; Cooper, P. Coating performance on oil-heat treated wood for flooring. *BioResources* 2013, 8, 1881–1892; Williams, R.S. *Finishing of Wood*. In *Wood Handbook—Wood as an Engineering Material*; General Technical Report FPL–GTR–113; U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: Madison, WI, USA, 1999; 463p; Pavlic, M.; Petric, M.; Zigon, J. Interactions of coating and wood flooring surface system properties. *Coatings* 2021, 11, 91; Bulian, F.; Graystone, J.A. *Wood Coatings—Theory and Practice*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2009; Vidholdova, Z.; Slabejova, G.; Smidriakova, M. Quality of oil- and wax-based surface finishes on thermally modified oak wood. *Coatings* 2021, 11, 143.
- ¹⁶⁸ Pavlic, M.; Petric, M.; Zigon, J. Interactions of coating and wood flooring surface system properties. *Coatings* 2021, 11, 91.
- ¹⁶⁹ Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz.U. Nr 75, poz. 690); Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z 26 września 1999 r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (Dz.U. z 1999 r. Nr 15).

¹⁷⁰ Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz.U. Nr 75, poz. 690).

¹⁷¹ DIN 51131:2014-02 Prüfung von Bodenbelägen - Bestimmung der rutschhemmenden Eigenschaft - Verfahren zur Messung des Gleitreibungskoeffizienten.

¹⁷² PN-EN 13845 Elastyczne pokrycia podłogowe. Pokrycie podłogowe z polichlorku winylu na bazie materiałów zwiększających odporność na poślizg. Specyfikacja.

¹⁷³ O. Kopyłow, J. Popczyk, Śliskość posadzek z dużych płytek, „Wokół płytek ceramicznych” nr 1/2008.

¹⁷⁴ M. Drabek, Badania antypoślizgowe płytek ceramicznych, „Wokół płytek ceramicznych” nr 2/2008.

¹⁷⁵ DIN 51130:2004-06 Prüfung von Bodenbelägen; Bestimmung der rutschhemmenden Eigenschaft; Arbeitsräume und Arbeitsbereiche mit erhöhter Rutschgefahr; Begehungsverfahren; Schiefe Ebene; PN-EN 13845 Elastyczne pokrycia podłogowe. Pokrycie podłogowe z polichlorku winylu na bazie materiałów zwiększających odporność na poślizg. Specyfikacja.

¹⁷⁶ H. Pieczarski, Śliskość posadzek w czasie użytkowania, „Wokół płytek ceramicznych” nr 1/2007.

¹⁷⁷ O. Kopyłow, Projekt wytycznych dotyczących śliskości posadzek w pomieszczeniach o różnym przeznaczeniu, „Wokół płytek ceramicznych” nr 1/2009; H. Pieczarski, Śliskość posadzek w czasie użytkowania, „Wokół płytek ceramicznych” nr 1/2007.

¹⁷⁸ E. Sudoł, Odporność posadzek na poślizg, „Materiały Budowlane” nr 9/2018.

¹⁷⁹ Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 305/2011 z dnia 9 marca 2011 r. ustanawiające zharmonizowane warunki wprowadzania do obrotu wyrobów budowlanych i uchylające dyrektywę Rady 89/106/EWG (Dz.U. UE L 88/5).

¹⁸⁰ Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz.U. z 2015 r. poz. 1422 z późn. zm.).

¹⁸¹ Standardy projektowania budynków dla osób niepełnosprawnych, poradnik Ministerstwa Inwestycji i Rozwoju.

¹⁸² Sudoł, Odporność na poślizg posadzek w budynkach mieszkalnych i użyteczności publicznej, wyd. ITB, Warszawa 2018.

¹⁸³ CEN/TS 16165:2012 Determination of slip resistance of pedestrian surfaces. Methods of evaluation.

¹⁸⁴ PN-EN 13036-4:2011 Drogi samochodowe i lotniskowe. Metody badań. Część 4: Metoda pomiaru oporów poślizgu/poślizgnięcia na powierzchni: Próba wahadła.

¹⁸⁵ www.ukslipresistance.org.uk: The Assessment of Floor Slip Resistance, The UK Slip Resistance Group Guidelines, 2016; L24 HSE Workplace health, safety and welfare, Workplace (Health, Safety and Welfare). Approved Code of Practice, 1992.

¹⁸⁶ DIN 51130:2014 Testing of floor coverings. Determination of the anti-slip property. Workrooms and fields of activities with slip danger. Walking method ramp test.

¹⁸⁷ CEN/TS 16165:2012 Determination of slip resistance of pedestrian surfaces. Methods of evaluation.

¹⁸⁸ DIN 51130:2014 Testing of floor coverings. Determination of the anti-slip property. Workrooms and fields of activities with slip danger. Walking method ramp test.

¹⁸⁹ PN-EN 13451 -1+A1:2017 Wyposażenie basenów pływackich. Część 1: Ogólne wymagania bezpieczeństwa i metody badań.

¹⁹⁰ CEN/TS 16165:2012 Determination of slip resistance of pedestrian surfaces. Methods of evaluation.

¹⁹¹ A. Terjek, A. Dudas, Ceramic Floor Slipperiness Classification - A new approach for assessing slip resistance of ceramic tiles, „Construction and Building Materiale”, vol. 164, 2018.