



Sveučilište u Zagrebu

ŠUMARSKI FAKULTET

Josip Miklečić

**POSTOJANOST POLIAKRILATNIH
NANOPREMAZA NA TOPLINSKI
MODIFICIRANOM DRVU**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2013



University of Zagreb

FACULTY OF FORESTRY

Josip Miklečić

**DURABILITY OF POLYACRYLATE
NANOCOATINGS ON THERMALLY
MODIFIED WOOD**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2013



Sveučilište u Zagrebu

ŠUMARSKI FAKULTET

JOSIP MIKLEČIĆ

**POSTOJANOST POLIAKRILATNIH
NANOPREMAZA NA TOPLINSKI
MODIFICIRANOM DRVU**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Vlatka Jirouš-Rajković

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Zagreb, 2013



University of Zagreb

FACULTY OF FORESTRY

JOSIP MIKLEČIĆ

**DURABILITY OF POLYACRYLATE
NANOCOATINGS ON THERMALLY
MODIFIED WOOD**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Prof. Vlatka Jirouš-Rajković, PhD

Prof. Sanja Lučić Blagojević, PhD

Zagreb, 2013

BIBLIOGRAFSKA KARTICA

- UDK: 630*829.4, 630*829.22, 630*841.515
- Naslov doktorskog rada: Postojanost poliakrilatnih nanopremaza na toplinski modificiranom drvu
- Sažetak: Toplinski modificirano drvo zaštićeno prozirnim premazima još je uvijek podložno površinskoj razgradnji uslijed djelovanja vanjskih utjecaja. U ovom radu istražena je mogućnost povećanja postojanosti prozirnih premaza na toplinski modificiranom drvu dodavanjem nanočestica TiO₂ i ZnO u poliakrilatni vodeni premaz. Nemodificirani i toplinski modificirani uzorci bukovine površinski neobrađeni i obrađeni s devet sustava poliakrilatnih vodenih premaza izlagani su ubrzano i prirodno vanjskim okolišnim utjecajima. Provedena su mjerenja boje, sjaja, pojave pukotina, ljuštenja i plijesni, mehaničkih i toplinskih svojstva, transmitancije premaza i kemijskih promjena.
- Provedeno istraživanje pokazalo je da toplinska modifikacija bukovine smanjuje gustoću, povećava kiselost, izrazito smanjuje polarnu komponentu slobodne površinske energije, povećava udio lignina, vodenog i otapalnog ekstrakta. Dodatak ZnO nanočestica imao je veći utjecaj na svojstva tekućeg poliakrilatnog vodenog premaza od TiO₂ nanočestica. Dodatak ZnO nanočestica povećao je viskoznost premaza uz povećanje pH vrijednosti. TiO₂ i ZnO nanočestice povećale su čvrstoću, modul elastičnosti i staklište, a smanjile istežanje poliakrilatnog vodenog premaza. Dodatkom TiO₂ i ZnO nanočestica u poliakrilatni vodeni premaz smanjila se promjena boje sustava toplinski modificirano drvo – premaz tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja, ali je i dalje bila vrlo izražena i jasno vidljiva ljudskom oku. Bolji učinak stabilizacije promjene boje postignut je s TiO₂ nanočesticama i povećanjem koncentracije nanočestica. Predobrada toplinski modificiranog drva otopinom HALS spojeva nije bila učinkovita u zaštiti od promjene boje tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja. Dodatak pigmenta u premaze s nanočesticama TiO₂ i ZnO najviše je stabilizirao promjenu boje toplinski modificiranog drva tijekom ubrzanog izlaganja, a tijekom prirodnog izlaganja pigmenti su povećali stabilnost boje uzoraka drva obrađenih premazima s ZnO nanočesticama. Dodatak TiO₂ i ZnO nanočestica u poliakrilatni vodeni premaz nije smanjio kemijske promjene sustava toplinski modificirano drvo – premaz tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja, dok su se kemijske promjene smanjile kombinacijom pigmenta i nanočestica TiO₂ i ZnO. Ekstraktivne tvari pridonijele su većoj promjeni boje toplinski modificiranog drva na višoj temperaturi (212 °C) tijekom ubrzanog izlaganja, što je vidljivo i na promjeni vrpce na 1595 cm⁻¹.
- Ključne riječi: toplinski modificirano drvo, titanijev dioksid, cinkov oksid, nanočestice, poliakrilatni premaz, razgradnja drva
- Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
- Znanstveno polje, grana: Drvna tehnologija, Drvnotehnoški procesi
- Institucija u kojoj je rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu Šumarski fakultet, Zavod za namještaj i drvne proizvode
- Prvi mentor rada: Prof. dr. sc. Vlatka Jirouš-Rajković
- Drugi mentor rada: Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
- Broj stranica: XV + 185
- Broj slika i grafikona: 83
- Broj tablica: 27
- Broj korištenih bibliografskih jedinica: 168
- Prilog doktorskog radu: CD s radom u elektronskom obliku
- Datum obrane: 09.12.2013.
- Povjerenstvo: prof. dr. sc. Hrvoje Turkulin, predsjednik povjerenstva
dr. sc. Boris Ljuljka, *professor emeritus*, član
prof. dr. sc. Marko Petrič, član, Oddelek za lesarstvo, Biotehniška fakulteta u Ljubljani, Slovenija
- Institucija u kojoj je rad pohranjen: Sveučilište u Zagrebu - Šumarski fakultet

BIBLIOGRAPHIC DATA

- UDK: 630*829.4, 630*829.22, 630*841.515
- Title of doctoral thesis Durability of polyacrylate nanocoatings on thermally modified wood
- Summary: Thermally modified wood protected by a transparent coating is still susceptible to surface degradation due to influence of environmental factors. In this paper, the possibility of increasing the durability of transparent coating on thermally modified wood by adding TiO₂ and ZnO nanoparticles in waterborne polyacrylate coating was analysed. Unmodified and thermally modified beech wood samples uncoated and coated with nine waterborne polyacrylate coatings were exposed to environmental influences. Measurements of color, gloss, cracking, peeling and mildew, mechanical and thermal properties, coatings transmittance and chemical changes were conducted. This study showed that the thermal modification beech reduced density, increased acidity, markedly reduced the polar component of surface free energy, increased the content of lignin, water and solvent extract. Addition of ZnO nanoparticles had a greater impact on the properties of waterborne polyacrylate coating than TiO₂ nanoparticles. Addition of ZnO nanoparticles increased the viscosity and pH of coating. TiO₂ and ZnO nanoparticles increased strength, modulus of elasticity and glass transition temperature, and reduced stretching of waterborne polyacrylate coating. Addition of TiO₂ and ZnO nanoparticles in waterborne polyacrylate coating reduced colour change of thermally modified wood - coating system during natural and accelerated exposure, but it was still very pronounced and clearly visible to the naked eye. Better stabilization effect of colour change was achieved with TiO₂ nanoparticles and with increasing the concentration of nanoparticles. Pretreatment of thermally modified beech wood with HALS compounds did not protect thermally modified beech wood against colour change during natural and accelerated exposure. Adding of pigments in coatings with TiO₂ and ZnO nanoparticles stabilised colour of thermally modified beech wood during accelerated exposure the most and during natural exposure pigments increased colour stability of wood samples coated with coating with ZnO nanoparticles. Addition of TiO₂ and ZnO nanoparticles in waterborne polyacrylate coating did not reduce chemical changes of thermally modified wood – coating system during natural and accelerated exposure, while the chemical changes were reduced with combination of pigments and TiO₂ and ZnO nanoparticles. Extractives contributed to the higher colour change of thermally modified wood at a higher temperature (212 °C) during accelerated exposure, which was also visible in change of peak at 1595 cm⁻¹.
- Key words: thermally modified wood, titan dioxide, zinc oxide, nanoparticles, polyacrylate coating, wood degradation
- Scientific area: Biotechnological sciences
- Scientific field: Wood technology, Wood Technology Processes
- Institution where doctoral thesis was made: University of Zagreb Faculty of Forestry, Department of Furniture and Wood Product
- First supervisor: Prof. Vlatka Jirouš-Rajković, PhD
- Second supervisor: Prof. Sanja Lučić Blagojević, PhD
- Number of pages: XV + 185
- Number of figures and graphs: 83
- Number of tables: 27
- Number of references: 168
- Supplement: CD with doctoral thesis
- The date of oral examination: 09.12.2013.
- Dissertation committee: Prof. Hrvoje Turkulin, PhD, Committee chairman
Boris Ljuljka, PhD, *professor emeritus*, member
Prof. Marko Petrič, PhD, member, Oddelek za lesarstvo, Biotehniška fakulteta u Ljubljani, Slovenija
- Institution where the doctoral thesis is archived: University of Zagreb - Faculty of Forestry

SADRŽAJ

BIBLIOGRAFSKA KARTICA	V
BIBLIOGRAPHIC DATA	VI
SADRŽAJ	VII
PREDGOVOR	IX
SAŽETAK	X
ABSTRACT	XII
KRATICE	XV
1. UVOD	1
2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA O TOPLINSKI MODIFICIRANOM DRVU I PREMAZIMA NA OSNOVI POLIAKRILATA	4
2.1. Toplinski modificirano drvo	4
2.2. Premazi na osnovi poliakrilata	5
2.3. Utjecaj vanjskih okolišnih uvjeta na drvo i premaz	7
2.3.1. Sunčeva svjetlost	9
2.3.2. Tekuća voda i vlaga	11
2.3.3. Ostali čimbenici	12
2.4. Zaštita drva i premaza od štetnog utjecaja sunčevog zračenja	13
2.5. UV apsorberi u nanoveličinama	15
2.5.1. Titanijev dioksid (TiO ₂)	16
2.5.2. Cinkov oksid (ZnO)	17
3. OBRAZLOŽENJE TEME	18
4. MATERIJALI I METODE	20
4.1. Izbor drvnog materijala i njegove osobine	20
4.2. Toplinska modifikacija uzoraka	20
4.3. Ekstrakcija uzoraka potapanjem u vodi i smjesi etanol-benzena	22
4.4. Izbor premaza i njihova svojstva	23
4.5. Priprema premaza	25
4.6. Karakterizacija uzoraka drva	26
4.6.1. Određivanje gustoće apsolutno suhog drva	26
4.6.2. Određivanje pH vrijednosti	26
4.6.3. Određivanje slobodne površinske energije drva	27
4.6.4. Mjerenje kuta kvašenja premaza na drvu	30
4.6.5. Udio ekstraktivnih tvari, lignina i celuloze	31
4.7. Karakterizacija uzoraka premaza	32
4.7.1. Određivanje sadržaja suhe tvari	32
4.7.2. Mjerenje vremena istjecanja	32
4.7.3. Mjerenje dinamičke viskoznosti	33
4.7.4. Određivanje gustoće	33
4.7.5. Određivanje površinske napetosti	34
4.7.6. Određivanje pH vrijednosti	35
4.8. Priprema uzoraka i opis površinske obrade	35
4.8.1. Uzorci drva	35
4.8.2. Priprema uzoraka slobodnih filmova premaza	36
4.8.3. Označavanje uzoraka	37
4.9. Karakterizacija sustava drvo – premaz	38
4.9.1. Određivanje debljine suhog filma premaza	38
4.9.2. Mjerenje suhe adhezivne čvrstoće premaza	38
4.9.2.1. Mjerenje suhe adhezivne čvrstoće zarezivanjem mrežice (cross-cut test)	38
4.9.2.2. Mjerenje suhe adhezivne čvrstoće otkidanjem valjčića (pull-off test)	39
4.9.3. Mjerenje mokre adhezivne čvrstoće	41
4.9.4. Određivanje upojnosti vodene pare i tekuće vode	42
4.10. Izlaganje uzoraka vanjskim uvjetima razgradnje	44
4.10.1. Prirodno izlaganje	44
4.10.2. Ubrzano (laboratorijsko) izlaganje u QUV uređaju	45
4.11. Praćenje razgradnje drva, sustava drvo – premaz i slobodnih filmova premaza tijekom prirodnog i ubranog izlaganja u QUV uređaju	47
4.11.1. Mjerenje boje	47

4.11.2.	Mjerenje sjaja	49
4.11.3.	Opći izgled površine uzoraka drva.....	49
4.11.4.	Mjerenje suhe adhezivne čvrstoće	50
4.11.5.	Određivanje kemijskih promjena na površini uzoraka drva i slobodnih filmova premaza.....	50
4.11.6.	Određivanje toplinskih svojstava slobodnih filmova premaza	52
4.11.7.	Određivanje transmitancije slobodnih filmova premaza	53
4.11.8.	Određivanje mehaničkih svojstava slobodnih filmova premaza	54
5.	REZULTATI I DISKUSIJA	56
5.1.	Karakterizacija uzoraka drva	56
5.1.1.	Gustoća apsolutno suhog drva	56
5.1.2.	pH vrijednost	57
5.1.3.	Slobodna površinska energija uzoraka drva.....	57
5.1.4.	Kut kvašenja premaza na drvu	60
5.1.5.	Udio ekstraktivnih tvari, lignina i celuloze	61
5.2.	Karakterizacija poliakrilatnih premaza	64
5.2.1.	Sadržaj suhe tvari.....	64
5.2.2.	Vrijeme istjecanja	64
5.2.3.	Dinamička viskoznost.....	65
5.2.4.	Gustoća	66
5.2.5.	Površinska napetost	67
5.2.6.	pH vrijednost	68
5.3.	Karakterizacija sustava drvo – premaz	69
5.3.1.	Debljina suhog filma premaza	69
5.3.2.	Adhezivna čvrstoća premaza na uzorcima drva prije izlaganja.....	70
5.3.2.1.	Suha adhezivna čvrstoća	70
5.3.2.2.	Mokra adhezivna čvrstoća.....	73
5.3.3.	Upojnost tekuće vode i vodene pare	76
5.4.	Praćenje razgradnje slobodnih filmova premaza, drva i sustava drvo – premaz tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja u QUV uređaju.....	81
5.4.1.	Mehanička svojstva slobodnih filmova.....	81
5.4.2.	Toplinska svojstva slobodnih filmova	83
5.4.3.	Transmitancija slobodnih filmova	90
5.4.4.	Opći izgled površine uzoraka drva.....	93
5.4.4.1.	Pojava pukotina.....	93
5.4.4.2.	Pojava ljuštenja, mjehuranja i plijesni.....	95
5.4.4.3.	Fotografije uzoraka drva	98
5.4.5.	Promjena suhe adhezivne čvrstoće	100
5.4.6.	Promjena boje.....	102
5.4.6.1.	Promjena boje nakon nanošenja premaza.....	103
5.4.6.2.	Promjena boje nepremazanih i premazanih uzoraka drva tijekom ubrzanog izlaganja	104
5.4.6.3.	Promjena boje nepremazanih i premazanih uzoraka tijekom prirodnog izlaganja	113
5.4.6.4.	Promjena boje slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja	122
5.4.6.5.	Promjena boje uzoraka drva iza slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja	124
5.4.6.6.	Usporedba promjene boje sustava drvo – slobodni film s uzorcima drva obrađenima ispitivanim premazima tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju	130
5.4.6.7.	Promjena boje ekstrahiranih uzoraka drva	132
5.4.7.	Promjena sjaja.....	136
5.4.7.1.	Promjena sjaja uzoraka drva	136
5.4.7.2.	Promjena sjaja slobodnih filmova premaza.....	140
5.4.8.	Usporedba rezultata mjerenja boje, sjaja, adhezije, te pojave pukotina i ljuštenja nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja	140
5.4.9.	Kemijske promjene	143
5.4.9.1.	Promjene nakon ekstrakcije uzoraka drva	143
5.4.9.2.	Promjene na nepremazanim uzorcima.....	144
5.4.9.3.	Promjene na poliakrilatnim premazima.....	150
5.4.9.4.	Promjene na premazanim uzorcima	154
5.4.9.5.	Promjene na uzorcima drva iza slobodnih filmova premaza	157
5.5.	Klaster analiza rezultata ubrzanog i prirodnog izlaganja uzoraka.....	160
6.	ZAKLJUČCI	165
	LITERATURA	170
	ŽIVOTOPIS	183

PREDGOVOR

Promjena boje i propadanje proizvoda od toplinski modificiranog drva uslijed štetnog djelovanja vanjskih utjecaja iziskuje zaštitu proizvoda premazima i njihovo redovito obnavljanje. Nanomaterijali posljednjih godina imaju sve veću primjenu u poboljšanju svojstava svih vrsta materijala, stoga je cilj ovog istraživanja bio povećanje postojanosti toplinski modificiranog drva, a time i povećanje njegove uporabe, obradom poliakrilatnim vodenim premazom u koji su bili dodani UV apsorbenti u nanoveličinama. Ovo istraživanje bazirano je na mjerenjima provedenim tijekom ubrzanog i prirodnog izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima.

Financiranje ovog rada u velikoj mjeri je pomoglo Hrvatsko ministarstvo znanosti, obrazovanja i sporta preko znanstvenog projekta *Oplemenjivanje i modifikacija površine drva*-voditeljica projekta prof. dr. sc. Vlatka Jirouš-Rajković.

Želim izraziti veliku zahvalnost mentoricama prof. dr. sc. Vlatki Jirouš-Rajković i prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević koje su uvijek našle vremena da svojim prijedlozima, primjedbama, te praktičnim savjetima značajno pridonese završetku disertacije. Prof. dr. sc. Vlatki Jirouš-Rajković također, želim zahvaliti za pomoć pri odabiru teme istraživanja, a prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević za pomoć pri mjerenju i interpretaciji toplinskih i mehaničkih svojstava premaza i mjerenju kemijskih promjena na uzorcima drva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Posebnu zahvalnost dugujem kolegi Nikoli Španiću, dipl. ing. za pomoć pri ekstrakciji uzoraka drva i mjerenjima kemijskih promjena slobodnih filmova premaza.

Želio bih izraziti zahvalnost g. Slavenu Suknjaiću, dipl. ing. stroj. i g. Dragoslavu Iličiću, dipl. ing. iz tvrtke EVOLEN na pripremi i toplinskoj modifikaciji uzoraka, te na stalcima za prirodno izlaganje i tvrtki BOHOR na osiguranim uzorcima drva. Dr. sc. Bogdanu Znoju, dr. sc. Jerneji Godnjavec i Tini Razboršek mag. ing. iz tvrtke HELIOS zahvaljujem na osiguranim uzorcima premaza, te na pomoći pri njihovoj pripremi i ispitivanju. Prof. dr. sc. Marku Petriču i Borutu Kričeju, dipl. ing. sa Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete u Ljubljani zahvaljujem na pomoći pri mjerenju površinske napetosti premaza i slobodne površinske energije drva. Prof. dr. sc. Mariu Gabričeviću s Farmacijsko-biokemijskog fakulteta zahvaljujem za pomoć pri mjerenju transmitancije premaza, gđi Ljiljani Zgrebec iz tvrtke CHROMOS BOJE I LAKOVI za pomoć pri mjerenju dinamičke viskoznosti premaza, a prof. dr. sc. Anamariji Jazbec za pomoć pri statističkoj analizi podataka.

I na kraju nikako ne smijem izostaviti svoju obitelj i Jelenu koji su mi bili velika podrška i poticaj u svakom pogledu.

Josip Miklečić

SAŽETAK

Usprkos poboljšanim svojstvima u odnosu na nemodificirano drvo, toplinski modificirano drvo još je uvijek podložno površinskoj razgradnji uslijed djelovanja vanjskih utjecaja i stoga ga je potrebno zaštititi premazima. Promjena boje drva prvi je znak propadanja, a proizvođačima drvnih proizvoda često je u interesu da drvo što duže zadrži svoju prirodnu boju kako bi izbjegli razočaranje kupaca.

Dodavanjem nanočestica u premaz može se značajno utjecati na njegova svojstva. Nanočestice zbog svoje male veličine znatno smanjuju raspršivanje svjetlosti, te na taj način zadržavaju prozirnost premaza. Budući da nema podataka o utjecaju dodatka nanočestica UV apsorbira u vodene premaze na postojanost toplinski modificiranog drva, u ovom istraživanju cilj je bio utvrditi može li se, kao i u slučaju nemodificiranog drva, povećati postojanost toplinski modificiranog drva dodatkom nanočestica titanijevog dioksida i cinkovog oksida u vodeni poliakrilatni premaz.

Za analizu postojanosti toplinski modificiranog drva, poliakrilatnih premaza i sustava drvo – premaz korištena su mjerenja dobivena ispitivanjem prirodnim i ubrzanim izlaganjem u QUV uređaju. Izlagani su nemodificirani i toplinski modificirani uzorci bukovine površinski neobrađeni i obrađeni s devet sustava poliakrilatnih vodenih premaza. U premaze su dodane nanočestice TiO_2 i ZnO u različitim koncentracijama i kombinacija nanočestica TiO_2 i ZnO s pigmentima (crveni i žuti). Za dva sustava premaza korištena je i predobrada drva vodenom otopinom HALS spojeva. U ovom radu također su provedena ispitivanja „umjetnog“ sustava drvo – premaz u kojem su uzorci drva bili izloženi iza slobodnih filmova premaza i ispitivanja utjecaja ekstraktivnih tvari na promjenu boje toplinski modificiranog drva. Tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja praćene su promjene na površinski obrađenom toplinski modificiranom drvu, slobodnim filmovima poliakrilatnog premaza i na toplinski modificiranom drvu iza slobodnih filmova premaza. Provedena su mjerenja boje, sjaja, pojave pukotina, ljuštenja i plijesni, mehaničkih svojstava, toplinskih svojstava, transmitancije filmova premaza i kemijskih promjena.

Provedeno istraživanje pokazalo je da toplinska modifikacija bukovine smanjuje gustoću, povećava kiselost, izrazito smanjuje polarnu komponentu slobodne površinske energije, povećava udio lignina, vodenog i otapalnog ekstrakta.

Dodatak ZnO nanočestica imao je veći utjecaj na svojstva tekućeg poliakrilatnog vodenog premaza od TiO_2 nanočestica. Dodatak ZnO nanočestica povećao je viskoznost

premaza uz povećanje pH vrijednosti. TiO_2 i ZnO nanočestice povećale su čvrstoću, modul elastičnosti i staklište, a smanjile istežanje poliakrilatnog vodenog premaza.

Istraživanje utjecaja TiO_2 i ZnO nanočestica, pigmentata i toplinske modifikacije na sustav drvo – premaz prije izlaganja pokazalo je da toplinska modifikacija drva ima veliki utjecaj na adhezivnu čvrstoću, upojnost vode i vodene pare, a dodatak ZnO nanočestica na smanjenje suhe debljine filma. Upojnost tekuće vode i vodene pare sustava drvo – premaz smanjuje se toplinskom modifikacijom bukovine i povećanjem temperature modifikacije, a povećava dodatkom ZnO nanočestica u poliakrilatni vodeni premaz.

Dodatkom TiO_2 i ZnO nanočestica u poliakrilatni vodeni premaz smanjila se promjena boje sustava toplinski modificirano drvo – premaz tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja, ali je i dalje bila vrlo izražena i jasno vidljiva ljudskom oku. Bolji učinak stabilizacije promjene boje postignut je s TiO_2 nanočesticama i povećanjem koncentracije nanočestica. Predobrada toplinski modificiranog drva otopinom HALS spojeva nije bila učinkovita u zaštiti od promjene boje tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja. Dodatak pigmentata u premaze s nanočesticama TiO_2 i ZnO najviše je stabilizirao promjenu boje toplinski modificiranog drva tijekom ubrzanog izlaganja, a tijekom prirodnog izlaganja pigmenti su povećali stabilnost boje uzoraka drva obrađenih premazima s ZnO nanočesticama.

Prirodno i ubrzano izlaganje vanjskim okolišnim uvjetima uzrokovalo je smanjenje suhe adhezije na toplinski modificiranom drvu bez obzira na vrstu premaza i povećanje staklišta svih ispitivanih premaza koje je bilo izraženije tijekom ubrzanog izlaganja. Dodatak nanočestica TiO_2 u poliakrilatni vodeni premaz umanjio je promjene suhe adhezije nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja, dok je dodatak nanočestica ZnO umanjio promjene suhe adhezije samo nakon ubrzanog izlaganja.

Povećanje promjene boje toplinski modificirane bukovine tijekom ubrzanog izlaganja povezano je sa smanjenjem ligninske vrpce na 1595 cm^{-1} , a tijekom prirodnog izlaganja s povećanjem vrpce na 1640 cm^{-1} koja se pripisuje kinoidnim spojevima. Dodatak TiO_2 i ZnO nanočestica u poliakrilatni vodeni premaz nije smanjio kemijske promjene sustava toplinski modificirano drvo – premaz tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja, dok su se kemijske promjene smanjile kombinacijom pigmentata i nanočestica TiO_2 i ZnO .

Ekstraktivne tvari pridonijele su većoj promjeni boje toplinski modificiranog drva na višoj temperaturi ($212\text{ }^\circ\text{C}$) tijekom ubrzanog izlaganja, što je vidljivo i na promjeni vrpce na 1595 cm^{-1} .

ABSTRACT

Despite the improved properties compared to an unmodified wood, thermally modified wood is still subject to surface degradation due to external environmental factors and therefore it is necessary to protect the wood with coating. Colour change of wood is the first sign of degradation, and for manufacturers of wood products is often in the interest that wood retain their natural colour as long as possible to avoid customers disappointment.

Adding nanoparticles to the coating can significantly affect its properties. Due to their small size nanoparticles significantly reduce the dispersion of light, thus retaining the transparency of the coating. Since there are no information on the impact of adding nanoparticles of UV absorber in waterborne coatings on durability of thermally modified wood in this study aim was to determine whether, it was possible as in the case of unmodified wood, to increase durability of thermally modified wood with addition of nanoparticles of titanium dioxide and zinc oxide in waterborne polyacrylate coating.

For the analysis of durability of thermally modified wood, polyacrylate coatings and coating -wood system the measurements obtained by natural and accelerated exposure in QUV device were used. Unmodified and thermally modified beech wood samples, uncoated and coated with nine polyacrylate waterborne coating systems were exposed. Different concentration of TiO₂ and ZnO nanoparticles and combination of TiO₂ and ZnO nanoparticles with pigments (red and yellow) were added to the coating. For two coating systems a pretreatment of wood with water solution of HALS compounds was used. The analysis of artificial coating –wood system, in which the wood samples were exposed behind free coating films and the impact of extractives to colour change of thermally modified wood were also analysed. During natural and accelerated exposure, the changes on thermally modified coated wood, free coating films and thermally modified wood behind free coating films were studied. Measurements of colour, gloss, cracking, flaking and mildew growth, mechanical properties, thermal properties and transmittance of free coating films and chemical changes using FTIR-ATR spectroscopy were conducted.

This study showed that the thermal modification beech reduced density, had increased acidity, markedly reduced the polar component of surface free energy, increased the content of lignin, water and solvent extract.

Addition of ZnO nanoparticles had a greater impact on the properties of waterborne polyacrylate coating than TiO₂ nanoparticles. Addition of ZnO nanoparticles increased the

viscosity and pH of coating. TiO₂ and ZnO nanoparticles increased strength, elastic modulus and glass transition temperature, and reduced stretching of waterborne polyacrylate coating.

The study of the impact of TiO₂ and ZnO nanoparticles, pigments and thermal modifications on wood – coating system before exposure showed that the thermal modification of wood had a major impact on adhesive strength, liquid water and water vapour absorption. Addition of ZnO nanoparticles had a major impact on reducing of dry film thickness. Liquid water and water vapor absorption of wood – coating system reduced with thermal modification of beech wood, increasing temperature of modification, and with higher concentration of ZnO nanoparticles in waterborne polyacrylate coating.

Addition of TiO₂ and ZnO nanoparticles in waterborne polyacrylate coating reduced colour change of thermally modified wood - coating system during natural and accelerated exposure, but it was still very pronounced and clearly visible to the naked eye. Better stabilization effect of colour change achieved with TiO₂ nanoparticles and with increasing the concentration of nanoparticles. Pretreatment of thermally modified beech wood with HALS compounds did not protect thermally modified beech wood against color change during natural and accelerated exposure. Adding of pigments in coatings with TiO₂ and ZnO nanoparticles stabilised colour of thermally modified beech wood during accelerated exposure the most and during natural exposure pigments increased colour stability of wood samples coated with coating with ZnO nanoparticles.

Natural and accelerated exposure to external environmental conditions decreased dry adhesion of waterborne polyacrylate coating on thermally modified beech wood regardless of the type of coating and increased glass transition temperature of tested coatings, which was more pronounced during accelerated exposure. Addition of TiO₂ nanoparticles in waterborne polyacrylate coating reduced the changes of dry adhesion after accelerated and natural exposure, while the addition of ZnO nanoparticles reduced the changes of dry adhesion only after accelerated exposure.

The increase of colour change of thermally modified beech wood during accelerated exposure was associated with decrease of lignin peak at 1595 cm⁻¹, and during natural exposure with increase of peak at 1640 cm⁻¹ that is attributed to quinoide compounds. Addition of TiO₂ and ZnO nanoparticles in waterborne polyacrylate coating did not reduce chemical changes of thermally modified wood – coating system during natural and accelerated exposure, while the chemical changes reduced with combination of pigments and TiO₂ and ZnO nanoparticles.

Extractives contributed to higher colour change of thermally modified wood at a higher temperature (212 ° C) during accelerated exposure, which was also visible in change of peak at 1595 cm⁻¹.

KRATICE

Δa^* , da^*	Promjena koordinate boje a^* (- a^* – povećanje zelenog tona, + a^* – povećanje crvenog tona)
Δb^* , db^*	Promjena koordinate boje b^* (- b^* – povećanje plavog tona, + b^* – povećanje žutog tona)
ΔE^* , dE^*	Ukupna promjena boje
ΔH , dH	Promjena entalpije taljenja
ΔL^* , dL^*	Promjena svjetline
EB	Uzorci drva ekstrahirani smjesom etanol-benzena
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
HALS	Sterički smeteni aminski stabilizatori
HT05	Uzorci s predobradom vodenom otopinom HALS spojeva i obrađeni premazom s 0,5 % titanijevog dioksida
HZ2	Uzorci s predobradom vodenom otopinom HALS spojeva i obrađeni premazom s 2 % cinkovog oksida
K	Nepremazani uzorak
L	Ljuštenje
LW-AB	kiselo bazni pristup izračuna slobodne površinske energije drva (Lifshitz-van der Waals – Acide Base)
M	Mjehuranje
N	Nemodificirani uzorci drva
OP	Osnovni premaz
OWRK	Owens Wendt Rabel and Kaelble pristup izračuna slobodne površinske energije drva
P	Pojava plijesni
S	Toplinski modificirano drvo na 190 °C
T	Toplinski modificirano drvo na 212 °C
T_g	Staklište
TiO_2	Titanijev dioksid
T_m	Temperatura taljenja
T05	Premaz s 0,5 % titanijevog dioksida
T1	Premaz s 1 % titanijevog dioksida
T05P	Premaz s 0,5 % titanijevog dioksida i 1 % pigmenta
UV	Ultraljubičasto zračenje
VOC	Sadržaj hlapivih organskih tvari
W	Uzorci drva ekstrahirani vodom
WEB	Uzorci drva ekstrahirani kombinacijom vode i smjese etanol-benzena
ZnO	Cinkov oksid
Z2	Premaz s 2 % cinkovog oksida
Z4	Premaz s 4 % cinkovog oksida
Z2P	Premaz s 2 % cinkovog oksida i 1 % pigmenta

1. UVOD

Drvo zbog svog atraktivnog izgleda i dobrih fizikalnih svojstava ima široku primjenu kao konstrukcijski i dekorativni materijal. U vanjskoj uporabi ono je zbog svoje biološke prirode podložno razgradnji prilikom čega na njegovoj površini dolazi do složenih fizikalnih i kemijskih reakcija koje rezultiraju promjenom boje i smanjenjem fizikalnih i mehaničkih svojstava. Propadanje drva ovisi o različitim okolišnim čimbenicima kao što su sunčevo zračenje (ultraljubičasta i vidljiva svjetlost), vlaga, temperatura i sastav atmosfere (kisik i štetni plinovi). Od svih čimbenika, ultraljubičasto zračenje (UV) najviše utječe na razgradnju površine drva (Feist i Hon, 1984; Nuopponen i sur., 2004) tako što pokreće fotokemijske reakcije koje se ubrzavaju uz prisutnost ostalih čimbenika propadanja.

Toplinski modificirano drvo, poznato i pod nazivom pregrijano drvo, zbog smanjene higroskopnosti, poboljšane dimenzijske stabilnosti, poboljšane biološke trajnosti i lijepog izgleda sve se više primjenjuje u vanjskim uvjetima, posebno za pročelja, vanjske podove, terase i vrtni namještaj. Usprkos nekim poboljšanim svojstvima u odnosu na nemodificirano drvo, toplinski modificirano drvo još je uvijek podložno površinskoj razgradnji uslijed vanjskih utjecaja i stoga mu je površinu potrebno zaštititi sredstvima za površinsku obradu (Militz, 2002; Hill, 2009; Miklečić i sur., 2010). Kad je toplinski modificirano drvo izloženo sunčevom zračenju, ono gubi tamnu boju, ali se razgradnja toplinski modificiranog drva razlikuje od nemodificiranog drva zbog kondenzirane strukture lignina i prisutnosti antioksidacijskih spojeva nastalih toplinskom modifikacijom (Ayadi i sur., 2003). Promjena boje drva prvi je znak propadanja, a proizvođačima drvnih proizvoda često je u interesu da drvo što duže zadrži svoju prirodnu boju kako bi izbjegli razočaranje kupaca.

Kako bi se drvo zaštitilo od negativnog djelovanja vanjskih okolišnih uvjeta ono se zaštićuje različitim premazima. Da bi se zadržao prirodni izgled drva koji mu osigurava veliku estetsku prednost u odnosu na druge materijale i kako bi se zadovoljili sve stroži ekološki zahtjevi, drvo se posljednjih godina sve češće zaštićuje prozirnim vodenim premazima. Međutim, prozirni premazi propuštaju štetno sunčevo zračenje zbog čega dolazi do promjena na površini drva (Kalnis, 1966; Feist i Hon, 1984; Dekan i Petrič, 2008). Dosadašnjim istraživanjima na nemodificiranom drvu ustanovljeno je da dodatak nanočestica UV apsorbera u prozirne premaze poboljšava postojanost premazanog drva (Aloui i sur., 2007; Sun i sur., 2010). Budući da nema podataka o utjecaju dodatka nanočestica UV apsorbera u vodene premaze na postojanost toplinski modificiranog drva, u ovom istraživanju

cilj je bio utvrditi može li se, kao i u slučaju nemodificiranog drva, povećati postojanost toplinski modificiranog drva dodatkom nanočestica titanijevog dioksida i cinkovog oksida u vodeni poliakrilatni premaz. Povećanjem postojanosti toplinski modificiranog drva zaštićenog vodenim premazom smanjio bi se period obnavljanja proizvoda i povećala primjena toplinski modificiranog drva. Budući da postojanost sustava drvo – premaz ovisi o svojstvima samog drva i premaza, te njihovog međudjelovanja željelo se ispitati kako toplinska modifikacija utječe na svojstva drva, a kako dodatak nanočestica UV apsorbera utječe na svojstva vodenog poliakrilatnog premaza.

U istraživanju se pridodala dodatna pažnja utjecaju ekstraktiva na kemijske promjene i stabilnost boje površine toplinski modificiranog drva tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima budući da nije u potpunosti definiran. U dosadašnjim istraživanjima na nemodificiranom drvu Nzokou i Kamdem (2006) i Chang i sur (2010) navode da ekstraktivi mogu djelovati kao antioksidansi i na taj način štite drvo od promjene boje. Međutim, Diouf i sur. (2006) u svojem istraživanju nisu uspjeli utvrditi povezanost antioksidacijskih svojstava ekstraktiva i sadržaja fenola na stabilnost boje drva.

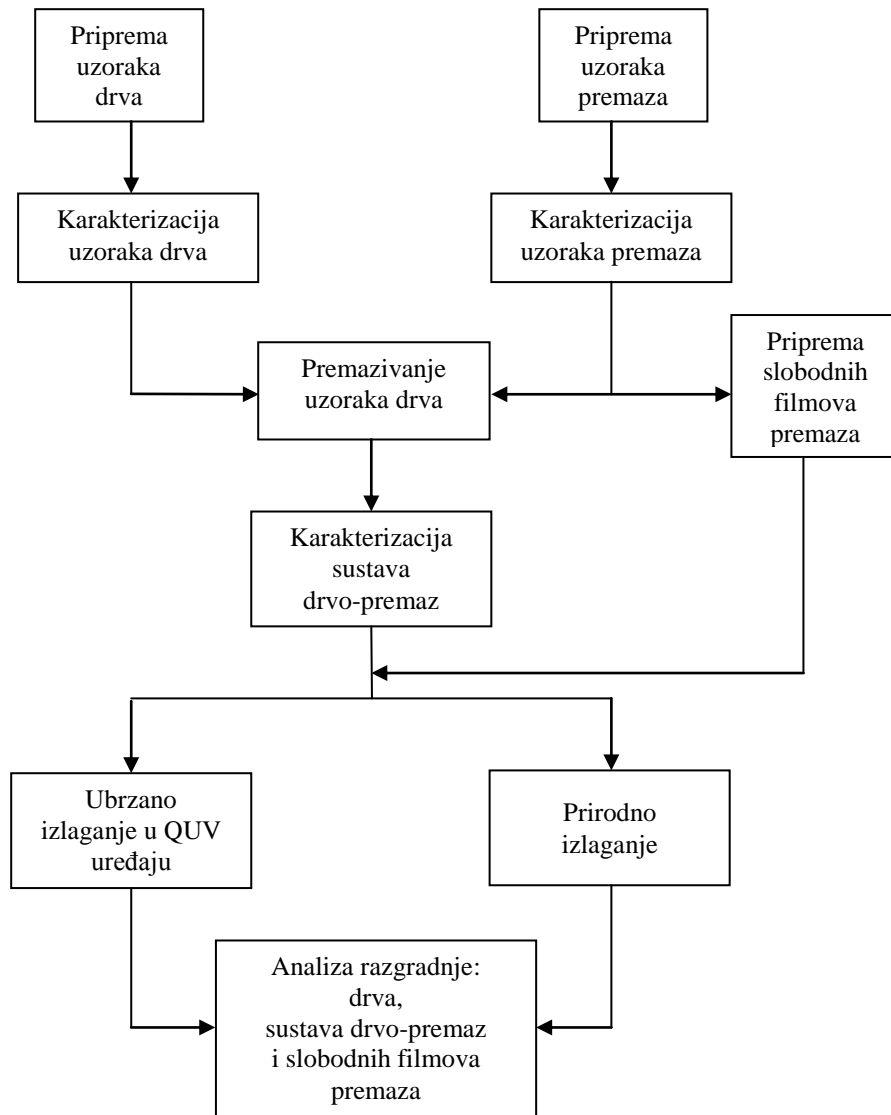
Za analizu postojanosti toplinski modificiranog drva, poliakrilatnih premaza i sustava drvo – premaz koristila su se mjerenja dobivena ispitivanjem prirodnim i ubrzanim izlaganjem. Koristila su se objektivna mjerenja (razlika u boji, razlika u sjaju, transmitancija, FTIR spektroskopija, toplinska i mehanička svojstva) i subjektivna mjerenja (opći izgled, pucanje, ljuštenje i gubitak boje).

Mjerenjem promjena na premazanom drvu (sustavu drvo – premaz) ne mogu se utvrditi promjene koje nastaju na samom drvu ispod premaza. Zbog toga je u ovom doktorskom radu istraživani i „umjetni“ sustav drvo – premaz u kojem su uzorci drva bili izloženi iza slobodnih filmova premaza. Na taj se način željelo utvrditi kako dodatak nanočestica UV apsorbera u premaz utječe na kemijske promjene i promjenu boje toplinski modificiranog drva ispod premaza, te u kojoj mjeri promjena boje drva, a u kojoj promjena boje samog premaza pridonosi promjeni boje sustava drvo – premaz.

Detaljna obrazloženja svrhe i ciljeva rada iznesena su u poglavlju Obrazloženje teme, a prethodna istraživanja vezana za tematiku ovog rada obrađena su u poglavlju Dosadašnja istraživanja o toplinski modificiranom drvu i premazima na osnovi poliakrilata.

Cilj ovih istraživanja bio je stjecanje novih znanstvenih spoznaja o postojanosti toplinski modificiranog drva izloženog vanjskim okolišnim utjecajima i o međudjelovanju vodenog poliakrilatnog premaza uz dodatak nanočestica titanijevog dioksida i cinkovog oksida s toplinski modificiranim drvom.

Dijagram tijeka istraživanja



2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA O TOPLINSKI MODIFICIRANOM DRVU I PREMAZIMA NA OSNOVI POLIAKRILATA

2.1. Toplinski modificirano drvo

Toplinska modifikacija (pregrijavanje) drva komercijalno je najnapredniji proces modifikacije drva na tržištu kojim se povećava vrijednost proizvoda (Hill, 2006). Toplinska modifikacija je, također, ekološki prihvatljiv postupak modifikacije drva koji čini alternativu kemijskim postupcima zaštite. Stupanj promjene svojstava drva toplinskom modifikacijom ovisi o metodi modifikacije, vrsti drva, trajanju modifikacije i temperaturi.

Temperatura modifikacije znatnije utječe na svojstva drva od samog trajanja modifikacije. Nedostatak toplinske modifikacije je smanjenje mehaničkih svojstava drva zbog povećanja temperature (Hill, 2009). Promjene u drvu nakon toplinske modifikacije su smanjenje bubrenja i utezanja, bolja otpornost na propadanje, smanjenje čvrstoće, tvrdoće i otpornosti na trošenje, a kemijske promjene su smanjenje sadržaja amorfnih polisaharida, kondenzacija i demetoksilacija lignina i izluživanje određenih ekstraktila (Nuopponen i sur., 2004). Nadalje, Straže i sur. (2012) su utvrdili da toplinska modifikacije značajno smanjuje gustoću i ravnotežni sadržaj vode bukovine. Nakon toplinske modifikacije drvo potamni, a intenzitet obojenja ovisi o temperaturi i trajanju modifikacije. Boja je vrlo važno svojstvo drva za krajnje korisnike i u nekim slučajevima ona je odlučujući faktor za odabir gotovog proizvoda. Svjetlije vrste drva obično su manje tražene, a obzirom da toplinskom modifikacijom poprimaju tamnija obojenja povećava im se vrijednost (Esteves i sur., 2008). Tamnjenje drva tijekom toplinske modifikacije Sundquist i Morén (2002) povezuju sa stvaranjem obojenih spojeva nastalih razgradnjom hemiceluloze i ekstraktila, dok drugi autori kao uzrok tamne boje toplinski modificiranog drva pripisuju stvaranju oksidacijskih spojeva kao što su kinoidi (Tjeerdsma i sur., 1998; Bekhta i Niemz, 2003). Toplinska modifikacija može utjecati na daljnju površinsku obradu lakovima i lazurama nekih vrsta drva. Zagrijavanje drva dovodi do smanjenja mase i povećanja volumena, ovisno o temperaturi i vremenu izlaganja. U osnovi, listače imaju veći gubitak mase i čvrstoće u odnosu na četinjače pri jednakim uvjetima toplinske modifikacije (Militz, 2002a). Toplinskom modifikacijom povećava se i u određenoj mjeri otpornost protiv napada bioloških organizama. Zagrijavanjem drva do 140 °C dolazi do nastanka kondenzacijskih frakcija, te gubitka vode i hlapivih ekstraktila. Iznad 140°C dolazi do nastanka octene kiseline

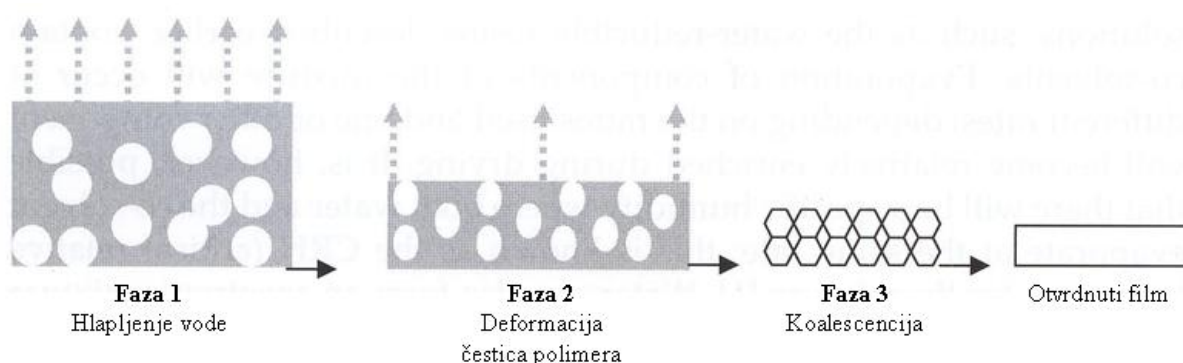
raspadanjem hemiceluloze, stvaranja mravlje kiseline i metanola, te nastanaka nekondenziranih plinova (uglavnom CO₂) (Hill, 2006). Toplinskom modifikacijom dolazi do razgradnje spojeva u drvu, a time se i mijenja kemijski sastav drva. Nastale kemijske promjene ovise o trajanju i temperaturi modifikacije. Hemiceluloza je prvi spoj u drvu koji se počinje razgrađivati tijekom toplinske modifikacije, a posljedica te razgradnje smanjenje je udjela hemiceluloze u drvu. Za razliku od hemiceluloze, celuloza se najmanje mijenja tijekom toplinske modifikacije, vjerojatno zbog njezine kristalne prirode. Tijekom toplinske modifikacije dolazi i do razgradnje lignina, ali u manjem stupnju nego polisaharida (Esteves i Pereira, 2009). Razgradnja hemiceluloze tijekom toplinske modifikacije značajno smanjuje slobodne hidroksilne grupe, a time se smanjuje reaktivnost toplinski modificiranog drva (Inari i sur., 2007). Karakteristika toplinski modificiranog drva (pregrijanog drva) je miris paljevine koji ostaje prisutan dulje vrijeme, a može se izbjeći premazivanjem drva pokrivnim premazima. Toplinska modifikacija drva uzrokuje nastanak furfurala (Peters i sur., 2008) koji u kombinaciji s ostalim hlapivim spojevima pridonosi mirisu paljevine toplinski modificiranog drva (Karlsson i sur., 2012, prema Miller, 1998).

2.2. Premazi na osnovi poliakrilata

Akrilne su smole derivati akrilne kiseline (CH₂=CH-COOH) i imaju široku primjenu u proizvodnji premaza, punila, brtvila, plastike i tkanina. Premazi na osnovi poliakrilata imaju široku primjenu u interijeru i eksterijeru. Mogu biti u obliku tekućine ili praha, a način otvrdnjavanja ovisi o vrsti monomera. Poliakrilati se proizvode iz monomera akrilata reakcijom adicije preko slobodnih radikala na ugljik-ugljik dvostrukoj vezi. Postoji veliki broj kombinacija dobivanja poliakrilata ovisno o vrsti monomera, njihovom omjeru i uvjetima reakcije. Premazi na bazi poliakrilata atraktivni su zbog dobre otpornosti prema UV svjetlosti i trošenju, te dobre elastičnosti uz odgovarajuću kemijsku stabilnost. Velika im je prednost što se mogu pripremiti kao vodene emulzije i tako čine „zelenu“ alternativu premazima na bazi organskih otapala. Polimerizacijski proces vrlo je važan u proizvodnji poliakrilatnih emulzija jer on utječe na veličinu i raspodjelu čestica, umreženost i morfologiju. Premazi na osnovi poliakrilata mogu se svrstati u tri grupe: poliakrilatni premazi na osnovi organskih otapala, poliakrilatni premazi na osnovi vode i duromeri (Weldon, 2009).

Poliakrilatni premazi bazirani na organskom otapalu predstavljaju prvu uporabu poliakrilata kao veziva za premaze. To su jednokomponentni, termoplastični sustavi koji se suše i otvrdnjavaju isparavanjem otapala. Ovi se premazi ne umrežavaju tijekom primjene, pa se njihova kemijska i fizikalna svojstva mogu „krojiti“ tijekom proizvodnog procesa. Imaju relativno veliku molekulsku masu (obično 75 000 ili više) i mali postotak suhe tvari kako bi se postigla viskoznost potrebna za primjenu. Prednosti su im dobra otpornost prema ultraljubičastom (UV) zračenju, stabilnost sjaja, elastičnost i dobra otpornost prema lužinama. Nedostaci su im teško postizanje visokog sjaja pigmentiranih premaza, relativno slaba adhezija, vrlo slaba otpornost prema otapalima i veliki sadržaj hlapivih organskih tvari (engl. *Volatile Organic Compounds*, VOC). Upotrebljavaju se u proizvodnji namještaja i autoindustriji, ali zbog ekoloških zahtjeva za smanjenjem VOC sadržaja, smanjuje se potražnja za poliakrilatnim premazima na osnovi organskih otapala.

Poliakrilatni premazi bazirani na vodi imaju sve veću primjenu zbog vrlo malog VOC sadržaja (osnovno otapalo je voda). Jedna od prednosti ovih premaza je viskoznost koja se ne mijenja povećanjem molekulske mase polimera nego ona ovisi o vodenoj fazi. Svojstva vodenih poliakrilatnih premaza mogu se kontrolirati odabirom monomera i uvjetima reakcije (Weldon, 2009). Stvaranje filma vodenih emulzija i dalje je predmet istraživanja, ali je poznato da je to proces koji se odvija u više faza (slika 1). Prva faza je hlapljenje vode pri čemu nastaje gusto složeni sloj dispergiranih čestica, a ovisi o okolnim klimatskim uvjetima. Druga faza je deformacija čestica iz njihovog sfernog oblika, što ima za posljedicu kontinuirani, ali slabi film. Treća faza je koalescencija, odnosno proces u kojem se polimerne čestice sljepljuju, pri čemu nastaje čvrsti film.



Slika 1. Faze stvaranja filma vodenih emulzija (Bulian i Graystone, 2009)

Figure 1 Stage in the film forming of waterborne emulsions (Bulian and Graystone, 2009)

Koalescencija čestica veziva kritični je proces za postizanje željenih svojstava vodenog poliakrilatnog premaza. Relativna vlažnost zraka i staklište (T_g) dva su glavna čimbenika koji utječu na koalescenciju čestica veziva. Otvrđnjavanje premaza je optimalno ako je okolna temperatura više od staklišta polimera. Povećanjem staklišta polimera povećava se minimalna temperatura stvaranja filma (engl. *minimum film-forming temperature* – MFFT) ispod koje dispergirane čestice više ne stvaraju film (Bulian i Graystone, 2009). Dvije velike prednosti za potrošače vodenih poliakrilatnih premaza su smanjena otrovnost i miris, te lagano čišćenje opreme vodom. Nedostaci poliakrilatnih premaza na osnovi vode su slabija penetracija u drvo što može utjecati na adheziju, osjetljivost prema vodi tijekom otvrđnjavanja i nekompatibilnost s ostalim premazima (Weldon, 2009).

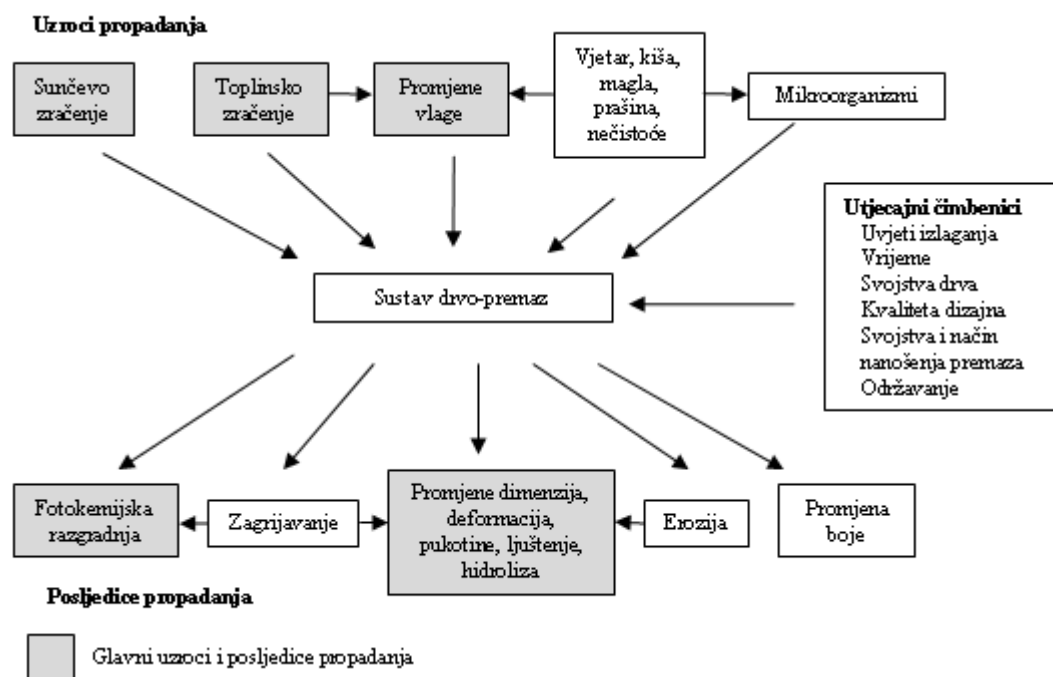
Duromeri se koriste u autoindustriji. Poliakrilati koji se koriste za proizvodnju duromera imaju funkcionalne grupe koje kemijski reagiraju s ostalim umrežavajućim smolama. Kao monomeri obično se koriste hidroksietil metakrilati koji imaju traženu količinu hidroksilne funkcionalnosti poliakrilata.

2.3. Utjecaj vanjskih okolišnih uvjeta na drvo i premaz

Izlaganjem drva i premaza vanjskim okolišnim uvjetima dolazi do propadanja koje je uzrokovano različitim uzrocima i utjecajnim čimbenicima (slika 2). U prvom redu, dolazi do površinskih promjena koje se pripisuju složenim kemijskim reakcijama uzrokovanim sunčevim zračenjem (posebno ultraljubičastim zračenjem), vlagom (magla, kiša i snijeg), temperaturom, kisikom i nečistoćama u atmosferi (Anderson i sur., 1991; Hon i Shiraishi, 2001). Odavno je poznato da se drvu izloženom sunčevom zračenju razgrađuje površina, prvenstveno, mijenja se boja (Derbyshire i Miller, 1981). Glavni problem koji nastaje uslijed propadanja drva izloženog vanjskim okolišnim uvjetima gubitak je lijepog izgleda drva zbog promjene boje, povećanja hrapavosti i smanjenja sjaja (Xie i sur., 2005). Povećanjem cijene i zahtjeva za boljom kvalitetom proizvoda od drva, promjena boje postala je važan ekonomski i estetski problem. Toplinski modificirano drvo gubi tamnu boju kad je izloženo sunčevom zračenju, te usprkos poboljšanim svojstvima u odnosu na nemodificirano drvo još uvijek je podložno površinskoj razgradnji uslijed vanjskih okolišnih utjecaja i stoga mu je potrebno zaštititi površinu sredstvima za površinsku obradu (Militz, 2002b; Hill, 2009; Miklečić i sur., 2011). Starenje toplinski modificiranog drva razlikuje se od nemodificiranog drva zbog

kondenzirane strukture lignina i prisutnosti antioksidansa nastalih tijekom toplinske modifikacije (Nuopponen i sur., 2004; Ayadi i sur., 2003).

Kako bi se produžio vijek trajanja drva, istraživanje i razvoj transparentnih premaza s minimalnom uporabom štetnih kemikalija postalo je vrlo važno za površinsku obradu drva. Vanjski okolišni uvjeti negativno utječu na fizikalna i mehanička svojstva i na kemijski sastav premaza stvaranjem novih funkcionalnih grupa ili fragmentacijom umreženih makromolekula, a fizikalne i mehaničke promjene premaza posljedica su manjih kemijskih promjena (Pospíšil i Nešpurek, 2000). Trajnost premaza za vanjsku uporabu razmatra se kroz promjenu boje i sjaja, gubitka adhezivne čvrstoće, krtost, kredanje, ljuštenje i mjehuranje, te kroz strukturne promjene u premazu. Pri odabiru premaza glavni je problem odrediti ravnotežu između očuvanja prirodnog izgleda drva i zaštite površine drva, te u zadnje vrijeme sve strožih ekoloških propisa (Saha i sur., 2011a). Zbog gore navedenih razloga sve se više upotrebljavaju vodeni prozirni premazi na osnovi poliakrilata. Međutim, prozirni premazi propuštaju štetno sunčevo zračenje zbog čega dolazi do promjena na površini drva (Kalnins, 1966; Feist i Hon, 1984; Deko i Petrič, 2008).



Slika 2. Uzroci, utjecajni čimbenici i posljedice propadanja sustava drvo – premaz (Feist, 2005)

Figure 2 Stressing factors, influencing factors and weathering effects on wood-finish system performance (Feist, 2005)

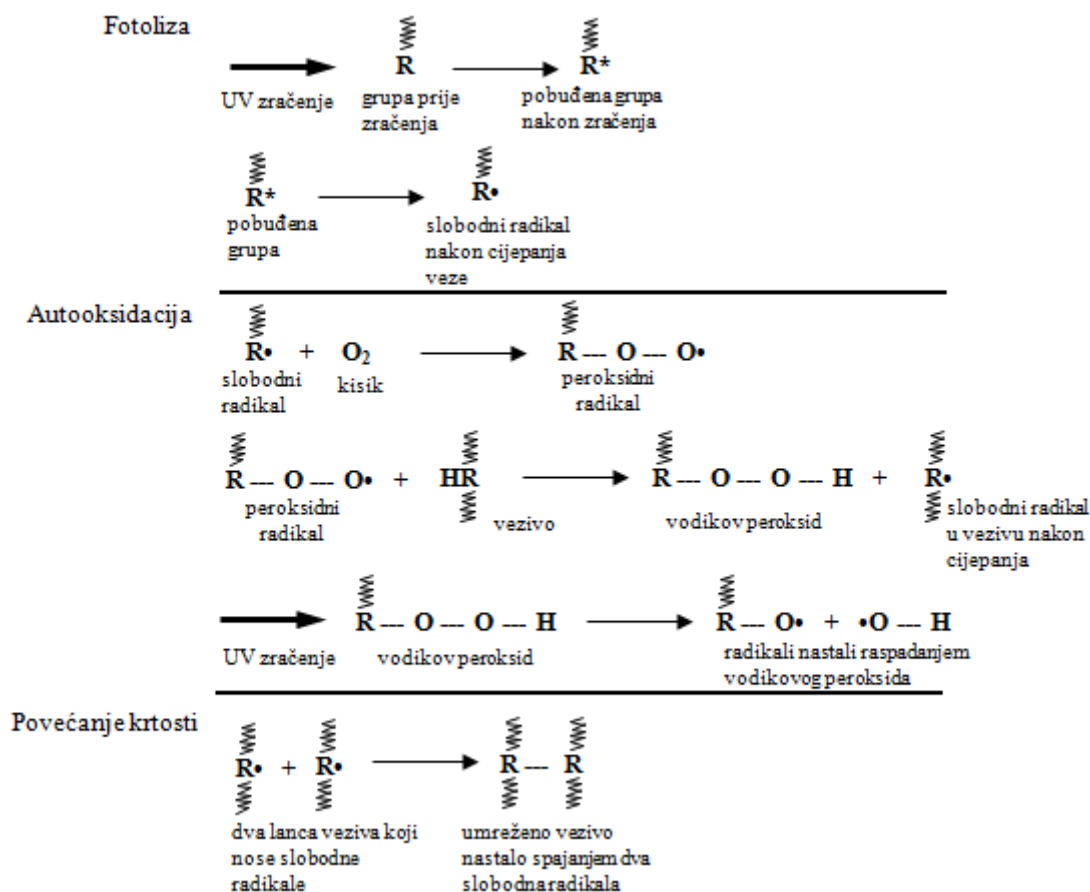
2.3.1. Sunčeva svjetlost

Od svih vanjskih utjecaja, ultraljubičasto zračenje (UV) najviše utječe na razgradnju površine drva (Feist i Hon, 1984; Nuopponen i sur., 2004). Ayadi i sur. (2003) i Dekka i sur. (2008) utvrdili su da toplinski modificirani uzorci manje mijenjaju boju od nemodificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja UV svjetlosti. Kratke valne duljine vidljivog dijela spektra, također, uzrokuju promjene na površini drva. Te valne duljine ne utječu direktno na propadanje drva, međutim, one pojačavaju fotokemijske reakcije koje su već započele (George i sur., 2005). Derbyshire i Miller (1981) navode da razgradnju drva mogu uzrokovati valne duljine do 540 nm. Živković (2011) je utvrdio da najveću razgradnju površine uzrokuju valne duljine 360 – 435 nm, a vidljiva svjetlost valnih duljina do 510 nm značajno pridonosi razgradnji površine drva. Stupanj promjene boje drva ovisi o valnoj duljini, temperaturi i intenzitetu svjetlosti.

Prirodno drvo izloženo sunčevom zračenju u početku naglo mijenja boju, a u kasnijoj fazi dolazi do znatnih kemijskih promjena i oštećenja površine drva (Ayadi i sur., 2003; Hayoz i sur., 2003). Lignin zbog svoje fenolne prirode apsorbira 80-95 % UV zračenja, holoceluloza 5-20 % i ekstraktivi 2 % (Nzokou i Kamdem, 2006, prema Kuo i Hu, 1991). Lignin apsorbira najviše UV svjetlosti i zbog toga je promjena boje drva uglavnom uzrokovana fotodegradacijom i depolimerizacijom lignina (Ayadi i sur., 2003). Lignin u drvu apsorbira svjetlost valne duljine ispod 500 nm, a ekstraktivne tvari poput tanina, flavanoida, stilbena i kinona iznad 500 nm (Hon i Shiraishi 2001). Pod utjecajem svjetlosti i uz prisutnost kisika dolazi do kemijske razgradnje lignina (fotooksidacije) i ekstraktivnih tvari. Izlaganjem mikrotomiranih listića jelovine (*Abies alba* Mill.) Živković (2011) je utvrdio da najveće promjene boje, vlačne čvrstoće i gubitak lignina uzrokuje svjetlost valne duljine 360 - 420 nm. Fotooksidacija lignina odnosi se na procese kemijske modifikacije lignina koji rezultiraju stvaranjem radikala, peroksida i raspadanjem uz nastanak kromofora (Hon i Shiraishi 2001; Evans i sur., 1992). Postoje tri mehanizma fotooksidacije lignina koja vode do nastanka kromofora (Schaller i Rogez, 2007, prema Heither 1993): fenoksilni (direktno pobuđivanje ili hvatanje slobodnih radikala od strane fenilnih grupa što rezultira nastajanjem fenoksilnih radikala), fenacilni (direktno pobuđivanje karbonilnih skupina UV zračenjem) i ketilni mehanizam (slobodni radikali uzrokuju stvaranje ketilnih radikala cijepanjem β -O-4-aril etera s α -OH grupama) Nastali slobodni radikali reagiraju s kisikom pri čemu nastaju kromoforne, karbonilne i karboksilne skupine koje su odgovorne za promjenu boje (Pandey, 2005) i njihova prisutnost može se izmjeriti do 200 μ m dubine od površine drva (Kataoka i Kiguchi,

2001). Slobodni radikali, također, mogu reagirati s obojenim spojevima u drvu što vodi do svijetljenja drva koje je karakteristično za tamnije vrste drva (Schaller i Rogez, 2007). Ekstraktivne tvari također, utječu na svojstva drva iako je njihov udio vrlo mali. Ekstraktivi određuju u nekoj mjeri boju drva, te pružaju zaštitu od gljiva i termita. Uloga ekstraktiva pri promjeni boje drva uslijed djelovanja svjetlosti je složena i nije još detaljno objašnjena. Mehanizam promjene ekstraktiva uslijed djelovanja svjetlosti može se podijeliti u dvije vrste: strukturne promjene funkcionalnih grupa i međusobno spajanje fenolnih spojeva (Chang i sur., 2010). Maldas i Kamdem (1999) navode da ekstraktivi bora (*Pinus Teada* L.) djeluju kao antioksidansi i time su sposobni zaštititi površinu drva od razgradnje uslijed djelovanja sunčeve svjetlosti. Nadalje, Nzokou i Kamdem (2006) utvrdili su da je svijetljenje i ukupna promjena boje drva crne trešnje (*Prunus serotina* Ehrh.), crvenog hrasta (*Quercus rubra* L.) i crvenog bora (*Pinus resinosa* Aiton.) značajno uvjetovana izoliranjem ekstraktiva topivih u vodi, te su zaključili da promjena boje drva ovisi o količini vodotopivih ekstraktiva koji djeluju kao antioksidansi u procesu fotooksidacije. Međutim, Diouf i sur. (2006) u svojem istraživanju nisu uspjeli pronaći povezanost između sadržaja fenola i antioksidacijske sposobnosti ekstraktiva na stabilnost boje drva.

UV zračenje je najodgovornije za pokretanje fotokemijske razgradnje premaza i stvaranje slobodnih radikala tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima. Stupanj razgradnje ovisi o jačini i prirodi UV zračenja (UVA i UVB zračenje), sastavu veziva, te o međudjelovanju veziva i drugih spojeva u premazu (Pospíšil i Nešpurek, 2000). Fotokemijska razgradnja premaza odvija su po fazama prikazanim na slici 3. Prva faza je fotoliza u kojoj polimer apsorbira energiju fotona UV zračenje i tako dolazi u pobuđeno stanje povećane energije. Nastala energija isključuje se cijepanjem primarnih strukturnih veza polimera i stvaranjem vrlo reaktivnih slobodnih radikala. Druga faza u fotokemijskoj razgradnji premaza je autooksidacija koja se odvija preko reakcije nastalih slobodnih radikala s kisikom pri čemu nastaju peroksidni radikali. Peroksidni radikali mogu reagirati s vodikovim atomom u polimeru pri čemu nastaje vodikov peroksid i drugi slobodni radikali. Pri većem stupnju akumulirane energije slobodni radikali mogu reagirati s kisikom, vodom ili s drugim atomima u polimeru. Povećanje broja vrlo reaktivnih slobodnih radikala rezultira velikim brojem složenih reakcija kao što su cijepanje lanaca molekula polimera, depolimerizacija i čak hlapljenje manjih dijelova polimera. U trećoj fazi umrežavanje lanaca polimera dovodi do povećanja gustoće i krutosti premaza. Treba napomenuti, ako neki polimer u premazu nije osjetljiv na UV zračenje, on može biti osjetljiv na slobodne radikale nastale djelovanjem UV zračenja na druge spojeve u premazu.



Slika 3. Faze fotokemijske razgradnje premaza (Hare, 1992)

Figure 3 Phase of photochemical decomposition of coating (Hare, 1992)

2.3.2. Tekuća voda i vlaga

Voda se, također, smatra značajnim čimbenikom fotodegradacije jer ona ispire nastale spojeve fotodegradacije s površine drva (Derbyshire i Miller, 1981) i dovodi do reakcija hidrolize drva i premaza. Voda može olakšati penetraciju svjetlosti u manje dostupna područja drva i time pojačati razgradnju natopljenih staničnih stijenci, te uzrokovati hidrolitičke procese i eventualno stvaranje slabih kiselina prilikom otapanja razgrađenih spojeva (Turkulin i sur., 2004, prema Hon i Feist, 1981). Promjene vlažnosti zraka uzrokuju na drvu izmjene ciklusa, bubrenje i utezanje, koji su najizraženiji na površini drva. Te izmjene dovode do pukotina, a uz fotokemijske reakcije pojačava se i pucanje drva. Evans i sur. (2008) utvrdili su da postoji povezanost između promjena u mikrostrukтури stanice uzrokovanih fotodegradacijom lignina i pojave vidljivih pukotina na drvu. Turkulin i sur.

(2004) navode da povećanje relativne vlažnosti zraka tijekom UV izlaganja utječe na stupanj fotodegradacije drva i da tekuća voda značajno ubrzava razgradnju drva. Nadalje, povećanje vlage u drvu može dovesti do napada gljiva što uzrokuje promjenu boje i u najgorem slučaju propadanje. Voda negativno djeluje na fizikalna svojstva premaza budući da uzrokuje bubrenje, ljuštenje, ispiranje razgrađenih produkata i gubitak adhezije. Miklečić i sur. (2010) utvrdili su da je upojnost tekuće vode i vodene pare toplinski modificiranog drva manja nego nemodificiranog drva.

Prolaskom vode kroz premaz, drvu se povećava vlažnost zbog čega ono bubri i time se povećava naprezanje premaza, te dolazi do pucanja. Kretanje vode kroz premaz na drvu može se odvijati na tri načina (Ekstedt, 2002, prema Siau, 1984): prolaz tekuće vode kroz premaz u drvo (apsorpcija vode), prolaz vodene pare kroz premaz u drvo (apsorpcija vodene pare) i prolaz vodene pare kroz premaz iz drva (desorpcija vodene pare). Dodavanjem pigmentata u premaz smanjuje se paropropusnost premaza sve dok je volumna koncentracija pigmentata ispod kritične volumne koncentracije pigmentata. U ranijim istraživanjima Huldén i Hansen (1985) navode da je upojnost vode i vlage kroz premaz na drvu veća nego kroz slobodni film premaza, te navode sljedeće moguće uzroke:

- izračunata suha debljina premaza s obzirom na nanos manja je od stvarne suhe debljine premaza na drvu zbog penetracije premaza
- nejednako bubrenje drva u odnosu na bubrenje premaza
- izdignuta vlakanca drva u premazu
- međupovršina između drva i premaza veća je nego njegoa geometrijska površina
- površina drva hidrofilnija je od premaza
- pukotine i nehomogenost premaza na drvu teško je ograničiti

2.3.3. Ostali čimbenici

Temperatura utječe na povećanje stupnja fotodegradacije drva, a osjetljivost fotodegradacijskih reakcija prema temperaturi ima važan utjecaj na razgradnju površine premazanog drva koja može nastati kao rezultat penetracije sunčevog zračenja kroz premaz (Derbyshire i sur., 1997). Onečišćenje zraka, također, ima sve važniju ulogu pri propadanju premaza u vanjskoj uporabi. Ugljikov dioksid, oksidi sumpora i oksidi dušika zajedno s

različitim hlapivim alifatskim organskim spojevima i njihovim spojevima nastalim tijekom oksidacije, uključeni su u fotokatalitičke reakcije premaza (Pospíšil i Nešpurek, 2000).

2.4. Zaštita drva i premaza od štetnog utjecaja sunčevog zračenja

Postoje tri metode zaštite prozirnih i poluprozirnih premaza i drva od UV zračenja. Prva se zasniva na refleksiji (efekt filtra) primjenom pigmentata, druga na apsorpciji UV zračenja prije nastanka slobodnih radikala primjenom UV apsorbera, a treća na gušenju reakcije uklanjanjem tek nastalih slobodnih radikala primjenom steričkih smetanihaminskih stabilizatora (engl. *Hindered amine light stabilisers*, HALS). Kako bi se povećala postojanost premaza i drva, a zadržala prozirnost premaza sve češće se osim sterički smetanihaminskih stabilizatora i organskih UV apsorbera, koriste anorganski UV apsorberi u nanoveličinama (Aloui i sur., 2007; Sun i sur., 2010). Učinkovitost UV apsorbera određuje se prema njihovim svojstvima apsorpcije, koncentraciji u premazu, debljini premaza, kemijskom međudjelovanju s vezivom i drugim dodacima u premazu tijekom fotodegradacije (Pospíšil i Nešpurek, 2000). U zadnje vrijeme sve se više posvećuje pažnja utjecaju vidljive svjetlosti na toplinski modificirano drvo, jer na tamnijim vrstama drva vidljiva svjetlost uzrokuje svijetljenje. Zbog toga se razvijaju novi sustavi zaštite tamnijih vrsta drva u kojima se osim nano UV apsorbera koriste i pigmenti koji blokiraju vidljivu svjetlost valnih duljina od 380-475 nm (Schaller i Rogez, 2007).

Organski UV apsorberi koji se dodaju u premaze kako bi se zaštitilo drvo i premaz od štetnog UV zračenja na osnovi su benzofenona, benzotriazola, triazina, malonata i oksalanilida. Međutim, organski UV apsorberi zbog svoje relativno male molekulske mase mogu migrirati na površinu premaza ili u drvo. Također, podložni su razgradnji zbog svoje organske prirode (Lowry i sur., 2008). Allen i sur. (2004) utvrdili su da dodatak organskih UV apsorbera u premaz štiti drvo od promjene boje u početku izlaganja, ali ta zaštita nije dugotrajna zbog migracije i raspadanja apsorbera tijekom izlaganja. U premazima za vanjsku uporabu dodaju se u koncentraciji 1-5% i u toj koncentraciji smanjuju prozirnost premaza (Rogez, 2002). Postoji metoda za određivanje vijeka trajanja UV apsorbera bazirana na njihovoj apsorpciji tijekom starenja (Wypych, 2008, prema Pickett, 2004):

$$\log (10^{A_t} - 1) = -kt + A_0 + \log (1 - T_0) \quad (1)$$

A_t – apsorpcija u vremenu t (na određenoj valnoj duljini)

k – konstanta

t – vrijeme izlaganja

A_0 – početna apsorpcija

T_0 – početna transmitancija

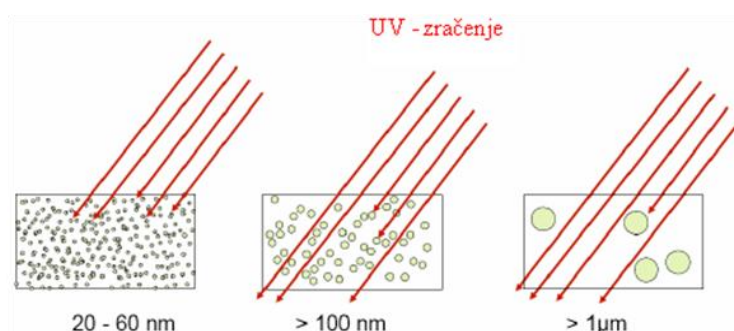
Sterički smetani aminski stabilizatori koriste se za stabilizaciju lignina tako što hvataju slobodne radikale u blizini površine drva nastale djelovanjem sunčeve svjetlosti, a koje UV apsorberi ne mogu neutralizirati. Svojstva HALS spojeva kao što su pH, topljivost, otpornost na migriranje i toplinska stabilnost kontroliraju se njihovom molekulskom strukturom (Schaller i Rogez, 2009). Mogu se nanijeti izravno na drvo kao vodena otopina ili temelj, a mogu se koristiti i kao dodatak u završni premaz (Schaller i Rogez, 2007). HALS spojevi, također, mogu biti učinkovita zaštita od gubitka sjaja, pojave mikro-pukotina na prozirnim premazima i od erozije površine (George i sur., 2005). Saha i sur. (2011b) navode da stabilizatori lignina imaju značajnu ulogu u zaštiti drva od UV svjetlosti.

Anorganski UV apsorberi upotrebljavaju se u zaštiti premaza od UV svjetlosti zbog dugotrajne zaštite, stoga što se ne raspadaju i ne migriraju prema površini premaza tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima, ali u određenoj mjeri promijene boju premaza. Za mnoge metalne okside poznato je da apsorbiraju UV zračenje, a najčešće se koriste titanijev dioksid, cinkov oksid, cerijev oksid i oksidi željeza. Forsthuber i Grüll (2010) utvrdili su da mikročestice TiO_2 smanjuju promjenu boje drva, ali zbog njihove apsorpcije u vidljivom dijelu sunčeve svjetlosti zamute premaz što može biti nedostatak na tamnijim vrstama drva. Mikročestice ZnO neznatno promijene prozirnost premaza, ali je i stabilizacija boje površine drva manja.

Mahltig i sur. (2010) ispitivali su primjenu pigmentima modificiranih silicijevih nanosoli na toplinski modificiranom drvu. Ustanovili su da je primjenom ovog pristupa vodoodbojnost površine toplinski modificiranog drva znatno poboljšana i da se obojenost površine može podešavati stupnjem pigmentacije nanosoli. Karlsson i Morén (2010) ispitivali su mogućnost stabilizacije boje toplinske modificirane smrekovine nanošenjem otopine željezovog sulfata, same ili u kombinaciji s naknadnim nanošenjem vodikovog peroksida. Nakon sedmotjednog prirodnog izlaganja uzoraka ustanovili su smanjenje svijetljenja (ΔL^*) uzoraka obrađenih navedenim otopinama u odnosu na neobrađene uzorke.

2.5. UV apsorberi u nanoveličinama

Ubrzani je razvoj nanotehnologije omogućio primjenu nanočestica metalnih oksida za zaštitu premaza i površine drva bez značajnog utjecaja na prozirnost premaza. Dodatkom UV apsorbera u nanoveličinama smanjuje se količina UV zračenja koja dolazi do površine drva (slika 4). Za zaštitu premaza i drva od fotodegradacije najviše se primjenjuju nanočestice titanijevog dioksida (TiO_2) i cinkovog oksida (ZnO) čija su svojstva prikazana u tablici 1. Nanočestice UV apsorbera dodaju se u premaz kao prah ili kao emulzija, a prilikom miješanja s premazom bitna je što ujednačenija dispergiranoost nanočestica u premazu i kompatibilnost emulzije nanočestica sa sastojcima u premazu kao ne bi došlo do smanjenja transparentnosti, povećanja viskoznosti, naglog taloženja nanočestica i velikih nakupina nanočestica u premazu. Optička svojstva premaza značajno ovise o veličini UV apsorbera, njihovoj raspodjeli u premazu i indeksu loma svjetlosti. Cristea i sur. (2010) utvrdili su visoku kompatibilnost TiO_2 i ZnO nanočestica s premazom na bazi akrilne smole, a time i povećanje njezine postojanosti. Također, navode da se nakupine nanočestica u mokrom i suhom filmu premaza mogu umanjiti miješanjem emulzije umjesto praha nanočestica s premazom. Fufa i sur. (2012) zaključili su da se dodatkom TiO_2 nanočestica u premaz smanjila promjena boje i kemijske promjene na površini premazanog drva tijekom ubrzanog izlaganja sunčevoj svjetlosti i tekućoj vodi i utvrdili su smanjenje upojnosti pare premazanog drva s dodatkom TiO_2 nanočestica u premaz.



Slika 4. Prolaz UV zračenja kroz film premaza s obzirom na veličinu čestica UV apsorbera (http://www.czech-in.org/enf2009/ppt/C3_Venturiny_Y.pdf, 23.10.2012.)

Figure 4 Passage of UV radiation through the coating due to the particle size of UV absorbers (http://www.czech-in.org/enf2009/ppt/C3_Venturiny_Y.pdf, 23.10.2012.)

Tablica 1. Usporedba organskih UV apsorbera i nanočestica ZnO i TiO₂ (Du, 2008)**Table 1** Comparison of organic UV absorbers and ZnO and TiO₂ nanoparticles (Du, 2008)

Svojstvo	ZnO	TiO ₂	Organski apsorberi
Prozirnost	O	-	+
Dugoročna stabilnost	+	+	-
Bez migracije	+	+	-
Bez fotoaktivnosti	+	-	+
Kemijska stabilnost	-	+	+
Gornja granica UV apsorpcije	375 nm	375 nm	varira
Učinkovitost apsorpcije	O	+	+

+ pozitivno svojstvo

- negativno svojstvo

o ne može se svrstati ni u pozitivno ni u negativno svojstvo

2.5.1. Titanijev dioksid (TiO₂)

Titanijev dioksid je najviše istraživani UV apsorber za premaze. Istraživanje fotokemijskih svojstava TiO₂ odvija se u dva pravca. Prvi se odnosi na istraživanje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ s ciljem pretvaranja štetnih, otpadnih organskih spojeva u ekološki neškodljive materijale, a drugi se odnosi na smanjenje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ kako bi se povećala stabilnost premaza. Postoje tri amorfnu kristalinična oblika TiO₂: anatas, rutil i brukit od kojih je brukit najnestabilniji te nije prikladan za komercijalnu primjenu i kao pigment. Anatas i rutil imaju tetragonsku, a brukit romboedarsku kristalnu modifikaciju. Anatasni i rutilni TiO₂ pojačavaju oksidaciju polimera pod utjecajem svjetlosti, a budući da je anatazni oblik fotoaktivniji od rutilnog oblika za zaštitu premaza i drva od UV zračenja koristi rutilni oblik. Allen i sur. 2004 utvrdili su da nanočestice TiO₂ rutilnog oblika učinkovitije štite prozirne poliakrilatne premaze od UV zračenja od anatasnog oblika, zbog manje fotoaktivnosti.

Kako bi se poboljšala dispergiranost nanočestica u premazu i smanjila njihova fotoaktivnost, njihova površina obično se modificira spojevima silicija, aluminosilikatima i organosiloksanima (Allen i sur., 2002). Optička svojstva TiO₂ određena su njegovim visokim indeksom loma svjetlosti (2,5 – 2,7) i veličinom čestica (Allen i sur., 2004). Sun i sur., (2010) postigli su povećanje vodootpornosti topolovine (*Populus ussuriensis* Kom.) površinskom

obradom s tankim slojem nano TiO_2 premaza prilikom potapanja uzoraka 90 dana u destiliranoj vodi (kontrolni uzorci imali su povećanje masa od 220 %, a uzorci obrađeni nano TiO_2 premazom od 20,5 %). Neotrovnost i stabilnost pod utjecajem UV svjetlosti prednosti su TiO_2 , a nedostaci da se teško dispergira i potencijalni je fotokatalizator (Burniston i sur., 2004).

2.5.2. Cinkov oksid (ZnO)

Cinkov oksid najznačajniji je spoj cinka. U prirodi se nalazi kao mineral cinkit u obliku bijelih heksagonalnih kristala. Pri sobnoj temperaturi ZnO je bijeli amorfni prah, ima veliku sposobnost apsorpcije UV i rendgenskih zraka, te je otrovan za plijesni i gljivice (www.pse.pbf.hr). Pretpostavka je da postoje dva mehanizma djelovanja na staničnu membranu (Xie i sur., 2011). Prvi je izravno elektrostatsko međudjelovanje između ZnO i površine stanice, a drugi je stvaranje vodikovog peroksida (H_2O_2) u stanici. Zbog optičkih, električnih i toplinskih svojstava ZnO ima široku primjenu. Upotrebljava se u proizvodnji gume, keramike, plastike i linoleuma, kao pigment u premazima, u kozmetičkoj industriji i medicini. Cinkov oksid je drugi po važnosti bijeli pigment u premazima nakon titanijevog dioksida. Dodatkom ZnO u premaz postiže se zaštita od plijesni, UV zračenja i neutraliziraju se kiseline nastale tijekom oksidacije premaza. Cinkov oksid, također, ima potencijalnu primjenu u premazima za prozore koji štede energiju, tako što ZnO u kombinaciji s aluminijem i galijem dobiva sposobnost odbijanja infracrvenog zračenja (Moezzi i sur., 2012, prema Klingshirn, 2007).

Nanočestice ZnO dobro se dispergiraju u premazu, povećavaju stabilnost boje, sjaja i debljine filma, a osim zaštite od UV zračenja ZnO ima i antibakterijsko djelovanje (Fernando, 2004). Međutim, ZnO može kemijski reagirati s kiselinskim skupinama i klorom u premazima što dovodi do umrežavanja i destabilizacije premaza koja se manifestira povećanjem viskoznosti (Batdorf i Anderson, 2002). Nanočestice ZnO imaju indeks loma 2,0 što je vrlo blizu indeksu loma prozirnog polimera (oko 1,5) i zbog toga imaju mali utjecaj na prozirnost premaza.

3. OBRAZLOŽENJE TEME

Utvrđeno je da tamna boja toplinski modificiranog drva nije otporna na sunčevu svjetlost, a direktno izlaganje sunčevoj svjetlosti uzrokuje svijetljenje (sivljenje) drva i stvaranje površinskih pukotina (Jämsä i sur., 2000). Toplinski modificirano drvo uz svoja poboljšana svojstva u odnosu na nemodificirano drvo još je uvijek podložno površinskoj razgradnji tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima i stoga mu je površinu poželjno zaštititi sredstvima za površinsku obradu (Militz, 2002b; Hill, 2009; Miklečić i sur., 2011).

Prozirni premazi koji se koriste da se istakne prirodna boja i tekstura drva ne mogu drvo zaštititi od štetnog djelovanja sunčevog zračenja. Glavni problem pri odabiru premaza je odrediti ravnotežu između očuvanja prirodnog izgleda drva i zaštite površine drva, te u zadnje vrijeme sve strožih ekoloških propisa. Moderni pristupi zaštite drva i premaza od štetnog UV zračenja uključuju i uporabu anorganskih UV asporbera u nanoveličinama kako bi se povećala postojanost drva i premaza, a zadržala prozirnost premaza. Anorganski UV apsorberi obično su najučinkovitiji u dugotrajnoj zaštiti jer su stabilniji i ne migriraju prema površini premaza tijekom izlaganja. Toplinski modificirano drvo, također je podložno promjenama pod utjecajem vidljive svjetlosti zbog čega treba prilikom njegove zaštite uzeti u obzir i primjenu određenih pigmenta (Schaler i Rogez, 2007).

Prilikom uporabe premazanog drva do izražaja dolazi međudjelovanje premaza i površine drva, a da bi se mogle objasniti promjene sustava drvo – premaz potrebno je poznavati prirodu drva i premaza.

Glavni ciljevi ovog istraživanja su:

1. Istražiti utjecaj toplinske modifikacije na svojstva bukovine.
2. Istražiti utjecaj TiO_2 i ZnO nanočestica na svojstva poliakrilatnog vodenog premaza.
3. Istražiti utjecaj TiO_2 i ZnO nanočestica, pigmenta i toplinske modifikacije bukovine na svojstva sustava drvo – premaz prije izlaganja.
4. Istražiti utjecaj TiO_2 i ZnO nanočestica, pigmenta i predobrade HALS spojevima na postojanost toplinski modificirane bukovine i poliakrilatnog vodenog premaza tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja u QUV uređaju.
5. Istražiti utjecaj ekstraktivnih tvari na promjenu boje i kemijske promjene toplinski modificirane bukovine tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja u QUV uređaju.

Osnovna je hipoteza ovog istraživanja da se dodatkom nanočestica titanijevog dioksida (TiO_2) i cinkovog oksida (ZnO) prozirnom poliakrilatnom premazu povećava postojanost toplinski modificirane bukovine. Daljnja hipoteza je da toplinska modifikacija uzrokuje promjenu svojstava podloge koja mogu utjecati na svojstva sustava drvo – premaz i njegove promjene tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima.

4. MATERIJALI I METODE

4.1. Izbor drvnog materijala i njegove osobine

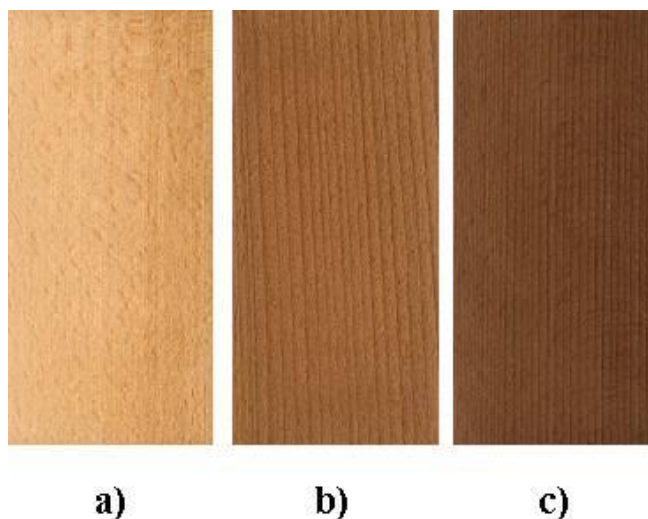
U ovom istraživanju korišteni su toplinski modificirani i nemodificirani uzorci bukovine. Glavni kriterij odabira bukovine njezina je velika rasprostranjenost u Hrvatskoj i potencijalno povećanje njezine trajnosti u vanjskoj uporabi putem toplinske modifikacije.

Bukva obična (*Fagus sylvatica* L.) je tipična difuzno porozna vrsta drva, izgrađena od članaka traheja, drvnih vlakancima te radijalnog i aksijalnog parenhima. Bukovina je bakuljava vrsta drva, crvenkastobijele do sivožute boje, s nepravom srži crvenkastosmeđe boje, jačega sjaja, vrlo širokih i jasnih sržnih trakova, te fine strukture godova. Bukovina je prirodno slabo trajna vrsta drva koja je podložna napadu gljiva, kukaca i termita. Kada je bukovina zdrava, njezina srž i bjeljika lako su propusne za tekućine i plinove, no u slučaju zagušenosti i piravosti, srž postaje slabo propusna, zbog čega se teško impregnira zaštitnim sredstvima. Prosječna svojstva bukovine su: gustoća u apsolutno suhom stanju od 516 do 910 kg/m³ s prosjekom 681 kg/m³, tangencijalno utezanje od 7,65 do 16,52 % s prosjekom 11,78 %, čvrstoća na tlak paralelno s vlakancima od 35,02 do 96,4 MPa s prosjekom 61,64 MPa i čvrstoća na savijanje od 64,89 do 193,8 MPa s prosjekom 123,4 MPa (Govorčin i sur., 2003).

Bukovina korištena u ovom istraživanju bila je iz područja Šumarije Bjelovar. Prilikom izrade uzoraka pratio se proces od piljenja trupaca pa sve do piljenja uzoraka kako bi dobili što ujednačenije uzorke. Za izlaganje su korišteni radijalni uzorci (blistače) zbog ujednačene strukture. Broj godova po centimetru bio je od 4 do 5, odnosno širina goda bila je od 2 do 2,5 mm. Udio kasnog drva kretao se od 30,4 do 47,9 %.

4.2. Toplinska modifikacija uzoraka

Uzorci bukovine modificirani su pomoću visoke temperature i pare bez korištenja kemikalija u industrijskom procesu modifikacije tvrtke *Evolen d.o.o.* Koristile su se dvije temperature modifikacije: 190 °C – svjetliji uzorci i 212 °C – tamniji uzorci (slika 5).

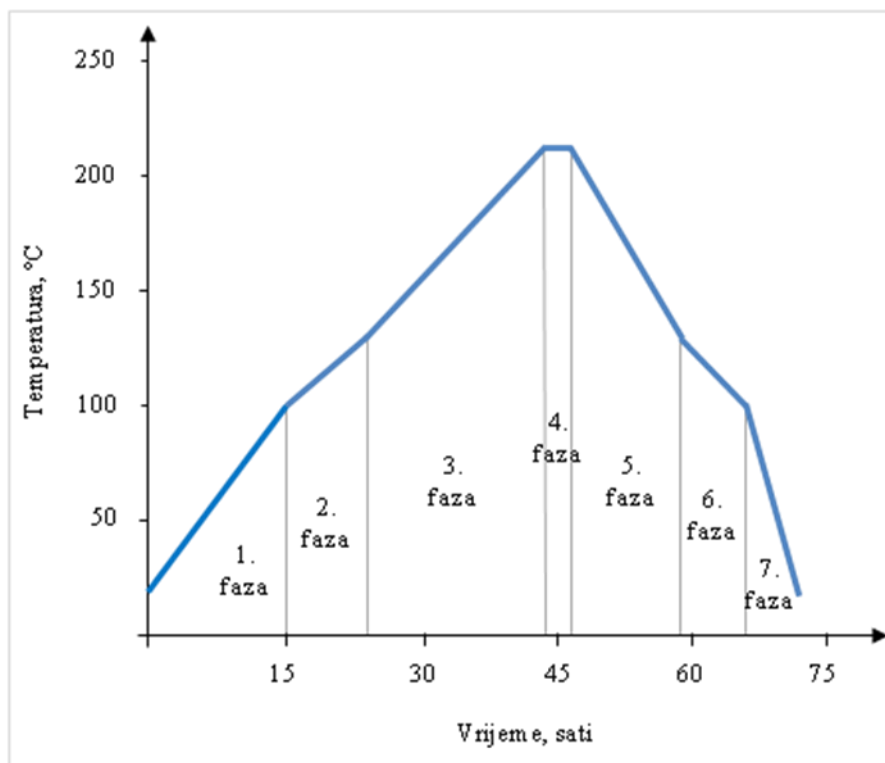


Slika 5. Prirodna bukovina (a), toplinski modificirana bukovina na 190 °C (b) i toplinski modificirana bukovina na 212 °C (c)

Figure 5 Unmodified beech wood (a), thermally modified beech wood at 190 °C (b) and thermally modified beech wood at 212 °C (c)

Prije samog procesa modifikacije uzorci su bili osušeni na 8-10 % vlažnosti. Proces toplinske modifikacije trajao je 74 sata (slika 6) i odvijao se u sljedećim fazama:

1. Temperatura zraka u komori kontinuirano se povećavala koristeći toplinu i paru na otprilike 100 °C koju je slijedila i temperatura drva. Trajanje 15 sati.
2. Nakon toga slijedilo je kontinuirano povećanje temperature na oko 130 °C. Para je korištena kao zaštitna komponenta atmosfere u komori da ne dođe do pucanja drva, te ujedno olakšava kemijske promjene u drvu. Trajanje 9 sati.
3. Tijekom intenzivnog zagrijavanja temperatura atmosfere zasićene pare u komori i u drvu povećavala se do 190 °C ili do 212 °C. Trajanje 19 sati.
4. Zadržavanje maksimalne temperature, a para je korištena kako bi se spriječilo zapaljenje i pucanje drva. Trajanje 3 sata.
5. Kontinuirano smanjivanje temperature u komori do 130 °C. Trajanje 14 sati.
6. Kontinuirano smanjivanje temperature u komori do 100 °C. Trajanje 7 sati.
7. Kontinuirano smanjivanje temperature u komori do 20 °C. Trajanje 7 sati.



Slika 6. Faze toplinske modifikacije uzoraka drva u industrijskom procesu tvrtke *Evolen*

Figure 6 Phase of thermal modification of wood samples in *Evolen* industrial process

4.3. Ekstrakcija uzoraka potapanjem u vodi i smjesi etanol-benzena

Devet nemodificiranih uzoraka i devet uzoraka za svaku temperaturu modifikacije i za svaku vrstu izlaganja bili su sušeni na temperaturi (103 ± 2) °C do konstantne mase. Debljina uzoraka bila je 10 mm, a dužina i širina odabrane su prema vrsti izlaganja. Nakon sušenja uzorci su podijeljeni u tri grupe po tri uzorka. Dvije grupe uzoraka (oznake W i WEB) bile su potapane sedam dana u deioniziranoj vodi, a treća (oznake EB) sedam dana u smjesi etanol-benzena 1:1 (v/v %). Prema Nzokou i Kamdemu (2006) optimalno vrijeme potapanja uzoraka dimenzija $(4 \times 44 \times 80)$ mm³ iznosi 72 sata, te su stoga uzorci u ovom istraživanju zbog veće debljine (10 mm) potapani sedam dana (168 sati). Po završetku potapanja uzorci su kondicionirani pri (23 ± 2) °C i (50 ± 5) % relativne vlage zraka (rvz). Nakon sedam dana kondicioniranja uzorci oznake WEB bili su potapani još sedam dana u smjesi etanol-benzena 1:1 (v/v %) kako bi se odstranili ekstraktivni topivi u vodi i smjesi etanol-benzena i zatim ponovo kondicionirani.

4.4. Izbor premaza i njihova svojstva

Zahvaljujući strogim ekološkim zahtjevima povećala se proizvodnja i potrošnja vodenih premaza. Glavne prednosti vodenih premaza u odnosu na premaze s organskim otapalima su smanjena emisija hlapivih organskih tvari (VOC), smanjeni utjecaj na zdravlje korisnika i jednostavno čišćenje pribora vodom. Kako bi se povećala zaštitna svojstva premaza, a pritom zadržala njihova prozirnost dodaju se UV apsorberi nanoveličina čestica u malim količinama. UV apsorberi apsorbiraju štetno UV zračenje i pretvaraju ga u toplinu. Osim UV apsorbera kao zaštita od štetnog UV zračenja primjenjuju se i HALS spojevi koji hvataju slobodne radikale nastale djelovanjem UV zračenja. Schaller i Rogez (2008) predstavili su sustav svjetlosne zaštite tamnih vrsta drva koji se sastoji od kombinacije organskih UV apsorbera i hvatača vidljivog svjetla. UV apsorberi štite od štetne UV-A/B svjetlosti, dok hvatači štite od jednog dijela vidljive svjetlosti, ovisno koji pigment sadrže. Glavni nedostatak hvatača je taj što oni u određenoj mjeri promjene prirodnu boju drva, ali to se nažalost ne može izbjeći jer sve što apsorbira vidljivu svjetlost sadrži pigmente. Zbog toga je vrlo važno odabrati vrstu hvatača vidljive svjetlosti prema vrsti drva.

Kao osnovni premaz u ovom istraživanju korištena je prozirna vodena lazura na osnovi poliakrilata u koju su se dodavali anorganski UV apsorberi i pigmenti u nanoveličinama. Također je korištena predobrada uzoraka s vodenom otopinom HALS spojeva. Ukupno je bilo načinjeno devet sustava premaza.

Osnovni je premaz bio Bori lazura koja je komercijalni proizvod tvrtke *Helios d.o.o.*, ali bez dodatka UV apsorbera i pigmenata čiji je sastav prikazan u tablici 2.

Tablica 2. Sastav osnovnog premaza

Table 2 Base coat composition

Naziv sastojaka	Vrsta sastojka	Udio (%)
Veživo	Esteri akrilne i metakrilne kiseline i stiren	70,00
Otapalo	Deionizirana voda	19,00
Koalescent	Izopropil alkohol, butil glikol	0,80
Reološki dodatak	Neionski	0,40
Sredstvo protiv pjenjenja	Silikonski tip	0,30
Sredstvo za poboljšanje kvašenja	Silikonski tip	0,15
Vosak	Na osnovi parafina i polietilena visoke gustoće (engl. High-density polyethylene, HDPE)	8,20
Ostali dodaci	Nema podataka	0,85

Kao anorganski UV apsorberi korišteni su titanijev dioksid (TiO_2) i cinkov oksid (ZnO) koji su se u osnovni premaz dodavali u obliku vodene emulzije. Vodena emulzija TiO_2 komercijalni je proizvod tvrtke *Cinkarna* iz Slovenije, a vodena emulzija ZnO komercijalni je proizvod tvrtke *BYK* iz Sjedinjenih Američkih Država. Svojstva vodenih emulzija UV apsorbera prikazana su u tablici 3.

Tablica 3. Svojstava vodenih emulzija UV apsorbera

Table 3 Properties of water emulsions of UV absorbers

Vrsta UV apsorbera	Veličina čestica UV apsorbera	Udio UV apsorbera u emulziji	Gustoća emulzije	pH emulzije	Modifikatori površine UV apsorbera	Amorfni oblik
TiO_2	10 nm	20 %	1,2 g/cm ³	6-8	SiO_2 , Al_2O_3	Rutilni
ZnO	40 nm	40 %	1,59 g/cm ³	-	-	-

Pigmenti su dodavani u osnovni premaz u obliku vodene paste koje su komercijalni proizvod tvrtke *Sayerlacke* iz Italije. Koristile su se vodene paste crvenog i žutog pigmenta, čija su svojstva prikazana u tablici 4.

Tablica 4. Svojstva vodenih pasti pigmenta

Table 4 Properties of waterborne pigment pastes

Boja pigmenta	Vrsta pigmenta	Veličina čestica pigmenta	Udio pigmenta u pasti	Gustoća paste
crvena	Fe_2O_3	10 nm	45 %	1,36 g/cm ³
žuta	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	10 nm	44 %	1,4 g/cm ³

Sterički smetani aaminski stabilizatori (HALS spojevi) dobiveni su od tvrtke *BASF* kao njihov komercijalni proizvod *Lignostab 1198* koji dolazi u obliku crvenkastih listića topivih u vodi i ima gustoću 1,03 g/cm³.

4.5. Priprema premaza

Pripremljeno je sedam vrsta premaza koji su prikazani u tablici 5 i vodena otopina HALS spojeva koja se koristila za predobradu uzoraka drva. Premazi su pripremani dodavanjem UV apsorbera i pigmenata u masenom omjeru u osnovni premaz, nakon čega su stavljeni u tresilicu 30 min, a zatim miješani u homogenizatoru pri 1250 °/min u trajanju od 20 min.

Tablica 5. Prikaz pripremljenih premaza s udjelom dodataka

Table 5 Prepared coatings with additives

Oznaka premaza	Udio dodataka			
	TiO ₂	ZnO	Crveni pigment	Žuti pigment
OP	-	-	-	-
T05	0,5 %	-	-	-
T1	1,0 %	-	-	-
T05P	0,5 %	-	0,5 %	0,5 %
Z2	-	2,0 %	-	-
Z4	-	4,0 %	-	-
Z2P	-	2,0 %	0,5 %	0,5 %

UV apsorberi dodani su u dvije koncentracije: TiO₂ u koncentraciji od 0,5 i 1 %, a ZnO u koncentraciji od 2 i 4 %. Količina vodene emulzije nanočestica dodane u premaz ovisila je o udjelu nanočestica UV apsorbera u emulziji, kako bi se dobila željena koncentracija UV apsorbera u osnovnom premazu. Pošto je cilj ovog istraživanja bio povećati postojanost prozirnih premaza na toplinski modificiranom drvu, TiO₂ nanočestice dodane su u manjoj koncentraciji od ZnO nanočestica zbog njihovog velikog utjecaja na prozirnost premaza. Isto tako, preporuka je proizvođača ZnO nanočestica (BYK) da njihova koncentracija u premazu s obzirom na sadržaj suhe tvari bude 2 – 6 % kako bi se postigla optimalna zaštita.

Crveni i žuti pigmenti željeza dodani su u koncentraciji od 0,5 % u osnovni premaz u koji su bile dodane TiO₂ i ZnO nanočestice u manjim koncentracijama, kako bi se umanjio štetan utjecaj vidljivog dijela sunčevog spektra na premaz i uzorke drva. Količina vodene paste pigmenata dodane u premaz, također je ovisila o udjelu čestica pigmenata u pasti, kako bi se dobila željena koncentracija pigmenata u osnovnom premazu.

Vodena otopina HALS spojeva načinjena je otapanjem *Lignostaba 1198* u deioniziranoj vodi u koncentraciji od 1 %.

4.6. Karakterizacija uzoraka drva

4.6.1. Određivanje gustoće apsolutno suhog drva

Gustoća apsolutno suhих nemođificiranih i toplinski mođificiranih uzoraka bukovine ođređena je prema normi HRN ISO 3131:1999. Pripremljeno je 20 nemođificiranih uzoraka i 20 uzoraka za svaku temperaturu mođifikacije. Uzorci su bili radijalne teksture, dužine (25±5) mm i poprečnog presjeka 20 x 20 mm. Nakon pripreme, uzorci su sušeni do konstantne mase s postepenim povećavanjem temperature sve do (103±2) °C kako bi se izbjeglo pucanje i deformacija uzoraka. Kad su uzorci postigli konstantnu masu, izvagani su s točnošću od 0,01 g i izmjerene su im dimenzije s točnošću od 0,1 mm. Gustoća uzoraka bukovina u apsolutno suhom stanju izračunata je prema sljedećoj formuli:

$$\rho_0 = \frac{m_0}{a_0 \cdot b_0 \cdot c_0} = \frac{m_0}{V_0} \quad (2)$$

ρ_0 – gustoća (kg/m³)

m_0 – masa uzorka u apsolutno suhom stanju

a_0, b_0 i c_0 – dimenzije apsolutno suhog uzorka

V_0 – volumen apsolutno suhog uzorka

4.6.2. Određivanje pH vrijednosti

Za ođređivanje pH vrijednosti drva koristio se vodeni ekstrakt drva koji se pripremio prema metodi koju su koristili Pedieu i sur. (2008). Uzorak od 25 g pojedine vrste drva bio je usitnjen i osušen pri temperaturi od (103±2) °C do konstantne mase, a zatim kondicioniran u desikatoru pri (23±2) °C. Nakon kondicioniranja uzorak je dodan u 250 mL kipuće deionizirane vode, te se kuhao 20 min u Erlenmeyerovoj tikvici s povratnim hladilom. Otopina se zatim profiltrirala i ohladila na 23 °C. pH vrijednost filtriranih uzoraka izmjerena

je pH metrom *METTLER TOLEDO - SG7*. Napravljena su tri mjerenja za svaku vrstu uzoraka.

4.6.3. *Određivanje slobodne površinske energije drva*

Najranija istraživanja slobodne površinske energije bila su bazirana na mjerenju kritične površinske energije (γ_c), dok su kasnija mjerenja bazirana na mjerenju polarne (γ^P) i disperzne (γ^D) komponente površinske energije prema geometrijskom ili harmonijskom pristupu. U zadnje vrijeme koriste se Lifshitz – van der Waals (γ^{LW}) i (Lewis) kiselinsko-bazne komponente (γ^{AB}) za određivanje slobodne površinske energije (de Meijer, 2004). Metode za određivanje slobodne površinske energije drva uglavnom se baziraju na mjerenju statičkog i dinamičkog kontaktnog kuta kapljevina na drvu, a izračun je baziran na Youngovoj jednadžbi (2):

$$\gamma_L \cos \Theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (3)$$

γ_L – eksperimentalno utvrđena površinska napetost kapljevine

γ_S – površinska energija krute tvari

γ_{SL} – energija na granici krutina/kapljevina

Θ – kontaktni kut

Slobodna površinska energija nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka izračunata je iz dobivenih srednjih vrijednosti prednjeg kontaktnog kuta pomoću Owens Wendt Rabel and Kaelble (OWRK) pristupa prema jednadžbi (4) (Wu, 1971) i pomoću Lifshitz-van der Waals – Acide Base (LW-AB) pristupa prema jednadžbi (5) (Good 1992).

$$(1 + \cos \Theta) \gamma_L = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \right) \quad (4)$$

OWRK pristup koristi jednadžbu geometrijske sredine za određivanje ukupne slobodne površinske energije (γ_S) i njezine polarne (γ_S^P) i disperzne komponente (γ_S^D). Polarna i disperzna komponenta određene su iz kontaktnog kuta triju kapljevina (dvije polarne i jedne nepolarne) kojima su poznate komponente površinske napetosti.

LW-AB pristupom slobodna površinska energija izražava se sumom Lifshitz-van der Waalsove disperzne komponente (γ_i^{LW}) i polarne ili Lewisove acid-base komponente (γ_i^{AB}) koja se dijeli na Lewisov kiselinski parametar (γ_i^+) i Lewisov bazični parametar (γ_i^-). Kako bi se mogle utvrditi komponente slobodne površinske energije (γ_i^{LW}) i parametri krutine (γ_i^+ i γ_i^-), potrebno je utvrditi kontaktni kut barem tri kapljevine poznatih komponenti površinske napetosti (γ_i^{LW} , γ_i^+ i γ_i^-), od kojih dvije trebaju biti polarne (Wu i sur., 1995).

$$(1 + \cos \Theta)\gamma_L = 2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+}\right) \quad (5)$$

Kao polarne kapljevine za određivanje slobodne površinske energije prema OWRK i LW-AB pristupu korištene su deionizirana voda i formamid, a kao nepolarna diiodometan čije su komponente površinske napetosti prikazane u tablici 6.

Tablica 6. Vrijednosti površinske napetosti i komponenti površinske napetosti vode, formamida i diiodometana prikazane u mJ/m^2

Table 6 The values of surface tension and surface tension components of water, formamide and diiodomethane presented in mJ/m^2

Kapljčina	γ_L	Kiselinsko bazni pristup (LW-AB)				OWRK pristup	
		γ_i^{LW}	γ_i^+	γ_i^-	γ_i^{AB}	γ_L^d	γ_L^p
Voda	72,8	21,8	25,5	25,5	51,0	22,0	50,2
Formamid	58,0	39,0	2,28	39,6	19,0	32,3	26,0
Dijodometan	50,8	50,8	0	0	0	50,8	0

Mjerenje prednjeg kontaktnog kuta vršeno je pomoću Wilhelmyjeve metode. Prema toj metodi uzorak drva potapa se u kapljevine poznate površinske napetosti do određene dubine pri čemu se određuje sila prilikom uranjanja i izvlačenja uzorka iz mjerne kapljevine (Hakkou i sur., 2005). Iz izmjerene sile vrši se izračun kuta kvašenja:

$$F = P\gamma \cos\Theta - \rho Ahg \quad (6)$$

F – izmjerena sila

P – duljina pločice

γ – površinska napetost kapljevine

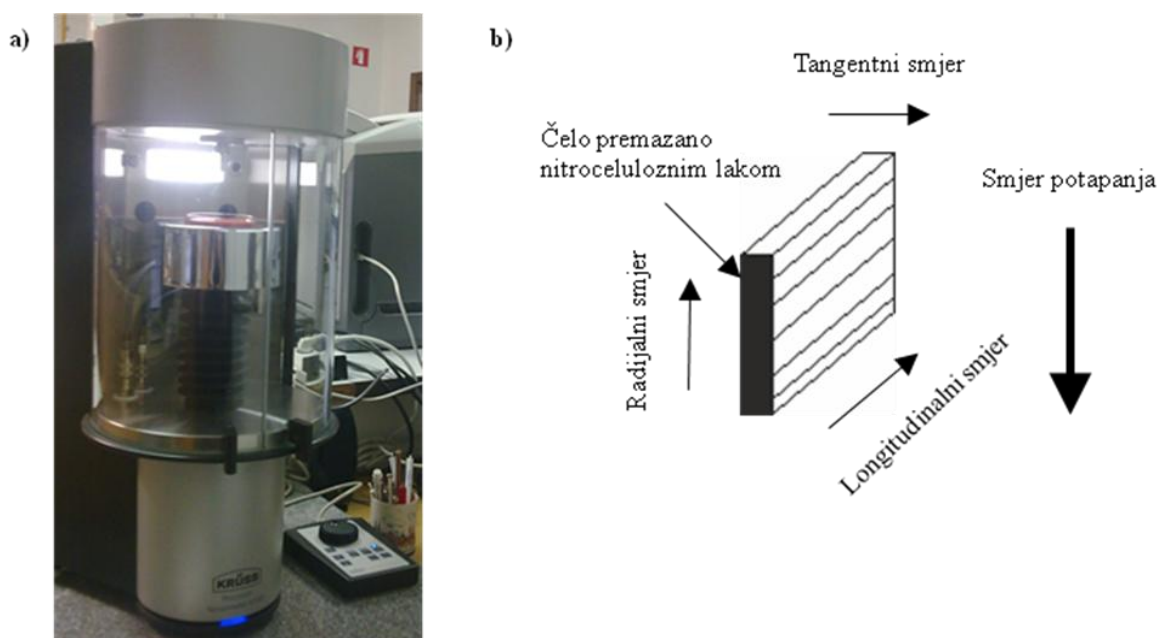
Θ – kontaktni kut

ρ – gustoća kapljevine
 A – površina presjeka uzorka
 h – dubina uranjanja
 g – gravitacijska konstanta

Pripremljena su četiri nemodificirana uzorka i četiri modificirana uzorka za svaku temperaturu modifikacije dimenzija $(100 \times 30 \times 2) \text{ mm}^3$, koji su zatim ispiljeni na tri uzorka dimenzija $(20 \times 30 \times 2) \text{ mm}^3$ (L x R x T). Ispiljeni uzorci brušeni su brusnim papirom granulacije P80, P120 i P180.

Čela (poprečni presjek) tako pripremljenih uzoraka uranjana su 2 mm u nitrocelulozni lak kako bi se isključilo upijanje ispitnih tekućina preko čela uzoraka i time isključio utjecaj poprečnog presjeka uzoraka na rezultate mjerenja. Korišten je nitrocelulozni lak zbog jednostavnosti primjene, a mogao je zaštititi čela uzoraka zbog vrlo kratkog vremena potapanja uzoraka u ispitnoj kapljevine. Nakon uranjanja u nitrocelulozni lak uzorci su klimatizirani 24 sata pri $(23 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ i $(50 \pm 5) \%$ rvz nakon čega je slijedilo mjerenje.

Prvi uzorak koristio se za mjerenje prednjeg kontaktnog kuta deionizirane vode, drugi za mjerenje prednjeg kontaktnog kuta formamida (99+ %, *J. T. Bakker*, USA), a treći za mjerenje prednjeg kontaktnog kuta dijodometana (99+ % *Acros organics*, Belgija).



Slika 7. Tenziometar Krüss K100 (a) i shematski prikaz orijentacije uzorka prilikom ispitivanja (b)

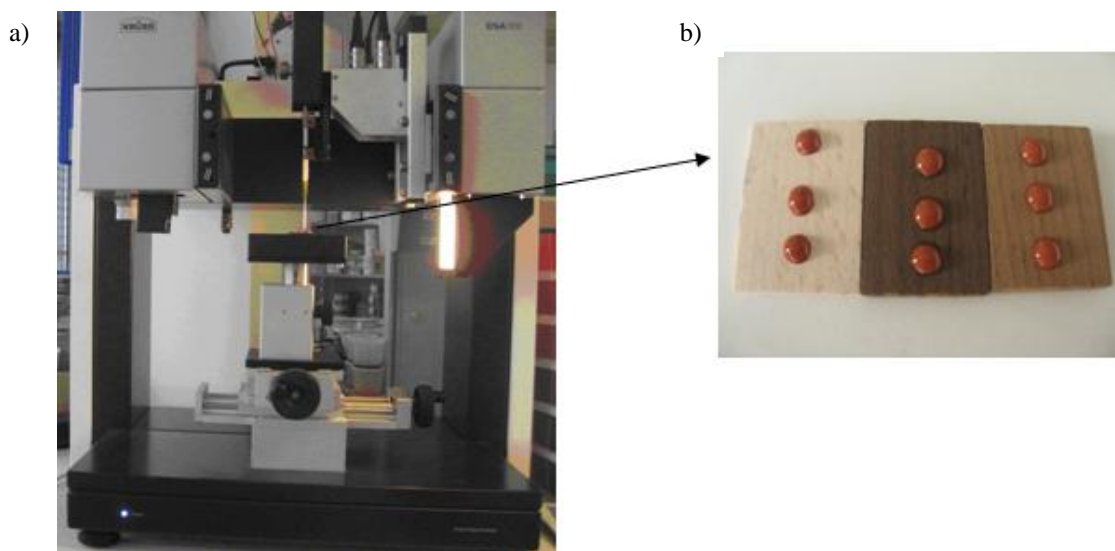
Figure 7 Krüss tensiometer K100 (a) and schematic view of sample orientation during the test (b)

Mjerenje prednjeg kontaktnog kuta obavljalo se pri (23 ± 2) °C i $(50\pm 5)\%$ rvz potapanjem uzoraka u radijalnom smjeru s tenziometrom *Krüß K100* (slika 7) sa sljedećim parametrima: brzina prije dodira 6mm/min, osjetljivost dodira 0,01 g, brzina mjerenja 12 mm/min, dubina potapanja prije mjerenja 2 mm, maksimalna dubina potapanja 7 mm.

4.6.4. Mjerenje kuta kvašenja premaza na drvu

Za mjerenje kuta kvašenja ispitivanih premaza korištena je metoda s kapljicom kapljevine (Mihulja, 2008). Prema toj metodi kapljica kapljevine određenog volumena aplicira se na površinu uzorka i mjeri se kut koji kapljica kapljevine zatvara s površinom uzorka.

Za nemodificirane i toplinski modificirane uzorke na 190 i 212 °C pripremljeno je po sedam uzoraka dimenzija $(30 \times 20 \times 5)$ mm³ (L x R x T) radijalne teksture čija je površina bila brušena na jednak način kao i površina uzoraka koji su se izlagali vanjskim okolišnim uvjetima. Uzorci su bili kondicionirani pri (23 ± 2) °C i (50 ± 5) % rvz 72 sata, nakon čega se vršilo mjerenje. Mjerenje kuta kvašenja izvršeno je na *Krüß* uređaju *Drop Shape Analysis System - DSA100* nanošenjem po tri kapi svakog premaza (tablica 5) volumena 5 µL na uzorak drva (slika 8.).



Slika 8. Mjerenje kontaktnog kuta premaza na drvu s Drop Shape Analysis System - DSA100 (a) i uzorci drva s kapima premaza (b)

Figure 8 Measurement of contact angle of coating on wood with Drop Shape Analysis System - DSA100 (a) and wood samples with droplets of coating (b)

Mjerenje kuta kapi premaza u odnosu na površinu uzorka trajalo je 15,5 sekundi i u tom vremenu zabilježeno je 481 mjerenje. Kao vrijednost kontaktnog kuta uzimala se vrijednost nakon 2 sekunde dodira kapi premaza s površinom drva, jer je preliminarnim ispitivanjem utvrđeno da u tom trenutku promjena kontaktnog kuta kapljice premaza postaje stabilna. Izmjereni je kut srednja vrijednost lijevog i desnog kuta kapi premaza.

4.6.5. Udio ekstraktivnih tvari, lignina i celuloze

Nemodificirani i toplinski modificirani uzorci bili su usitnjeni i prosijani kako bi se dobila frakcija između 1,19 – 1,25 mm. Za određivanje udjela ekstraktivnih tvari topljivih u otapalu korištena je metoda prema ASTM D1107, a za određivanje udjela ekstraktivnih tvari topljivih u vrućoj vodi korištena je metoda prema ASTM D1110. Na početku je određen udio vode u uzorku, a zatim su 3 g uzorka stavljena u celulozni tuljac koji je potom zatvoren vatom. Tuljac s uzorkom stavljen je u soxlet u kojem je vršena ekstrakcija na jednoj grupi nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka sa smjesom etanol-benzena (1:1, v/v), te na drugoj grupi s vrućom vodom. Ekstrakcija je trajala osam sati, a dobiveni ekstrakt sušio se u sušioniku na (103 ± 2) °C do konstantne mase. Nakon sušenja izračunat je udio ekstraktiva u odnosu na masu apsolutno suhog uzorka.

Sadržaj lignina u drvu određivan je Klasonovom metodom prema TAPPI T 222om-11. Za određivanje udjela lignina koristili su se uzorci ekstrahirani smjesom etanol-benzena u kojima je ponovno izmjeren udio vode. U čašu 800 mL stavljen je 1 g uzorka zajedno s 15 mL 72 %-tne sulfatne kiseline, te je tako ostavljeno 2,5 sata pri temperaturi 24-25°C uz često miješanje. Nakon 2,5 sata dodano je 560 mL destilirane vode i stavljeno na kuhanje 4 sata u čaši pokrivenoj satnim staklom uz održavanje jednakog volumena vode. Po završetku kuhanja sadržaj čaše se profiltrirao kroz prethodno odvajajući filter lončić, isprao destiliranom vodom do neutralne reakcije i sušio na temperaturi (103 ± 2) °C do konstantne mase. Udio lignina određen je gravimetrijski u odnosu na apsolutno suhi ekstrahirani uzorak.

Kao i sadržaj lignina, sadržaj celuloze određivao se na uzorcima ekstrahiranim smjesom etanol-benzena u kojima je ponovno bio izmjeren udio vode (Miranda i sur. 2012, prema Kürscher i Hoffer, 1929). U okruglu tikvicu stavljeno je 1 g ekstrahiranog uzorka i 25 mL smjese dušične kiseline i etilnog alkohola (1:4, v/v). Tikvica s uzorkom i povratnim hladilom stavila se na vodenu kupelj i sadržaj se kuhao 60 min. Nakon toga sadržaj tikvice je dekantiran u filter lončiću, ponovno se dodalo 25 mL smjese dušične kiseline i etilnog

alkohola i sadržaj se kuhao još 60 min. Postupak se ponavljao 4 puta. Kada je kuhanje završilo, sadržaj tikvice je stavljen u prethodno odvađnuti filter lončić, ispran s 10 mL smjese dušične kiseline i etilnog alkohola, a zatim vrućom destiliranom vodom do neutralne reakcije. Nakon toga, lončić s uzorkom sušio se na temperaturi (103 ± 2) °C do konstantne mase. Udio celuloze određen je gravimetrijski u odnosu na apsolutno suhi ekstrahirani uzorak.

Prilikom određivanja udjela ekstraktivnih tvari, lignina i celuloze, izvršena su dva mjerenja za svaku vrstu uzorka.

4.7. Karakterizacija uzoraka premaza

4.7.1. Određivanje sadržaja suhe tvari

Sadržaj suhe tvari premaza određivao se prema normi HRN EN ISO 3251. U staklene Petrijeve posudice promjera 30 mm stavljeno je i ravnomjerno raspoređeno 0,5 g premaza. Petrijeve posudice s premazima stavljene su u sušionik 60 min na temperaturu 105 °C. Nakon sušenja stavljene su u eksikator da se ohlade. Sadržaj suhe tvari izračunat je prema sljedećoj formuli:

$$NV = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \quad (7)$$

NV – sadržaj suhe tvari (%)

m_0 – masa prazne Petrijeve posudice (g)

m_1 – masa Petrijeve posudice i premaza prije sušenja (g)

m_2 – masa Petrijeve posudice i premaza poslije sušenja (g)

Za svaki premaz izvršena su dva mjerenja. Ako su se rezultati za pojedini premaz razlikovali od srednje vrijednosti više od 2 %, postupak se ponovio.

4.7.2. Mjerenje vremena istjecanja

Mjerenje vremena istjecanja provedeno je prema normi DIN 53 211 u posudi s otvorom promjera 4 mm u kontroliranim uvjetima pri (23 ± 2) °C i (50 ± 5) % rvz. Prije

mjerenja premazi su temperirani na temperaturu $(23\pm 0,5)$ °C i promiješani. Za svaki premaz izvršena su tri mjerenja.

4.7.3. Mjerenje dinamičke viskoznosti

Dinamička viskoznost izmjerena je rotacijskim viskozimetrom *Brookfield viscosimeter DV-II+* u laboratoriju tvrtke *Chromos* u Zagrebu. Prilikom mjerenja korištena su različita mjerna vretena i različite brzine vrtnje vretena kako bi moment vrtnje bio u granicama 30-70 %. Prije mjerenja premazi su temperirani na $(23\pm 0,5)$ °C.

4.7.4. Određivanje gustoće

Gustoća premaza određivala se pomoću metalnog piknometra volumena 50 mL prema normi HRN EN ISO 2811-1 u kontroliranim uvjetima pri (23 ± 2) °C i (50 ± 5) % rvz. Prvo je izmjerena masa praznog piknometra s točnošću od 0,001 g, a zatim je u njega stavljen premaz. Napunjeni piknometar zatvoren je poklopcem koji ima rupu u sredini kroz koju je izašao višak premaza koji je obrisao krpom. Ponovno je izmjerena masa punog piknometra s istom točnošću od 0,001 g. Gustoća premaza izračunata je prema sljedećoj formuli:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{(V_T)} \quad (8)$$

ρ – gustoća premaza (g/mL)

m_1 – masa praznog piknometra (g)

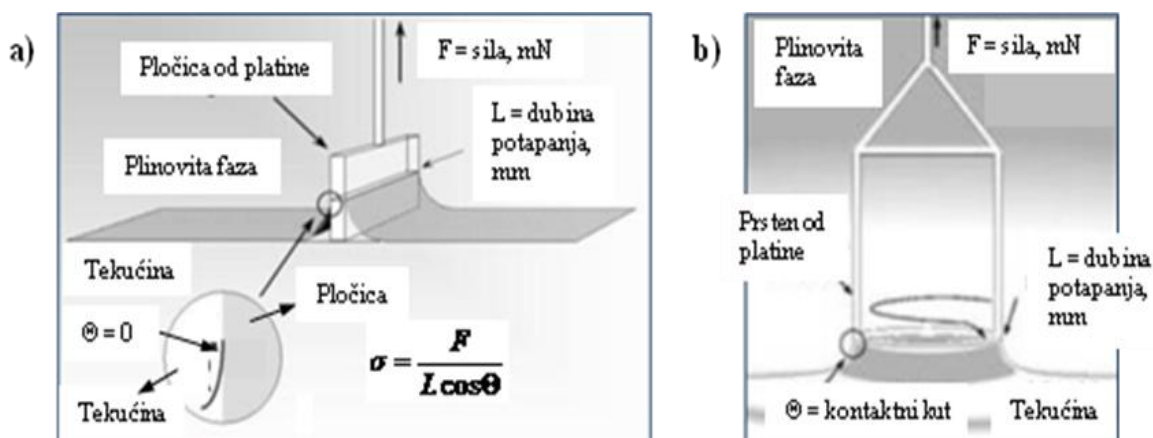
m_2 – masa punog piknometra (g)

V_T – volumen piknometra (mL)

Za svaki premaz izvršena su po dva mjerenja. Ako su se rezultati za pojedini premaz razlikovali od srednje vrijednosti više od 0,001 g/mL, postupak se ponovio.

4.7.5. Određivanje površinske napetosti

Površinska napetost premaza određivala se Wilhelmyjevom metodom potapanja Pt-pločice (Pavlič, 2009) i Du Nouyjevom metodom potapanja Pt-prstena u premaz (Hofmann, 2003) (slika 9) pomoću tenziometra *Krüss K100* (slika 7a) na Oddelku za lesarstvo, Biotehniška fakulteta u Ljubljani i u laboratoriju tvrtke *Helios d.o.o.* Na Oddelku za lesarstvo površinska napetost premaza mjerila se potapanjem pločice i prstena u promiješani premaz i izvršena su po tri mjerenja za svaku vrstu premaza i za svaku metodu, te je izračunata srednja vrijednost. Premazi su prije mjerenja temperirani na 23 °C. Pločica i prsten su prije svakog mjerenja potapani u etilni alkohol (96 %) i zagrijavani na plameniku. Brzina potapanja pločice u premaz bila je 12 mm/min, a prstena 6 mm/min. U laboratoriju tvrtke *Helios d.o.o.* mjerila se površinska napetost premaza samo potapanjem pločice kako bi se utvrdilo postoji li razlika u površinskoj napetosti premaza prije i poslije miješanja, odnosno jesu li čestice poliakrilata dobro dispergirane u sustavu. Brzina potapanja pločice u premaz bila je 12 mm/min.



Slika 9. Određivanje površinske napetosti premaza pomoću metode s pločicom (a) i pomoću metode s prstenom (b) (<http://www.kruss.de>, 5.11.2012.)

Figure 9 Determination of surface tension of coatings using the plate method (a) and using the ring method (b) (<http://www.kruss.de>, 5.11.2012.)

4.7.6. Određivanje pH vrijednosti

pH vrijednost premaza određivana je istim pH-metrom *METTLER TOLEDO - SG7* kao i pH drva. Svaki je premaz prije mjerenja temperiran na (23 ± 2) °C. Napravljena su tri mjerenja za svaku vrstu premaza.

4.8. Priprema uzoraka i opis površinske obrade

4.8.1. Uzorci drva

Prije nanošenja premaza uzorci drva kondicionirani su šest mjeseci u standardnim uvjetima pri (23 ± 2) °C i (50 ± 5) % rvz. Neposredno prije nanošenja premaza uzorci su ručno brušeni granulacijama P80, P120 i P180 i zatim označeni obzirom na vrstu površinske obrade (tablica 7).

Tablica 7. Oznake uzoraka i opis površinske obrade

Table 7 Sample marks and description of surface treatment

Oznaka uzorka	Opis tretmana
K	Površinski neobrađeni (kontrolni) uzorak
OP	Osnovni premaz bez dodataka
T05	Osnovni premaz s dodatkom 0,5 % TiO ₂
T1	Osnovni premaz s dodatkom 1 % TiO ₂
T05P	Osnovni premaz s dodatkom 0,5 % TiO ₂ , 0,5 % crvenog pigmenta i 0,5 % žutog pigmenta
HT05	Predobrada s otopinom HALS spojeva i osnovni premaz s dodatkom 0,5 % TiO ₂
Z2	Osnovni premaz s dodatkom 2 % ZnO
Z4	Osnovni premaz s dodatkom 4 % ZnO
Z2P	Osnovni premaz s dodatkom 0,5 % ZnO, 0,5 % crvenog pigmenta i 0,5 % žutog pigmenta
HZ2	Predobrada s otopinom HALS spojeva i osnovni premaz s dodatkom 0,5 % ZnO

Premazi su nanoseni ručno, kistom u standardnim uvjetima pri (23 ± 2) °C i (50 ± 5) % rvz. Vodena otopina HALS spojeva nanosila se u jednom sloju u količini od (100 ± 1) g/m², a sušenje je trajalo 48 sati, nakon čega se nanosio prvi sloj premaza. Osnovni premaz i premazi s dodatkom nanočestica UV apsorbera i pigmentata nanosili su se u dva sloja u količini od $(70\pm 0,7)$ g/m² po sloju s 24 sata sušenja između slojeva i međubrušenjem granulacijom P240. Količina nanosa određivala se vaganjem posude s kistom prije i nakon nanošenja premaza, posebno za svaki uzorak. Nakon premazivanja uzorci su kondicionirani dva tjedna pri (23 ± 2) °C i (50 ± 5) % rvz.

4.8.2. Priprema uzoraka slobodnih filmova premaza

Slobodni filmovi premaza su izrađivani kako bi se ispitala svojstva otvrdnutih premaza neovisno o uzorcima drva, te izmjerile promjene na površini drva ispod slobodnih filmova. Slobodni filmovi premaza dobiveni su nanošenjem premaza na polipropilensku ploču pomoću spiralnog aplikatora (slika 10).



Slika 10. Nanošenje premaza spiralnim aplikatorom na polipropilensku ploču

Figure 10 Application of coating with spiral applicator on polypropylene plate

Nakon 24 sata sušenja pri (23 ± 2) °C i (50 ± 5) % rvz slobodni filmovi su skinuti s ploče i zalijepljeni na odgovarajuće držače ovisno o vrsti izlaganja ispod kojih su bili uzorci drva (slika 11). Između slobodnog filma i drva ostavljen je razmak od 1 mm kako ne bi došlo do lijepljenja slobodnog filma za površinu uzorka. Debljina filmova premaza nakon sušenja iznosila je 40 µm.



Slika 11. Držači slobodnih filmova premaza

Figure 11 Holders of coatings free films

4.8.3. Označavanje uzoraka

Oznake tretmana uzoraka prikazane su u tablici 7 (str. 35) u prethodnom poglavlju. Ovisno o modifikaciji uzorka, svaki uzorak drva ispred oznake tretmana dobio je oznaku modifikacije, a iza oznake tretmana redni broj. Oznake za vrstu modifikacije su:

N – nemodificiran uzorak

S – uzorak modificiran na 190 °C

T – uzorak modificiran na 212 °C

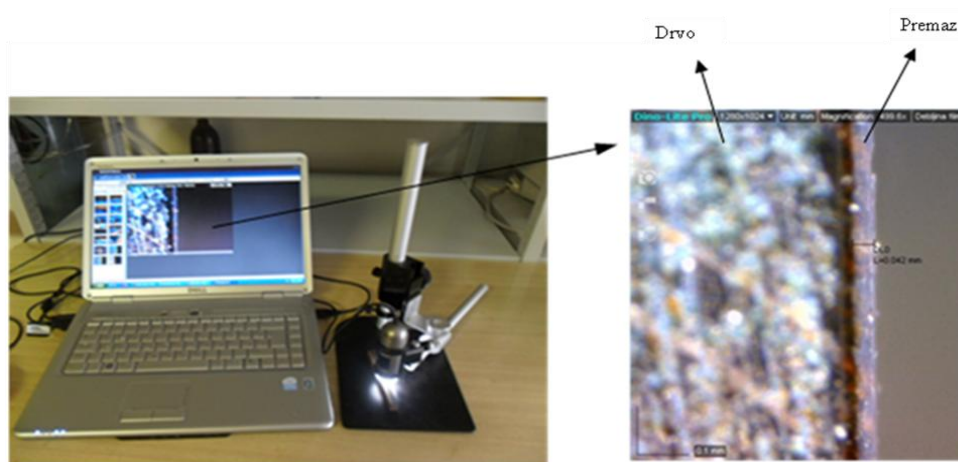
Tako, na primjer, uzorak S-OP-1 označava uzorak toplinski modificiran na 190 °C tretiran s osnovnim premazom bez dodataka pod rednim brojem 1.

Uzorci slobodnih filmova premaza označavani su samo oznakom tretmana iza koje je dodan redni broj uzorka.

4.9. Karakterizacija sustava drvo – premaz

4.9.1. Određivanje debljine suhog filma premaza

Debljina suhog filma premaza na drvu određivala se pomoću digitalne kamere (povećanje 500x) na poprečnom presjeku uzorka koji je premazan metilenskim plavilom kako bi se povećao kontrast između drva i premaza (slika 12). Za svaki premaz bilo je izrađeno 15 uzoraka (pet iz nemodificiranog drva, pet iz drva modificiranog na 190°C i pet iz drva modificiranog na 212 °C). Na svakom uzorku izvršena su tri mjerenja i izračunata je srednja debljina suhog filma premaza.



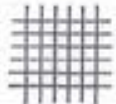



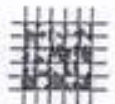

Slika 12. Određivanje debljine suhog filma premaza digitalnom kamerom

Figure 12 Determination of dry film thickness of the coating with a digital camera

4.9.2. Mjerenje suhe adhezivne čvrstoće premaza

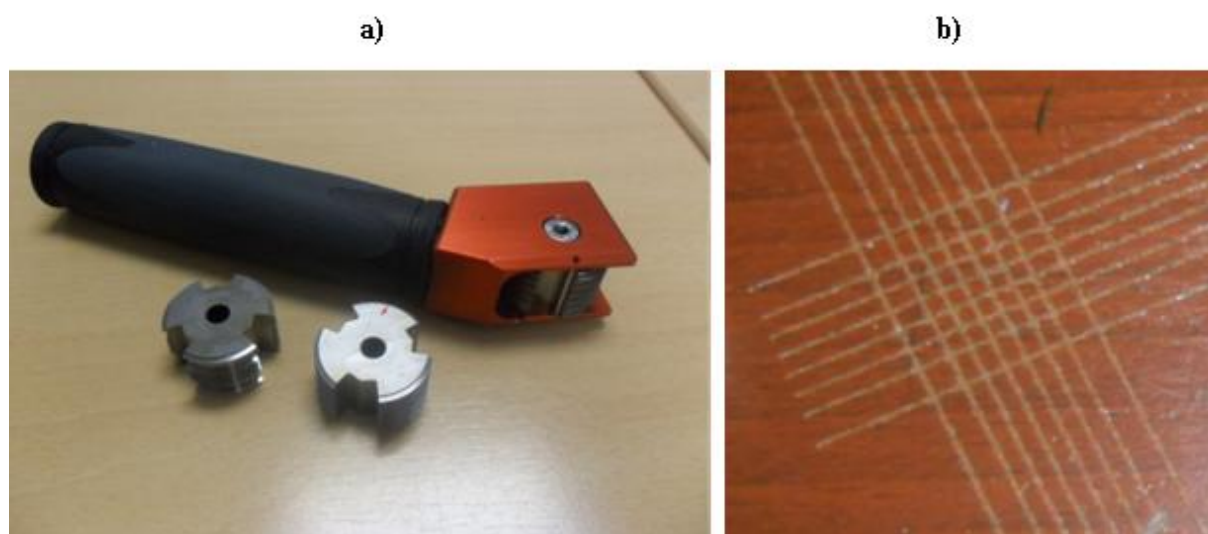
4.9.2.1. Mjerenje suhe adhezivne čvrstoće zarezivanjem mrežice (cross-cut test)

Adhezivna čvrstoća premaza na drvu metodom zarezivanja mrežice (cross-cut test) određivala se prema normi HRN EN ISO 2409. Na uzorcima prirodno izloženima zarezane su četiri mrežice, a na uzorcima ubrzano izloženima zarezane su dvije mrežice s obzirom na tip premaza i podloge, te su ocijenjene ocjenama iz norme od 0 do 5: 0 – nema promjene, 5 – najveća promjena (slika 13).

Ocjena:	0	1	2	3	4	5
Odljušćenost:	0 %	5 %	15 %	35 %	65 %	više od 65 %
						

Slika 13. Mjerenje adhezije prema HRN EN ISO 2409

Figure 13 Measuring of adhesion according to HRN EN ISO 2409



Slika 14. Nož za zarezivanje sa šest oštrica (a) i zarezana mrežica na uzorku (b)

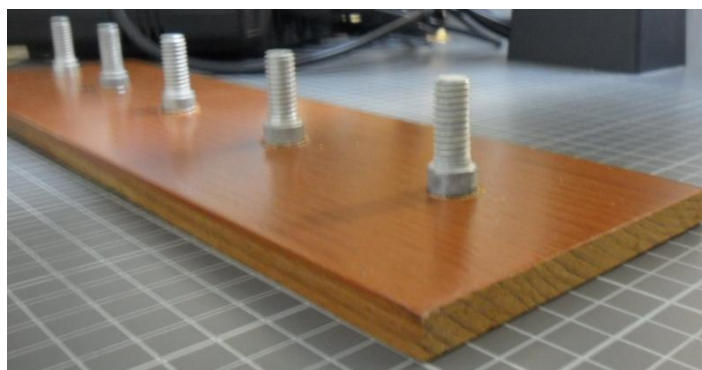
Figure 14 Cutting tool with six cutting edges (a) and formed lattice pattern on sample (b)

Mrežica je dobivena zarezivanjem površine uzorka nožem koji ima šest oštrica, s razmakom 2 mm između oštrica (slika 14a), pod kutom od 45° na smjer godova i ponovnim zarezivanjem okomito na prvi rez (slika 14b). Ispitivanje je provedeno pri (23 ± 2) °C i (50 ± 5) % rvz.

4.9.2.2. Mjerenje suhe adhezivne čvrstoće otkidanjem valjčića (pull-off test)

Adhezivna čvrstoća premaza na drvu metodom otkidanja valjčića (pull-off test) određivala se prema normi ASTM D4541. Valjčići su na površinu uzorka lijepljeni dvokomponentnim epoksidnim ljepilom *UHU plus 300* koje se nanosilo na površinu uzorka i

valjčića (slika 15). Nakon 5 do 10 sekundi od nanošenja, valjčić je pritisnut kažiprstom na površinu uzorka u trajanju od 1 min. Za vrijeme pritiskanja valjčića na njega je stavljen plastični prsten (cut-off ring) kojim se od baze valjčića uklonio višak ljepila na ispitivanoj površini uzorka. Nakon 48-satnog otvrdnjavanja ljepila plastični prsteni su pažljivo uklonjeni i izvršeno je mjerenje.



Slika 15. Prikaz zalijepljenog valjčića prilikom određivanja suhe adhezije

Figure 15 Glued dolly for dry adhesion determination

Za mjerenje adhezivne čvrstoće korišten je *Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument – PATTI* tvrtke *Semicro Brookville, MD, USA* (slika 16).



Slika 16. Uređaj za određivanje adhezije metodom otkidanja valjčića (Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument - PATTI)

Figure 16 Device for adhesion determination with pull-off test (Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument - PATTI)

PATTI sustav omogućuje vlačno naprezanje potpuno okomito na podlogu. Pneumatski kontrolni sklop povezan je s dovodom komprimiranog zraka i sa stapom. Stap se pričvrsti na valjčić koji se prethodno zalijepi na površinu uzorka. Nakon otkidanja valjčića, kontrolni modul registrira i pokazuje tlak prilikom otkidanja. Taj se tlak otkidanja pomoću tablice za primijenjeni stap pretvara u vlačnu čvrstoću prevlake na drvu (adhezivnu čvrstoću). Nakon otkidanja valjčića zabilježena je vlačna čvrstoća (kPa) i opisan je izgled loma. Prilikom određivanja adhezije na uzorcima je izvršeno pet mjerenja s obzirom na tip premaza i podloge i izračunata je srednja vrijednost vlačne čvrstoće i srednji udio kohezijskog loma u drvu i adhezijskog loma filma na drvu.

4.9.3. Mjerenje mokre adhezivne čvrstoće

Adhezivna čvrstoća premaza na drvu u uvjetima visoke vlažnosti i na drvu s visokim sadržajem vode naziva se mokra adhezija. Mokra adhezija premaza na drvu određivala se metodom otkidanja valjčića prema normi ASTM D4541 kao i suha adhezija. Razlika je u tome što se nakon otvrdnjavanja ljepila i uklanjanja plastičnog prstena načinio utor dubine 0,2 – 0,3 mm i širine 3 mm u koji je stavljeno 0,5 mL deionizirane vode (slika 17). Tako pripremljen uzorak stajao je šest sati, a zatim su se otkidali valjčići pomoću uređaja *PATTI*. Nakon otkidanja valjčića zabilježena je vlačna čvrstoća (kPa) i opisan je izgled loma. Na uzorcima prirodno izloženim izvršeno je pet mjerenja, a na uzorcima ubrzano izloženim izvršena su dva mjerenja.



Slika 17. Prikaz zalijepljenog valjčića prilikom određivanja mokre adhezije

Figure 17 Glued dolly for wet adhesion determination

4.9.4. *Određivanje upojnosti vodene pare i tekuće vode*

Upojnost vodene pare i tekuće vode određivala se prema normama DIN EN 927-4 i HRN EN 927-5. Za potrebe ovog ispitivanja pripremljeni su uzorci dimenzija (150 x 70 x 20) mm³ (L x R x T). Za svaki premaz izrađena su četiri nemodificirana uzorka, četiri uzorka toplinski modificirana na 190°C i četiri uzorka toplinski modificirana na 212°C od čega su dva uzorka služila za određivanje upojnosti vodene pare i dva za određivanje upojnosti tekuće vode. Dodatno je izrađeno osam nemodificiranih i osam uzorka za svaku temperaturu modifikacije, od čega su četiri uzorka služila za određivanje upojnosti vodene pare i tekuće vode nepremazanih uzorka, a druga četiri služila su za kontrolu upojnosti vode uzorka premazanih epoksidnim premazom *Hempel Light Primer 45550*. Epoksidni premaz nanosio se kistom u dva sloja na čela, bočne strane i stražnju stranu uzorka koja nije bila obrađena ispitivanim premazom kako bi se isključio utjecaj na rezultat ploha na kojima se ne vrši mjerenje. Nakon premazivanja epoksidnim premazom uzorci su kondicionirani 28 dana pri (23±2) °C i (50±5) % rvz.

Prije ispitivanja upojnosti tekuće vode i vodene pare uzorci su predtretirani kako bi se izbjeglo eventualno naglo upijanje vode ili vodene pare premaza u početku ispitivanja. Predtretman se sastojao od 24 sata potapanja uzoraka u deioniziranoj vodi s ispitivanom površinom okrenutoj prema vodi, zatim su se 3 sata kondicionirali pri (23±2) °C i (50±5) % rvz, 3 sata sušili na 50 ° C i zatim ponovno kondicionirali pri (23±2) °C i (50±5) % rvz do konstantne mase. Po završetku kondicioniranja zabilježena je masa uzoraka.



Slika 18. Izlaganje uzoraka tekućoj vodi

Figure 18 Exposure of samples to liquid water

Uzorci pripremljeni za ispitivanje upojnosti tekuće vode stavljeni su u posudu s deioniziranom vodom tako da je ispitivana površina bila okrenuta prema vodi (slika 18). Posuda s tako postavljenim uzorcima nalazila se u klimatiziranoj prostoriji s temperaturom od (23 ± 2) °C i (50 ± 5) % rvz. Nakon 72 sata uzorci su obrisani papirnatom krpom i izvagani, te je izračunata srednja vrijednost upojnosti tekuće vode u g/m^2 za svaku vrstu uzorka.

Uzorci pripremljeni za ispitivanje upojnosti vodene pare stavljeni su u zatvorene posude s deioniziranom vodom tako da je ispitivana površina bila okrenuta prema gore, a stražnja strana uzorka bila je udaljena 30 mm od vode. Bočne strane posude obložene su filter papirom kako bi se postigla velika relativna vlažnost zraka u posudi (slika 19). Nakon 14 dana uzorci su obrisani papirnatom krpom i izvagani, te stavljeni u klimatiziranu prostoriju pri (23 ± 2) °C i (50 ± 5) % rvz još 14 dana nakon čega su ponovno izvagani. Izračunata je srednja vrijednost promjene mase pojedinog uzorka nakon 14 dana upijanja vlage i srednja vrijednost promjene mase nakon 14 dana otpuštanja vlage.



Slika 19. Izlaganje uzoraka vodenoj pari

Figure 19 Exposure of samples to water vapour

4.10. Izlaganje uzoraka vanjskim uvjetima razgradnje

4.10.1. Prirodno izlaganje

Prilikom prirodnog izlaganja uzorci su izloženi utjecaju različitih čimbenika koji se mijenjaju ovisno o dobi dana i godišnjem dobu, zbog čega je prirodno izlaganje vrlo složeno i teško se može predvidjeti rezultat. Veliki utjecaj imaju pozicija izlaganja i kalendarsko vrijeme početka izlaganja. Uzorci koji su stavljeni na izlaganje zimi manje su izloženi UV zračenju na početku izlaganja, dok uzorcima koji su stavljeni na izlaganje početkom ljeta UV zračenje uzrokuje jače propadanje ne samo u ljeti nego ono ima znatan utjecaj na propadanje kasnije u zimi (Wypych, 2008). Arnold i sur. (2006) utvrdili su da kalendarsko vrijeme početka izlaganja ima značajan utjecaj na adheziju, sjaj, boju i pojavu plijesni bjeljike borovine (*Pinus sylvestris* L.) premazane standardnom lazrom ICP (EN 927-3). Varijabilnost čimbenika tijekom prirodnog izlaganja najviše utječe na pouzdanost rezultata i duljinu izlaganja.

Prirodno izlaganje uzoraka provedeno je na Nastavno-pokusnom šumskom objektu Dotršćina Šumarskog fakulteta u Zagrebu 45°51'34" (N), 16°01'07" (E), 245 m nadmorska visina. U blizini objekta nalazi se meteorološka postaja Maksimir čiji su podaci o klimatskim uvjetima korišteni tijekom izlaganja (tablica 8).

Tablica 8. Meteorološki podaci postaje *Zagreb – Maksimir* za razdoblje 9. svibnja 2012. – 9. svibnja 2013.

Table 8 Meteorological data in station Zagreb – Maksimir for the period between 9th May 2012 and 9th May 2013

Mjesec	Srednja najveća temperatura (°C)	Srednja najmanja temperatura (°C)	Srednja dnevna temperatura (°C)	Srednja relativna vlaga zraka (%)	Sunčanih sati	Količina oborina (mm)	Broj dana sa snijegom visina>1cm	Broj dana s mrazom	Broj dana s kišom	Broj dana s pljuskom kiše
2012										
5	22,5	10,5	16,1	64	170,7	39,8	0	1	15	3
6	27,6	15,7	22	66	295,5	127,9	0	-	11	4
7	30	17,5	24,2	58	298,4	56,3	0	-	12	4
8	31,7	16,2	24,1	50	343,8	9,8	0	-	5	-
9	24,3	12,5	18,1	70	175,2	120	0	-	12	2
10	17,2	7,6	11,8	82	123,1	85,4	0	2	15	-
11	12,9	6	9,2	84	51,3	112,4	0	2	17	1
12	4,8	-1,8	1,5	84	58,6	64,9	10	12	10	-
2013										
1	4,2	-1,3	1,5	86	44,0	128,9	18	7	12	-
2	4,6	-0,5	1,9	81	22,3	85,4	15	9	12	-
3	9,1	0,9	4,8	76	106,9	121,7	5	9	15	3
4	18,3	7,1	13	65	199,0	56,1	0	1	13	2
5	22,8	12,4	17,9	69,1	54,2	29,6	0	-	8	2

Uzorci su bili izloženi 12 mjeseci u stalcima postavljenim prema jugu pod kutom od 45° (slika 20) u vremenu od 9.5.2012. do 9.5.2013. Izlagala su se po tri nepremazana i po tri premazana nemodificirana i toplinski modificirana uzorka. Dimenzije uzoraka bile su (100 x 375 x 10) mm³ (R x L x T). Za vanjsko izlaganje uzorci su premazivani poliakrilatnim nanopremazima s prednje strane i s bočnih strana, a stražnja (neizlagana) strana ostala je nepremazana.



Slika 20. Prirodno izlaganje uzoraka na Nastavno-pokusnom šumskom objektu Dotrščina

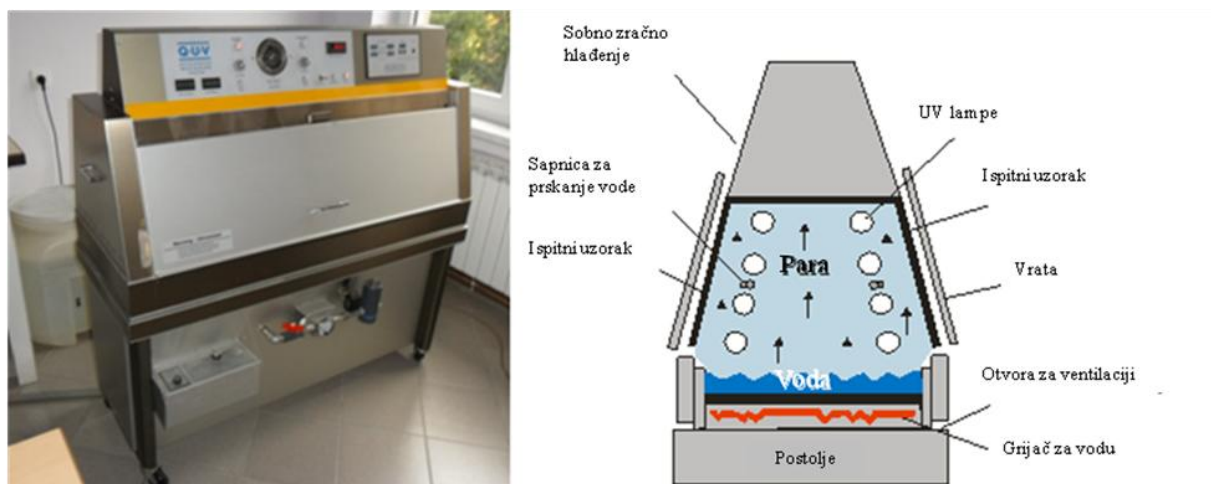
Figure 20 Natural weathering of samples on the Teaching and experimental forest facility Dotrščina

Nakon premazivanja ispitivanim premazom čela uzoraka bila su zaštićena s dva sloja sivog epoksidnog premaza *Hempel Light Primer 45550*. Također, izlagana su po dva ekstrahirana nemodificirana i modificirana uzorka u vodi i smjesi etanol-benzena i slobodni filmovi premaza jednakih debljina kao i otvrdnuti premazi na uzorcima drva.

4.10.2. Ubrzano (laboratorijsko) izlaganje u QUV uređaju

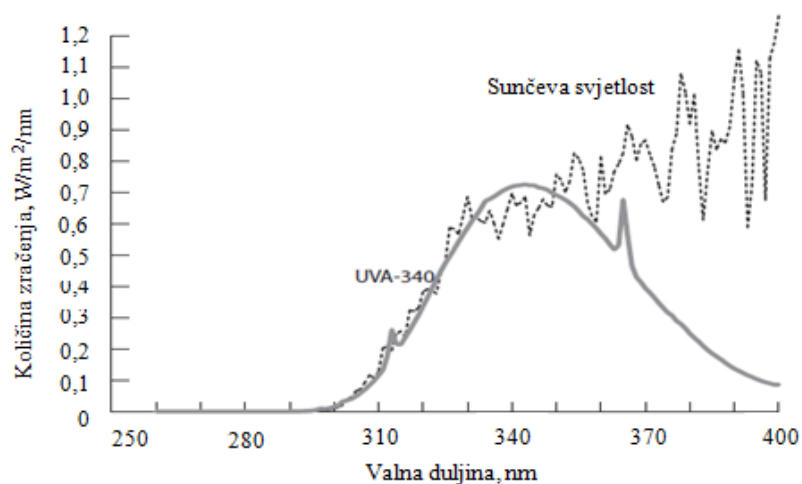
Ubrzano izlaganje uzoraka UV fluorescentnim lampama provodilo se u QUV uređaju tvrtke *Q-Panel* opremljenom s osam UVA-340 fluorescentnih lampi (slika 21). QUV uređaj ima mogućnost reguliranja temperature ciklusa kondenzacije i temperature crnog tijela tijekom rada UV lampi, a tijekom prskanja može se regulirati protok vode. UVA-340 fluorescentne lampe simuliraju sunčevo UV zračenje s najvećim zračenjem na 340 nm (slika 22). Izlaganje se sastojalo od šest ciklusa i trajalo je 1008 sati. Jedan ciklus izlaganja trajao je 168 sati (1 tjedan), a sastojao se od perioda UV zračenja, prskanja deioniziranom vodom i kondenzacije koji su odabrani prema normi ASTM G154, a izmjenjivali su se na sljedeći način:

1. špricanje deioniziranom vodom 15 min: protok 6-7 L/min, temperatura u komori (23±3) °C, bez uključenih UV lampi
2. kondenzacija 3,75 h: temperatura u komori (45±5) °C, relativna vlažnost zraka u komori 90 %, bez uključenih UV lampi
3. UV zračenje 8h: temperatura crnog tijela (60±3) °C, količina zračenja 0,77 W/m²nm, temperatura u komori (38±3) °C, relativna vlažnost zraka u komori 40%



Slika 21. QUV uređaj tvrtke *Q-Panel*

Figure 21 QUV device from the Q-Panel Company



Slika 22. Spektar UVA-340 fluorescentne lampe u usporedbi sa sunčevom svjetlošću (<http://www.q-lab.com>, 6.11.2012.)

Figure 22 Spectrum of UVA-340 fluorescent lamp compared to Sunlight (<http://www.q-lab.com>, 6.11.2012.)

Izlagana su dva nepremazana ekstrahirana i neekstrahirana uzorka i dva nemodificirana i modificirana uzorka za svaku vrstu površinske obrade prikazane u tablici 7 (str. 35). Uzorci su bili dimenzija (75 x 100 x 18) mm³ (R x L x T) i premazani poliakrilatnim nanopremazima sa svih strana na jednak način kao što je opisano u poglavlju 4.8.1. Osim uzoraka drva izlagali su se uzorci slobodnih filmova premaza iza kojih su bili postavljeni uzorci nepremazanog drva. Udaljenost uzoraka od UV lampi bila je 50 mm. Nakon svakog ciklusa uzorci su rotirani horizontalno i vertikalno kako bi se izbjegla koncentracija zračenja na jednom mjestu.

4.11. Praćenje razgradnje drva, sustava drvo – premaz i slobodnih filmova premaza tijekom prirodnog i ubranog izlaganja u QUV uređaju

4.11.1. Mjerenje boje

Boja uzoraka drva i slobodnih filmova mjerila se spektralnim fotometrom Microflash 100d Datacolor: d/8° mjerna geometrija, 10° standardni promatrač, D65 izvor svjetlosti, promjer otvora 8 mm (slika 23) uvijek na istim mjestima na uzorku i izračunata je srednja vrijednost. Na uzorcima za prirodno izlaganje boja je mjerena na 14 mjernih mjesta, a na uzorcima za ubrzano izlaganje i slobodnim filmovima na 8 mjernih mjesta. Prilikom mjerenja boje iza slobodnih filmova stavljan je bijeli papir (80 g/m²) kako bi se zbog njihove prozirnosti prilikom svakog mjerenja postigli jednaki uvjeti. Da bi se osiguralo mjerenje na istim mjernim mjestima koristila se maska prikazana na slici 23.

Tijekom prirodnog izlaganja boja se mjerila prije izlaganja i nakon 1, 2, 4, 7 i 12 mjeseci izlaganja, a tijekom ubranog izlaganja UV fluorescentnim lampama prije izlaganja i nakon 168, 336, 504, 672, 840 i 1008 sati. Prije svakog mjerenja uzorci su prebrisani suhom pamučnom krpom.

Ukupna promjena boje (ΔE^*) izračunata je prema CIE L*a*b* sustavu boja, gdje L* označava svjetlinu, a* i b* označavaju koordinate kromatičnosti na crveno-zelenoj i žuto-plavoj osi (slika 24). ΔE^* označava ukupnu razliku u boji uzorka u odnosu na boju prije izlaganja i izračunata je prema sljedećoj formuli:

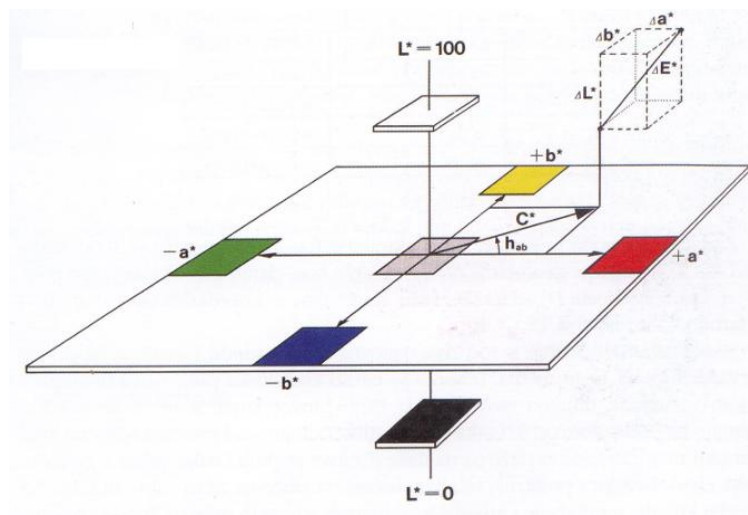
$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (8)$$

gdje ΔL^* označava razliku u svjetlini (+ svjetlije, - tamnije), Δa^* i Δb^* označavaju razlike u koordinatama kromatičnosti (Δa^* : + povećanje udjela crvenog tona, - povećanje udjela zelenog tona; Δb^* : + povećanje udjela žutog tona, - povećanje udjela plavog tona).



Slika 23. Spektralni fotometar Microflash 100d Datacolor

Figure 23 Spectrophotometer Microflash 100d Datacolor



Slika 24. CIE $L^*a^*b^*$ sustav boja

Figure 24 CIE $L^*a^*b^*$ colour system

4.11.2. Mjerenje sjaja

Sjaj uzoraka drva i slobodnih filmova mjeren je pod kutom 60° pomoću uređaja za mjerenje sjaja tvrtke *KSJ* (slika 25) na tri mjerna mjesta po uzorku i izračunata je srednja vrijednost. Na uzorcima drva sjaj je mjeren u smjeru godova drva. Prilikom mjerenja sjaja iza slobodnih filmova stavlja se bijeli papir (80 g/m^2) kako bi se zbog njihove prozirnosti prilikom svakog mjerenja postigli jednaki uvjeti. Period mjerenja sjaja tijekom izlaganja bio je jednak kako i kod mjerenja boje. Prije svakog mjerenja uzorci su bili prebrisani suhom pamučnom krpom.



Slika 25. Uređaj za mjerenje sjaja KSJ

Figure 25 Gloss meter KSJ

4.11.3. Opći izgled površine uzoraka drva

Prilikom vizualnog pregleda površine uzoraka pratila su se sljedeća svojstva: pojava pukotina prema ISO 4628-4, ljuštenje prema ISO 4628-5, mjehuranje prema ISO 4628-2 i pojava plijesni prema HRN EN 927-3, te su se dodjeljivale ocjene prema zahtjevima pojedine norme. Pregled se vršio tijekom istih perioda kao i mjerenja boje i sjaja (poglavljja 4.11.1. i 4.11.2). Kao pomagalo tijekom pregleda korišteno je povećalo s povećanjem 10x.

4.11.4. Mjerenje suhe adhezivne čvrstoće

Mjerenje suhe adhezivne čvrstoće provodilo se na kraju pojedinog izlaganja. Na uzorcima prirodno izlaganima određivala se suha adhezivna čvrstoća zarezivanjem mrežice i otkidanjem valjčića na pet mjesta za pojedinu vrstu uzorka. Na uzorcima izlaganim UV fluorescentnim lampama određivala se suha adhezivna čvrstoća zarezivanjem mrežice i kidanjem valjčića na dvama mjestima za pojedinu vrstu uzorka. Mrežice su ocijenjene ocjenama iz norme HRN EN ISO 2409 od 0 do 5: 0 – nema promjene, 5 – najveća promjena (slika 13, str. 39). Nakon otkidanja valjčića zabilježena je vlačna čvrstoća (kPa) i opisan je izgled loma. Postupak određivanja suhe adhezivne čvrstoće detaljnije je opisan u poglavlju 4.9.2.

4.11.5. Određivanje kemijskih promjena na površini uzoraka drva i slobodnih filmova premaza

Za određivanje kemijskih promjena na površini uzoraka drva i slobodnih filmova premaza koristila se FTIR spektroskopija. FTIR spektroskopija vrlo je korisna metoda za analizu: spojeva u drvu (Pandey, 1999; Chen i sur., 2010), kemijskih i strukturnih promjena spojeva u drvu nastalih zbog razgradnje uslijed djelovanja okolišnih uvjeta (Colom i sur., 2003; Pandey, 2005; Tolvaj, 2009) i visokih temperatura (Tjeerdsma i Militz, 2005; Aydemir i sur., 2011). Ova metoda koristi se i za analizu promjena nastalih u premazima tijekom izlaganja okolišnim uvjetima (Chiantore i sur., 2000; Perrin i sur., 2009).

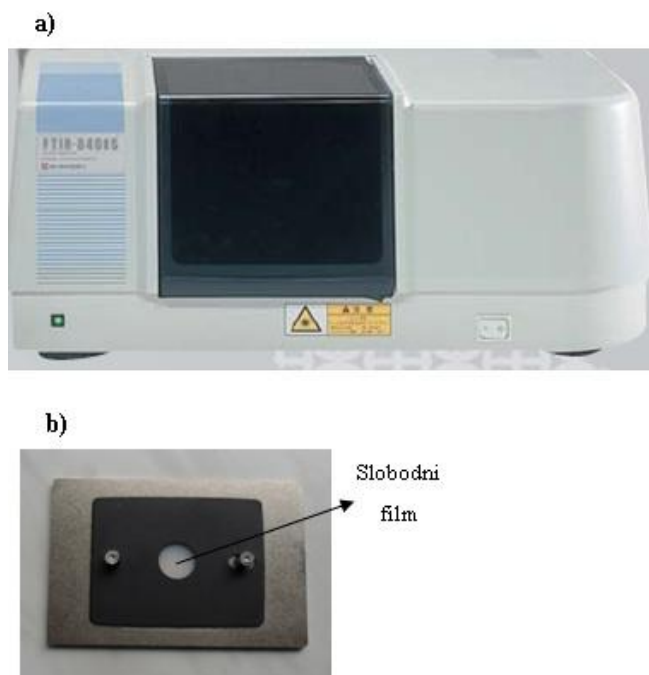
Kemijske promjene na površini uzoraka drva određivale su se *Perkin Elmer Spectrum One* spektrofotometrom ATR metodom (slika 26) na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.



Slika 26. Mjerenje kemijskih promjena uzoraka drva na Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometru ATR metodom

Figure 26 Measuring the chemical changes on wood samples with the Perkin Elmer Spectrum One spectrophotometer using ATR method

Kemijske promjene na uzorcima slobodnih filmova premaza određivale su se spektrofotometrom *Shimadzu 8400S* (slika 27) na Zavodu za tehnologije materijala Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.



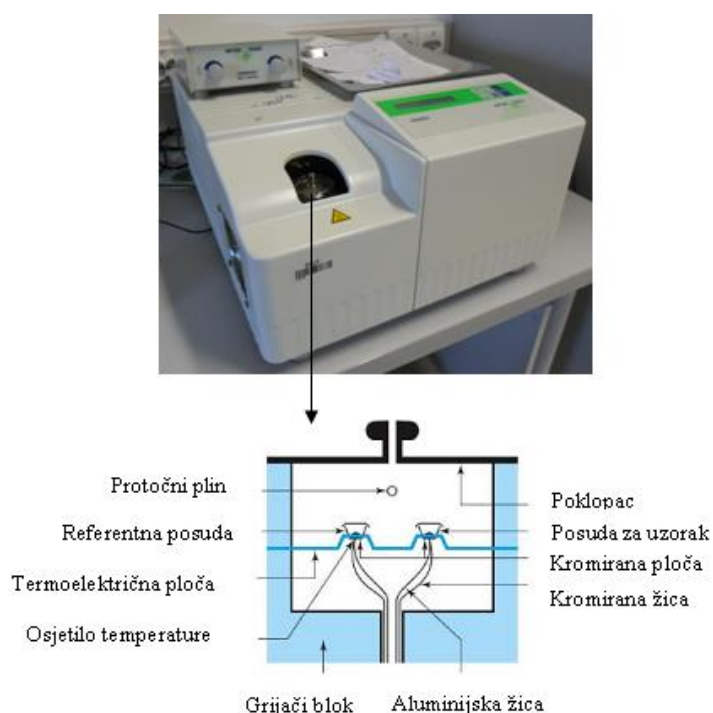
Slika 27. Shimadzu 8400S spektrofotometar (a) i uzorak slobodnog filma pripremljen za mjerenje (b)

Figure 27 Shimadzu 8400S spectrophotometer (a) and sample of free film of coating prepared for the measurement (b)

Raspon mjerenja bio je od 400 do 4000 cm^{-1} valne dužine uz rezoluciju 4 cm^{-1} . Mjerenja na prirodno izlaganim uzorcima drva i slobodnih filmova izvršena su prije izlaganja, te nakon 1, 2, 4, 7 i 12 mjeseci izlaganja. Na uzorcima drva i slobodnih filmova izlaganih UV fluorescentnim lampama mjerenja su izvršena prije izlaganja, te nakon 168, 336, 504, 672, 840 i 1008 sati. Za svaki uzorak načinjena su tri spektra. Dobiveni FTIR spektri obrađivani su programom Spectrum One (ver. 5.0.1).

4.11.6. Određivanje toplinskih svojstava slobodnih filmova premaza

Staklište (T_g) premaza određivano je diferencijalnim pretražnim kalorimetrom *DSC 823^e* tvrtke *Mettler Toledo* (slika 28) na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.



Slika 28. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler toledo DSC 823^e

Figure 28 Differential scanning calorimeter Mettler toledo DSC 823^e

Listići slobodnih filmova premaza promjera 5 mm i mase (50 ± 3) mg stavljeni su u aluminijske posudice koje su hermetički zatvarane aluminijskim poklopcem. Zatim su ispitivani uzorak (aluminijska posudica s listićima slobodnih filmova) i referentni uzorak

(prazna aluminijska posudica) toplinski tretirani prema unaprijed zadanom programu (tablica 9), te je mjerena razlika u toplinskom toku dvaju uzoraka tijekom zagrijavanja koja je posljedica razlika u njihovim toplinskim svojstvima.

Tablica 9. Program zagrijavanja i hlađenja uzoraka

Table 9 Program for heating and cooling of samples

Red. br. ciklusa	Raspon temperatura (°C)
1.	od 25 do -60
2.	od -60 do 160
3.	izotermno 3 min na 160
4.	od 160 do -60
5.	izotermno 3 min na -60
6.	od -60 do 160
7.	od 160 do 25

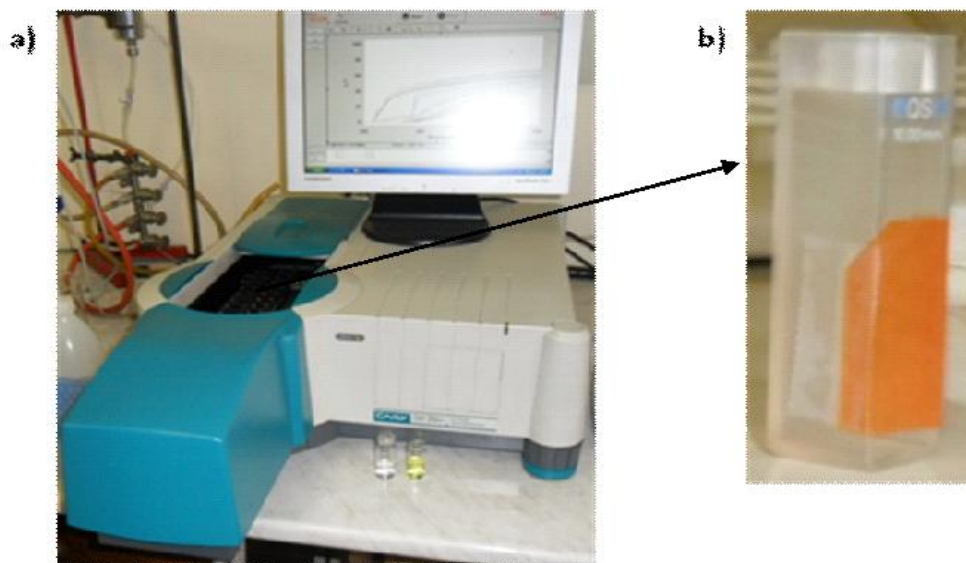
Promjena temperature tijekom tretmana uzorka bila je 10 °C/min, samo je tijekom zadnjeg ciklusa (160 - 25 °C) bila 30 °C/min. Protok dušika bio je 50 mL/min. Na slobodnim filmovima svih premaza mjerenje je izvršeno prije izlaganja, te za prirodno izlaganje nakon 1, 2, 4 i 12 mjeseci, a za izlaganje UV lampama nakon 168, 504 i 1008 sati. Osim staklišta premaza iz dobivenih grafova određivala se entalpija i temperatura taljenja i kristalizacije. Toplinska svojstva premaza određivala su se nakon drugog ciklusa zagrijavanja.

4.11.7. Određivanje transmitancije slobodnih filmova premaza

Prozirnost slobodnih filmova premaza određivala se na UV/VIS spektrofotometru *VARIAN Cary 50* (slika 29a) na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Mjerenje je izvršeno u rasponu od 200 nm do 800 nm.

Uzorci slobodnih filmova premaza lijepili su se na kivetu tako da su rubovi filma zalijepljeni ljepljivom trakom na brušenu stranu kivete, a ispitna površina filma bila je na nebrušenoj strani kivete (slika 29b). Prije lijepljena slobodnih filmova na kivetu izmjerena je transmitancija kivete kako bi se ona odbila od transmitancije slobodnih filmova tijekom mjerenja. Periodi tijekom izlaganja slobodnih filmova nakon kojih je mjerena transmitancija

jednaki su periodima nakon kojih su mjerene kemijske promjene slobodnih filmova (poglavlje 4.11.5).

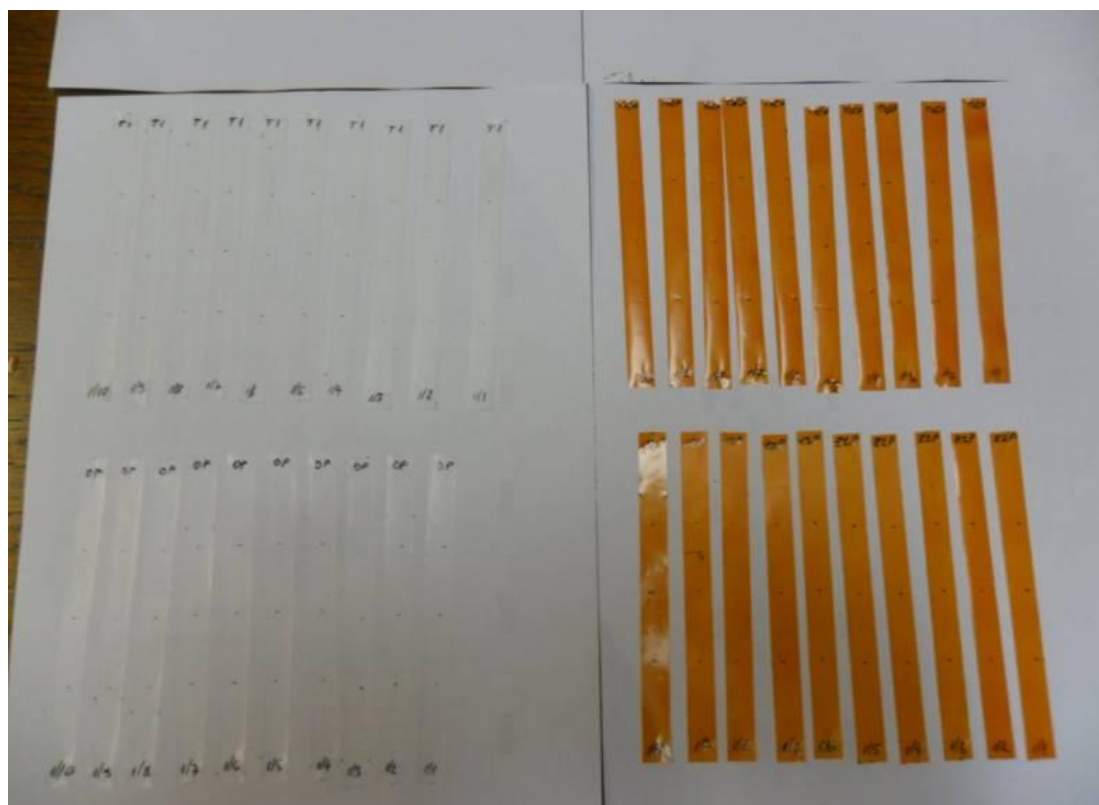


Slika 29. UV/VIS spektrofotometar VARIAN (a) i slobodni film premaza zalijepljenog na kivetu (b)

Figure 29 UV/VIS spectrophotometer VARIAN (a) and free film of coating glued on cuvette (b)

4.11.8. Određivanje mehaničkih svojstava slobodnih filmova premaza

Na univerzalnoj mehaničkoj kidalici *Zwick UTM 1445* na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu određivala se čvrstoća, istezanje i modul elastičnosti slobodnih filmova. Za svaku vrstu premaza pripremljeno je deset uzoraka slobodnih filmova dimenzija (150 x 10 x 0,04) mm³ (slika 30). Na svakom je uzorku prije kidanja izmjerena debljina i flomasterom označena polovica dužine i udaljenost od 25 mm od polovice na svaku stranu uzorka kako bi se uzorci pravilno centrirali između samozatezajućih čeljusti kidalice koje su bile razmaknute 50 mm. Brzina ispitivanja bila je 10 mm/min.



Slika 30. Pripremljeni slobodni filmovi za mjerenje mehaničkih svojstava

Figure 30 Prepared free films of coatings for measuring mechanical properties

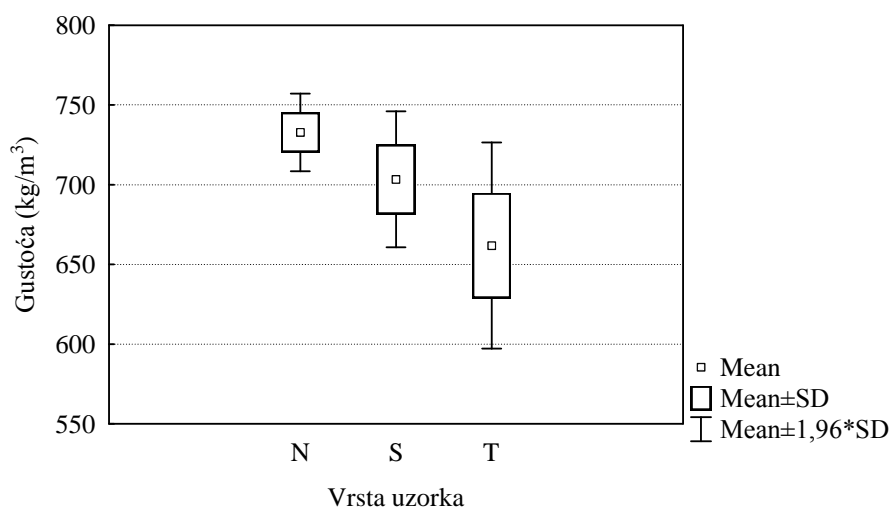
5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Karakterizacija uzoraka drva

Karakterizacija drva ima važnu ulogu prilikom izbora vrste drva za pojedine uvjete uporabe i za odabir sredstava za površinsku obradu drva. Kao bitna svojstva drva u ovom istraživanju određeni su gustoća, pH vrijednost, slobodna površinska energija, kut kvašenja premaza i udio ekstraktivnih tvari, lignina i celuloze.

5.1.1. *Gustoća apsolutno suhog drva*

Gustoća je važno svojstvo drva koje utječe na površinsku obradu drva. Rezultati gustoće bukovine u apsolutno suhom stanju pokazuju da je toplinska modifikacija uzrokovala smanjenje gustoće, koje je bilo veće pri većoj temperaturi modifikacije (slika 31). Smanjenje gustoće glavnim je dijelom uzrokovano gubitkom mase drva zbog izloženosti visokim temperaturama. Rezultati gustoće pokazuju veće rasipanje gustoće što je veća temperatura modifikacije.



Slika 31. Gustoća u apsolutno suhom stanju nemodificirane (N) i toplinski modificirane bukovine na 190 °C (S) i 212 °C (T)

Figure 31 Density in absolutely dry condition of unmodified (N) and termally modified beech wood on 190 °C (S) and 212 °C (T)

5.1.2. pH vrijednost

pH vrijednost drva značajna je s više gledišta: korozije metala u dodiru s drvom, zaštite drva, lijepljenja drva i površinske obrade drva (Ljuljka i sur., 1996). Drvo je u osnovi kiseli materijal, te se pH vrijednost srčevine većine vrsta drva kreće u rasponu od 4,5 – 5,5 (Bulian i Graystone, 2009).

Izmjerene pH vrijednosti nemodificirane i toplinski modificirane bukovine, prikazane u tablici 10, pokazuju da se bukovini nakon toplinske modifikacije povećala kiselost. Promjene pH drva nakon toplinske modifikacije upućuju na promjene u drvu uzrokovane toplinskom modifikacijom. U svojem istraživanju kao uzrok povećanja kiselosti Boonstra i sur. (2007) naveli su nastanak mravlje i octene kiseline u drvu kad je ono podvrgnuto visokim temperaturama. Oni su dobili nešto veću kiselost toplinski modificiranog drva (pH = 3,5 – 4), ali to može biti zbog korištenja različite vrste drva i različitih parametara tijekom toplinske modifikacije.

Tablica 10. pH vrijednost nemodificirane bukovine (N), bukovine toplinski modificirane na 190 °C (S) i na 212 °C (T)

Table 10 pH values of unmodified beech wood (N), thermally modified beech wood at 190 °C (S) and thermally modified beech wood at 212 °C (T)

Vrsta uzorka	pH vrijednost
N	4,9 (0,00)*
S	4,3 (0,01)
T	4,4 (0,01)

* u zagradama su prikazane standardne devijacije

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da ne postoji značajna razlika između niže i više temperature modifikacije, što znači da su se već na 190 °C dogodile najznačajnije promjene pH drva. Povećanje kiselosti toplinski modificiranog drva može imati negativne posljedice na otvrdnjavanje premaza i pri dodiru toplinski modificiranog drva s metalnim predmetima zbog čega treba voditi računa o dodatnoj zaštiti.

5.1.3. Slobodna površinska energija uzoraka drva

Poznavanje površinske energije drva može pomoći pri razumijevanju kvašenja i adhezije premaza na drvu. U svojem istraživanju de Meijer i sur. (2000) utvrdili su da se slobodna površinska energija drva kreće u granicama od 30 do 50 mJ/m². Kako bi premaz

optimalno kvasio površinu drva i imao zadovoljavajuću adheziju slobodna površinska energije drva mora biti veća od površinske napetosti premaza.

Tablica 11. Srednje vrijednosti kontaktnog kuta (Θ_a) na nemodificiranoj bukovini (N) i na toplinski modificiranoj bukovini na 190 °C (S) i 212 °C (T)

Table 11 Average values of contact angle (Θ_a) on unmodified (N) and thermally modified beech wood at 190 °C (S) and 212 °C (T)

Vrsta podloge	Kontaktni kut, Θ_a (°)		
	Voda	Formamid	Dijodometan
N	55,9 (3,41)*	38,3 (6,66)	34,2 (9,97)
S	73,0 (1,15)	31,1 (6,12)	45,7 (4,60)
T	81,1 (2,40)	32,4 (5,96)	35,6 (5,99)

* u zagradama su prikazane standardne devijacije

Vrijednosti kontaktnog kuta na nemodificiranim i toplinski modificiranim uzorcima bukovine prikazane su u tablici 11. Izmjerene veće vrijednosti kontaktnog kuta vode na modificiranim uzorcima i povećanje kontaktnog kuta vode s povećanjem temperature modifikacije poklapaju se s prethodnim istraživanjima Hakkoua i sur. (2005) i Petriča i sur. (2012). Kao jedan od uzroka većeg kontaktnog kuta vode na modificiranom drvu u svojim istraživanjima Pétrissans i sur. (2003), Hakkou i sur. (2005), Gérardin i sur. (2007) navode djelomičnu razgradnju hemiceluloze povezanu s reorganizacijom lignoceluloznih spojeva u drvu, što je glavni uzrok hidrofobnosti toplinski modificiranog drva. Povećanje kontaktnog kuta vode mogu uzrokovati ekstraktivi za koje su Ayrilmis i sur. (2009) utvrdili da tijekom toplinske modifikacije migriraju prema površini drva i time je inaktiviraju. Ekstraktivi na površini drva mogu onečistiti ispitne kapljevine što može utjecati na mjerenje kontaktnog kuta vode Wilhelmyjevom metodom potapanjem pločice (Walinder i Johansson, 2001; Walinder i Strom, 2001).

Izmjereni manji kontaktni kut formamida na toplinski modificiranom drvu u odnosu na nemodificirano drvo bio je neočekivan. Očekivalo se da će odnos kontaktnog kuta formamida na toplinski modificiranom drvu u odnosu na nemodificirano drvo biti sličan kontaktnom kutu vode što su zabilježili Gérardin i sur. (2007) na bukovini (*Fagus sylvatica* L.) i borovini (*Pinus sylvestris* L.) i Pavlič (2009) na borovini (*Pinus sylvestris* L.), jer je formamid polarna kapljevina kao i voda. Jedan od razloga nižeg kontaktnog kuta može biti manja polarnost formamida od vode. Petrič i sur. (2012) navode da na kontaktni kut formamida mogu utjecati povećana poroznost toplinski modificiranog drva i specifične

kemijske reakcije u drvu uzrokovane toplinskom modifikacijom. Bubrenje polisaharidnih stijenki stanica uzrokovano dimetilnim formamidom kako su utvrdili Inari i sur. (2007) može biti razlog nižeg kontaktnog kuta formamida u odnosu na kontaktni kut vode. Oni su također, istražujući kemijsku reaktivnost toplinski modificiranog drva, primijetili da je kemijska modifikacija drva s fenolnim izocijanatom u dimetilnom formamidu imala jači utjecaj na lignin toplinski modificiranog drva nego na lignin nemodificiranog drva.

Kontaktni kut dijodometana više se povećao na toplinski modificiranim uzorcima na 190 °C nego na 212 °C u odnosu na nemodificirano drvo. U literaturi postoje vrlo različiti podaci za kontaktni kut dijodometana na drvu, od vrijednosti više od 70° na smrekovini (*Picea abies* L.) i meranti drvu (*Shorea spp.*) (de Meijer i sur., 2000), pa do vrijednosti neznajno veće od 0° na toplinski viskoelastično stiješnjenom drvu (Petrič i sur., 2009).

Od tri ispitne kapljevine najmanja rasipanja vrijednosti kontaktnog kuta zabilježena su prilikom mjerenja s vodom. Izraženo povećanje kontaktnog kuta vode na toplinski modificiranim uzorcima imat će za posljedicu loše kvašenje vodenih premaza što može utjecati na adheziju i svojstva premazanog toplinski modificiranog drva tijekom uporabe.

Slobodna površinska energija, te disperzna i polarna komponenta nemodificiranog i toplinski modificiranog drva izračunate su prema Owens Wendt Rable and Kaeble (4) pristupu (tablica 12) i prema Lifshitz-van der Waals – Acid Base (5) pristupu (tablica 13). Prilikom mjerenja kontaktnih kutova na površini drva iz kojih se računa slobodna površinska energija drva treba uzeti u obzir da rezultati ovise o velikom broju varijabli kao što su: mjerne metode, priprema površine drva, vrijeme mjerenja, sadržaj vlage, smjer godova, rano i kasno drvo, hrapavost površine, onečišćenost površine i dr. Zbog tako velikog broja utjecajnih varijabli usporedba dobivenih rezultata slobodne površinske energije s rezultatima iz literature može dati samo ograničene informacije. U ovom istraživanju prema OWRK pristupu dobiveno je smanjenje slobodne površinske energije toplinski modificiranog drva u odnosu na nemodificirano uz blago povećanje disperzne i izrazito smanjenje polarne komponente s povećanjem temperature modifikacije. Jednake rezultate slobodne površinske energije zabilježili su i Gérardin i sur. (2007) i Petrič i sur. (2012). Rezultati prema LW-AB pristupu također pokazuju smanjenje slobodne površinske energije toplinski modificiranog drva. Međutim, dobiveno je smanjenje disperzne komponente i jako izraženo smanjenje polarne komponente samo na uzorcima modificiranim na višoj temperaturi (212 °C). Ovi rezultati ukazuju na razlike u pristupima izračuna slobodne površinske energije drva što treba uzeti u obzir prilikom njihove usporedbe.

Tablica 12. Slobodna površinska energija nemodificirane (N) i toplinski modificirane bukovine na 190 °C (S) i 212 °C (T) dobivene OWRK pristupom

Table 12 Surface free energy of unmodified (N) and thermally modified beech wood at 190 °C (S) and 212 °C (T) obtained by OWRK approach

Vrsta podloge	Slobodna površinska energija (mJ/m ²)		
	s_{spolar}	$s_{sdispers}$	s_{stotal}
N	13,9	38,7	52,6
S	6,8	39,9	46,7
T	2,6	46,3	48,9

Tablica 13. Slobodna površinska energija nemodificirane (N) i toplinski modificirane bukovine na 190 °C (S) i 212 °C (T) dobivene LW-AB pristupom

Table 13 Surface free energy of unmodified (N) and thermally modified beech wood at 190 °C (S) and 212 °C (T) obtained by LW-AB approach

Vrsta podloge	Slobodna površinska energija (mJ/m ²)				
	γ_{sv}^{LW}	γ_{sv}^{+}	γ_{sv}^{-}	γ_{sv}^{AB}	γ_{tot}
N	42,4	20,9	0,4	6,1	48,5
S	36,7	2,4	4,7	6,8	43,4
T	41,8	0,1	4,0	1,4	43,2

Dobiveno smanjenje ukupne slobodne površinske energije toplinski modificiranog drva premalo je da bi imalo veći utjecaj na kvašenje i adheziju premaza na drvu. Međutim, izrazito smanjenje polarne komponente pokazuje da će polarne kapljevine slabije kvasiti površinu toplinski modificiranog drva. To znači da će vodeni premazi slabije kvasiti površinu toplinski modificiranog drva što može imati za posljedicu lošiju adheziju.

5.1.4. Kut kvašenja premaza na drvu

Kut kvašenja premaza važno je svojstvo jer se njegovom promjenom mijenja i međudjelovanje površine drva i premaza (Pétrissans i sur., 2003). Poznavanje kuta kvašenja može pomoći u predviđanju promjene svojstava premazanog drva tijekom uporabe.

U tablici 14 prikazane su vrijednosti kuta kvašenja sedam vrsta ispitivanih premaza na nemodificiranim i toplinski modificiranim uzorcima drva. Prema dobivenim rezultatima može se vidjeti da svi premazi bolje kvase površinu nemodificiranih uzoraka bukovine u odnosu na

toplinski modificirane uzorke. Povećanje kuta kvašenja na toplinski modificiranim uzorcima je očekivano jer su svi premazi na bazi vode i prema dobivenim rezultatima kuta kvašenja vode prikazanima u tablici 11 (str. 58), toplinskom modifikacijom povećao se kut kvašenja vode. Povećanje kontaktnog kuta premaza na modificiranim uzorcima može biti i uzrokovano smanjenjem polarne komponente slobodne površinske energije modificiranih uzoraka što se može vidjeti u tablicama 12 i 13.

U tablici 14 može se vidjeti da se povećanjem temperature modifikacije povećava kut kvašenja premaza. Povećanje kuta kvašenja s povećanjem temperature modifikacije može biti uzrokovano povećanjem kristalnosti celuloze (Pétrissans i sur., 2003) i povećanjem udjela ekstraktivnih tvari (slika 32, str. 62). Premazi s nano TiO₂ imaju veći kut kvašenja na nemodificiranoj i toplinski modificiranoj bukovini u odnosu na premaze s nano ZnO, a razlog tome može biti smanjenje viskoznosti premaza dodavanjem nano ZnO. Dodatak pigmenta u premaze s TiO₂ i ZnO nanočesticama uzrokovao je blago smanjenje kuta kvašenja na toplinski modificiranom drvu.

Tablica 14. Kut kvašenja ispitivanih premaza na nemodificiranoj bukovini (N) i na toplinski modificiranoj bukovini na 190 °C (S) i 212 °C (T)

Table 14 Contact angle of investigated coatings on unmodified (N) and thermally modified beech wood at 190 °C (S) and 212 °C (T)

Vrsta podloge	Kut kvašenja premaza, Θ (°)						
	OP	T05	T1	Z2	Z4	T05P	Z2P
N	71,4 (1,6)*	77,3 (3,5)	74,1 (3,9)	66,1 (4,5)	63,0 (5,0)	71,7 (3,3)	74,8 (5,3)
S	82,1 (1,5)	84,8 (5,9)	82,7 (4,4)	80,9 (8,5)	63,9 (6,4)	78,0 (1,9)	76,6 (3,2)
T	84,5 (2,1)	88,6 (3,7)	83,5 (6,2)	81,9 (10,4)	76,5 (1,2)	78,8 (1,2)	77,1 (3,9)

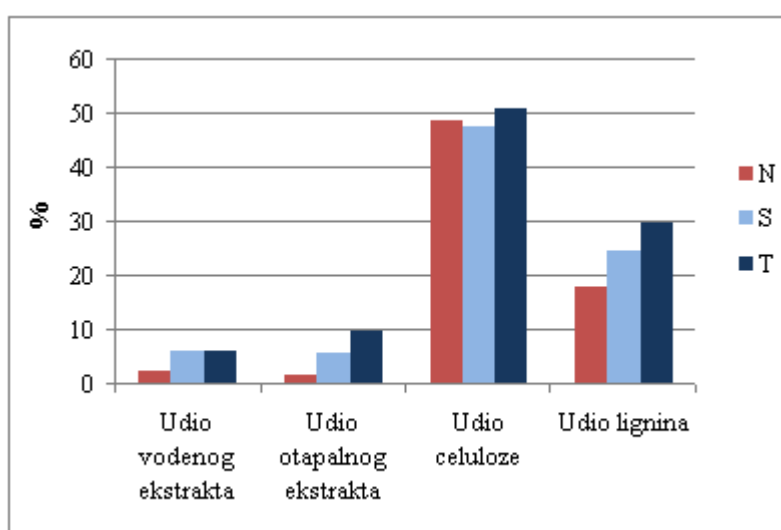
* u zagradama su prikazane standardne devijacije

5.1.5. Udio ekstraktivnih tvari, lignina i celuloze

Drvo se sastoji od tri glavna spoja: celuloze, hemiceluloze i lignina koji se nalaze u svim vrstama drva, te manjeg udjela spojeva male molekulske mase (ekstraktiva i minerala) čiji udio i vrsta ovise o pojedinoj vrsti drva (Fengel i Wegener, 2003). Velik broj fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava drva ovisi o kemijskom sastavu drva (Hill, 2006). U osnovi toplinska modifikacija drva uzrokuje transformaciju kemijske strukture drva preko

autokatalitičkih reakcija spojeva u drvu što može negativno utjecati na međudjelovanje drva i premaza.

Slika 32 prikazuje udjele vodenog i otapalnog ekstrakta, celuloze i lignina prije i nakon toplinske modifikacije. Udio vodenog ekstrakta povećao se nakon toplinske modifikacije 2,8 puta bez obzira na temperaturu modifikacije. Za razliku od vodenog ekstrakta, udio otapalnog ekstrakta i lignina povećavao se s povećanjem temperature modifikacije. Povećanje udjela ekstraktiva i lignina u drvu nakon toplinske modifikacije u svojim ranijim istraživanjima utvrdili su i Repellin i Guyonnet (2005), Boonstra i Tjeerdsma (2006), Ding i sur. (2011) i Todaro i sur (2013).



Slika 32. Postotni udio ekstraktivnih tvari, celuloze i lignina u nemodificiranoj bukovini (N) i toplinski modificiranoj na 190 °C (S) i 212 °C (T)

Figure 32 Percent content of extractives, cellulose and lignin in unmodified (N) and thermally modified beech wood at 190 °C (S) and 212 °C (T)

Prema istraživanju Estevesa i Pereira (2009) većina ekstraktivnih tvari nestaje ili se razgrađuje tijekom toplinske modifikacije, međutim, nastaju novi spojevi koji se izoliraju kao posljedica razgradnje spojeva u staničnoj stjenici drva. Boonstra i Tjeerdsma (2006) povećanje udjela ekstraktiva, također, pripisuju razgradnji spojeva stanične stjenke, što ukazuje da povećanje udjela ekstraktiva znači i veću razgradnju drva tijekom toplinske modifikacije. Prema tome dobiveni rezultati povećanja udjela ekstrakta ukazuju da su uzorci bukovine korišteni u ovom istraživanju jednim dijelom razgrađeni uslijed toplinske modifikacije.

Kamdem i sur. (2002) navode da povećanje udjela lignina ne znači stvaranje lignina tijekom toplinske modifikacije nego smanjenje drugih spojeva u drvu. Povećanje udjela lignina tijekom toplinske modifikacije može se objasniti time što neki spojevi nastali toplinskom razgradnjom ugljikohidrata mogu biti sadržani u izoliranom ligninu kao što navode Yildiz i sur. (2006). Izolirani lignin nakon toplinske modifikacije ne može se smatrati „čistim“ ligninom jer polikondenzacijske reakcije spojeva u staničnim stjenkama drva uzrokuju polimerizaciju spojeva koji se također izoliraju tijekom određivanja udjela lignina što su utvrdili Esteves i Pereira (2009).

Udio celuloze se vrlo malo promijenio nakon toplinske modifikacije, što pokazuje da je celuloza stabilna na visokim temperaturama do 212 °C.

Dobiveni rezultati ekstrakcije pokazuju da toplinska modifikacija uzrokuje promjenu kemijskog sastava drva, što se vidi u povećanju udjela vodenog i otapalnog ekstrakta i lignina. Nadalje temperatura modifikacije utječe na količinu izoliranog otapalnog ekstrakta i lignina. Međutim povećanje udjela lignina treba uzeti s rezervom jer to ne znači da se povećao udio lignina, nego su se ovom metodom izolirali i drugi spojevi nastali prilikom toplinske modifikacije.

5.2. Karakterizacija poliakrilatnih premaza

5.2.1. Sadržaj suhe tvari

Sadržaj suhe tvari bitno je svojstvo premaza zbog postizanja odgovarajuće debljine suhog filma, određivanja pokrivenosti i predviđanja trajnosti filma.

Vrijednosti suhe tvari premaza s dodatkom nanočestica i pigmentata ostale su iste ili su se neznatno povećale u odnosu na osnovni premaz (tablica 15). To je bilo i očekivano jer su nanočestice i pigmenti dodani u vrlo malim količinama u osnovni premaz. Nepromijenjena suha tvar premaza pokazuje da ona neće imati utjecaj na eventualne promjene svojstava premaza.

Tablica 15. Srednje vrijednosti suhe tvari ispitivanih premaza

Table 15 Average solid content in tested coatings

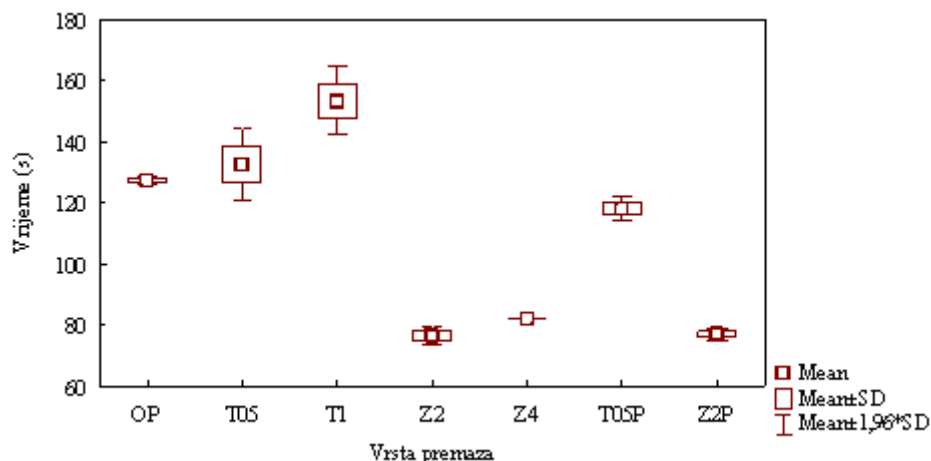
Vrsta premaza	Suha tvar (%)
OP	36,19 (0,01)*
T05	36,23 (0,09)
T1	36,21 (0,13)
Z2	36,45 (0,14)
Z4	36,19 (0,20)
T05P	36,59 (0,20)
Z2P	37,25 (0,54)

* u zagradama su prikazane standardne devijacije

5.2.2. Vrijeme istjecanja

Vrijeme istjecanja ovisi o viskoznosti koja utječe na stabilnost skladištenja premaza, razlijevanje, curenje s površine i na prikladnost premaza za pojedine načine nanošenja.

Slika 33 prikazuje vrijeme istjecanja osnovnog premaza i premaza s dodatkom TiO₂ i ZnO nanočestica i pigmentata. Može se uočiti da se dodatkom 0,5 % nano TiO₂ vrijeme istjecanja povećalo za 4,5 %, dodatkom 1 % nano TiO₂ za 25 %, a dodatkom 0,5 % nano TiO₂ u kombinaciji s pigmentima vrijeme istjecanja smanjilo se za 7,1 %. Smanjenje vremena istjecanja premaza s nano TiO₂ i dodatkom pigmenta nije bilo očekivano jer su pigmenti dodani u vrlo maloj količini. To je teško objasniti i potrebno je dodatno istražiti.



Slika 33. Vrijeme istjecanja ispitivanih premaza

Figure 33 Flow time of tested coatings

Emulzija ZnO nanočestica značajno je smanjila vrijeme istjecanja osnovnog premaza, dodatkom 2 % nano ZnO vrijeme istjecanja smanjilo se za 39,6 %, dodatkom 4 % nano ZnO za 35,4 %, a dodatkom 2 % nano ZnO u kombinaciji s pigmentima za 39,4 %. Razlog značajnog smanjenja viskoznosti premaza dodatkom nano ZnO može biti činjenica da nanočestice ZnO korištene u ovom istraživanju nisu bile površinski stabilizirane zbog čega su mogle reagirati s akrilnom i metakrilnom kiselinom u premazu i promijeniti svojstva akrilne emulzije kao što navode Batdorf i Anderson (2002).

S obzirom na značajne razlike u vremenu istjecanja između premaza koji sadrže TiO₂ i ZnO nanočestice postojat će razlike u međudjelovanju premaza i drva kao i u svojstvima otvrdnutih premaza.

5.2.3. Dinamička viskoznost

Tablica 16 prikazuje vrijednosti dinamičke viskoznosti ispitivanih premaza izmjerene različitim vretenima i pri različitim brzinama vrtnje kako bi se dobilo odgovarajuće opterećenje osi.

Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da se dodatkom nano TiO₂ povećala dinamička viskoznost, a dodatkom nano ZnO smanjila dinamička viskoznost premaza u odnosu na osnovni premaz bez dodataka. Osim toga, vidljivo je da se povećanjem koncentracije nano TiO₂ povećala dinamička viskoznost, a povećanjem koncentracije nano

ZnO smanjila dinamička viskoznost. Promjene dinamičke viskoznosti premaza poklapaju se s promjenama vremena istjecanja.

Tablica 16. Vrijednosti dinamičke viskoznosti ispitivanih premaza

Table 16 Values of dynamic viscosity of tested coatings

Vrsta premaza	Br. vretena	Brzina vrtnje (°/min)	Opterećenje osi (%)	Viskoznost (mPas)
OP	3	50	46,3	926
T05	3	50	52,2	1044
T1	3	50	63,1	1262
	3	20	30,9	1545
Z2	3	50	23,6	472
	3	100	45,5	455
	2	20	31,1	622
	2	50	72,5	580
Z4	2	20	30,2	604
T05P	3	50	43	860
	3	20	20,4	1020
Z2P	2	20	32,7	654
	2	50	75,1	601

5.2.4. Gustoća

U tablici 17 prikazane su vrijednosti gustoće osnovnog premaza i premaza s dodatkom TiO₂ i ZnO nanočestica i pigmenata.

Tablica 17. Srednje vrijednosti gustoće ispitivanih premaza

Table 17 Average density of tested coatings

Vrsta premaza	Gustoća (g/cm ³)
OP	1,031 (0,002)*
T05	1,031 (0,008)
T1	1,035 (0,003)
Z2	1,042 (0,003)
Z4	1,047 (0,010)
T05P	1,041 (0,003)
Z2P	1,044 (0,008)

* u zagradama su prikazane standardne devijacije

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se gustoća svih premaza, osim premaza s 0,5 % nano TiO₂, malo povećala u odnosu na osnovni premaz.

Dobiveni rezultati gustoće pokazuju da se dodavanjem nanočestica u koncentraciji iznad 1 % povećava gustoća premaza, ali povećanje nije statistički značajno i premalo je da bi utjecalo na svojstva poliakrilatnog premaza.

5.2.5. Površinska napetost

Površinska napetost premaza bitno utječe na kvašenje površine drva, adheziju, stvaranje filma, dispergiranoost pigmenta u premazu i na nanošenje premaza. Da bi kvašenje bilo optimalno ona treba biti manja od slobodne površinske energije drva koja je u ovom istraživanju bila u rasponu 43-53 mJ/m² (tablica 12 i 13, str. 60).

Površinska napetost premaza s dodatkom TiO₂ i ZnO nanočestica i pigmentata nije se promijenila u odnosu na osnovni premaz (tablica 18).

Tablica 18. Srednja vrijednost površinske napetosti ispitivanih premaza izmjerene Wilhelmyjevom metodom pločice i Du Nouyjevom metodom prstena

Table 18 Average surface tension of tested coatings obtained by Wilhelmy plate method and Du Nouy ring method

Vrsta premaza	Površinska napetost (mJ/m ²)		
	Prije miješanja	Poslije miješanja	
	Pločica	Prsten	Pločica
OP	32,4 (0,35)*	31,4 (0,08)	31,0 (0,29)
T05	32,4 (0,39)	31,4 (0,25)	31,5 (0,47)
T1	31,9 (0,42)	31,4 (0,16)	32,6 (0,32)
Z2	32,3 (0,28)	31,4 (0,37)	31,0 (0,35)
Z4	32,5 (0,63)	31,3 (0,46)	31,8 (0,82)
T05P	32,5 (0,30)	31,5 (0,06)	33,1 (0,23)
Z2P	32,1 (0,29)	31,5 (0,20)	33,0 (0,20)

* u zagradama su prikazane standardne devijacije

Vrijednosti površinske napetosti premaza izmjerene metodom prstena ujednačenije su i odstupanja između mjerenja za pojedini premaz manja su nego vrijednosti izmjerene

metodom pločice. Nema znatne razlike između površinske napetosti premaza prije i nakon miješanja što može ukazivati da su čestice poliakrilata bile jednoliko raspodijeljene u sustavu.

Vrijednosti površinske napetosti ispitivanih premaza prikazane u tablici 18 su u rasponu 31-33 mJ/m² i vrlo male su razlike između premaza. Iako su ispitivani premazi na bazi vode, površinska napetost im je značajno manja od površinske napetosti vode koja je oko 72 mJ/m². Razlog tome su površinski aktivne tvari koje se dodaju u vodene premaze kako bi im se smanjila površinska napetost i time poboljšalo kvašenje površine drva. Obzirom da su određene vrijednosti površinske napetosti niže od vrijednosti za drvo, svi sustavi su pogodni za primjenu na istraživanim uzorcima drva

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da dodatak TiO₂ i ZnO nanočestica nije utjecao na površinsku napetost vodenog poliakrilatnog premaza, što znači da površinska napetost premaza s ZnO nanočesticama nije bila razlog smanjenja kuta kvašenja tih premaza na drvu (tablica 14, str. 61).

5.2.6. pH vrijednost

pH ima veliki utjecaj na viskoznost, stabilnost pigmentata u emulziji, stabilnost premaza u cjelini i hidrolitičku stabilnost veziva. Većina vodenih premaza ima pH između 7,5 i 9 (Van de Mark, 2003).

U tablici 19 prikazane su pH vrijednosti ispitivanih premaza. Dobiveni rezultati upućuju da se dodatkom TiO₂ nanočestica pH vrijednost premaza neznatno promijenila u odnosu na osnovni premaz, dok se dodatkom nano ZnO pH znatnije povećala. Dodatak pigmentata nije imao utjecaj na pH vrijednost premaza.

Tablica 19. pH vrijednosti ispitivanih premaza

Table 19 pH values of tested coatings

Vrsta premaza	pH vrijednost
OP	8,0 (0,02)*
T05	7,8 (0,01)
T1	8,1 (0,03)
T25P	8,0 (0,01)
Z2	8,6 (0,01)
Z4	8,7 (0,00)
Z2P	8,7 (0,03)

* u zagradama su prikazane standardne devijacije

Povećanje pH vrijednosti dodatkom ZnO nanočestica u osnovni premaz može biti jedan od razloga smanjenja viskoznosti tih premaza (slika 33, str. 65). Prema istraživanju Abdelwaheda i sur. (2006) alkalna sredina pogoduje cijepanju esterskih veza na kraju polimernih lanaca pri čemu nastaju velike količine topivih derivata.

Obzirom da su provedena istraživanja pokazala da se površinska napetost premaza ne smanjuje dodatkom nano ZnO (tablica 18), pH vrijednost i kao posljedica niža viskoznost mogu biti razlog nižih kutova kvašenja premaza na drvu (tablica 14, str. 61).

5.3. Karakterizacija sustava drvo – premaz

5.3.1. Debljina suhog filma premaza

Suha debljina premaza ima važnu ulogu u sprečavanju navlaživanja drva, te se s povećanjem broja slojeva premaza (debljine) smanjuje navlaživanje drva (Jirouš-Rjaković, 1990, prema Feist i Little, 1985).

Rezultati debljine suhog filma u tablici 20 pokazuju da se ispitivani premazi, naneseni u dva sloja, svrstavaju prema normi HRN EN 927-1 (Boje i lakovi – Prekrivni materijali i prekrivni sustavi za drvo izloženo vanjskim utjecajima – 1. dio Klasifikacije i odabir) u premaze srednje debljine (20-60 μm). Prema ovoj normi sustavi premaza za drvo se određuju i razvrstavaju prema namijenjenoj krajnjoj primjeni.

Tablica 20. Srednja vrijednost debljine suhog filma premaza na uzorcima drva

Table 20 Average dry film thickness of coatings on wood samples

Vrsta premaza	Debljina suhog filma, μm		
	N	S	T
OP	40 (2,3)*	39 (2,0)	39 (2,5)
T05	42 (4,4)	40 (3,4)	40 (1,6)
T1	40 (3,5)	42 (3,3)	39 (2,9)
T05P	41 (3,4)	40 (3,4)	40 (1,9)
HT05	39 (2,1)	40 (2,3)	40 (3,3)
Z2	39 (2,6)	40 (3,1)	39 (2,0)
Z4	35 (2,7)	37 (1,3)	39 (2,2)
Z2P	39 (2,0)	40 (1,7)	39 (2,1)
HZ2	38 (1,6)	39 (1,9)	38 (3,1)

* u zagradama su prikazane standardne devijacije

Ukupno gledajući manje debljine suhog filma izmjerene su na uzorcima premazanim premazima s nano ZnO i smanjivale su se s povećanjem koncentracije nano ZnO. Međutim u svojem istraživanju Lowry i sur. (2008) zaključili su da ne postoji veza između koncentracije ZnO nanočestica i debljine suhog filma poliuretan-poliakrilnog premaza zbog čega bi se navedeno smanjenje debljine suhog filma moglo pripisati smanjenju viskoznosti premaza s dodatkom ZnO nanočestica (slika 33, str. 65). Nadalje modifikacija uzoraka drva nije imala utjecaj na debljinu suhog filma pojedinog premaza, što znači da se toplinskom modifikacijom nije promijenila penetracija ispitivanih premaza u drvo.

5.3.2. Adhezivna čvrstoća premaza na uzorcima drva prije izlaganja

Adhezivna čvrstoća jedno je od ključnih svojstava premaza. Prema općem mišljenju ona je posljedica fizikalnih i kemijskih sila koje djeluju na sučelju prevlake i podloge. Adhezivne sile ovise o kemijskoj strukturi polimera (vezivu, pigmentima, aditivima i otapalima), utjecaju apsorpcije vode i permeabilnosti prevlake, hrapavosti i čistoći podloge i kemijskoj strukturi podloge (Jirouš-Rajković i Turkulin, 2002).

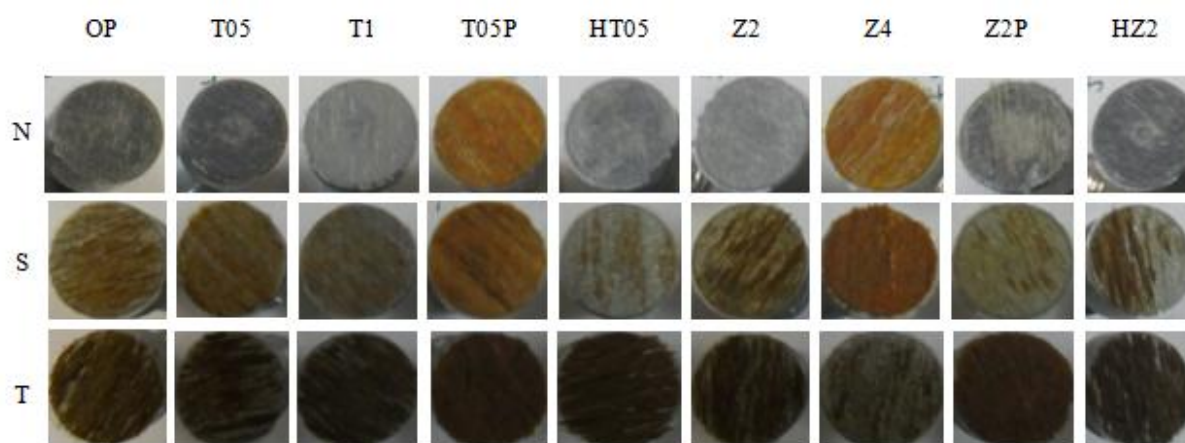
Postoje razne teorije koje objašnjavaju adheziju između dva materijala: mehanička adhezija, elektrostatička adhezija, termodinamička adhezija, difuzna teorija, kemijska adhezija, slabi granični sloj, reološka teorija, kapilarna adhezija i entropijski fenomen (Mader i sur., 2011).

Da bi se postigla dobra adhezivna čvrstoća premaza na drvu, bitna su dva kritična čimbenika: premaz treba na odgovarajući način kvasiti površinu drva i u određenoj mjeri penetrirati u otvorene pore drva, te treba pratiti dimenzijske promjene drva kako bi se smanjilo naprezanje u premazu (de Meijer i Miliz, 2000).

5.3.2.1. Suha adhezivna čvrstoća

Za rezultate adhezivne čvrstoće dobivene metodom otkidanja valjčića vrlo je važno osim sile otkidanja valjčića zabilježiti i izgled loma kako bi se dobila realna vrijednost adhezivne čvrstoće. Na slici 34 prikazani su valjčići nakon otkidanja na kojima se može vidjeti da premazani nemodificirani uzorci pucaju adhezijski između premaza i drva, dok premazani modificirani uzorci pretežno pucaju kohezijski po drvu. Ova pojava je bila izraženija na uzorcima modificiranim na 212 °C nego na uzorcima modificiranim na 190 °C.

Slične rezultate povećanja kohezijskog loma na toplinski modificiranom drvu bora (*Pinus sylvestris* L.) dobio je Pavlič (2009). U svojem istraživanju Turkulin i sur. (2002) zaključili su da mehanička svojstva podloge imaju važnu ulogu na ukupne rezultate adhezije. Stoga se dobiveni rezultati mogu objasniti činjenicom veće krтости toplinski modificiranog drva u odnosu na nemodificirano drvo. Adhezijska čvrstoća premaza na toplinski modificiranom drvu veća je od njegove kohezijske čvrstoće, pa se zbog toga dobivene vrijednosti ne mogu smatrati adhezivnom čvrstoćom premaza.



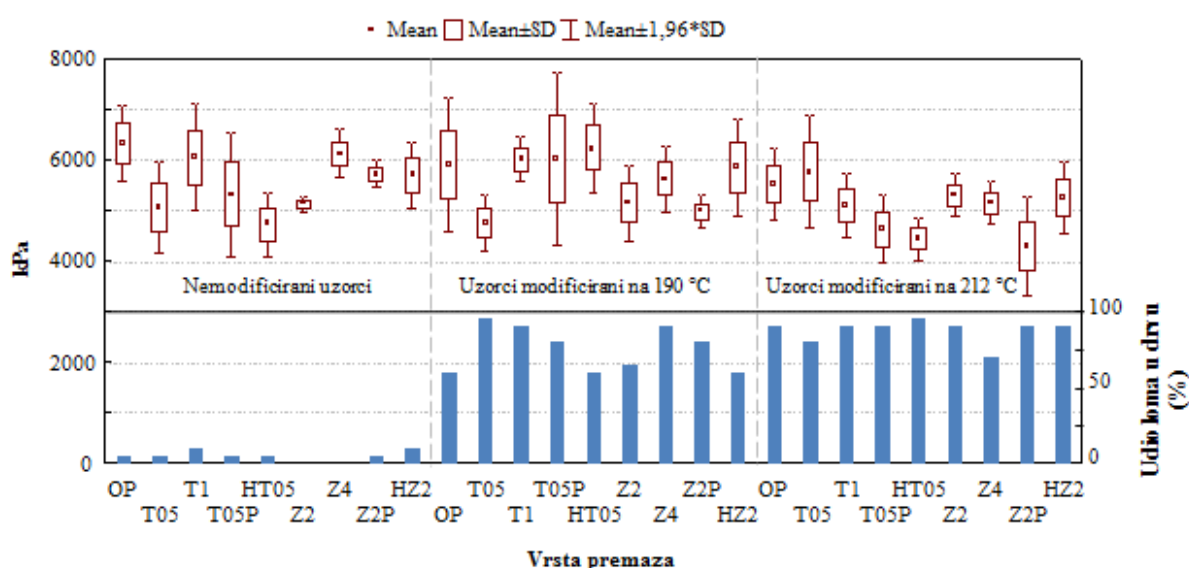
Slika 34. Izgled loma nakon otkidanja valjčića prilikom određivanja suhe adhezijske čvrstoće premaza na nemodificiranim (N) i toplinski modificiranim uzorcima na 190 °C (S) i 212 °C (T)

Figure 34 Appearance of the failure after pull-off dry adhesion test on unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T)

Vrijednosti vlačne čvrstoće (pull-off test) na nemodificiranim i toplinski modificiranim uzorcima prilikom mjerenja suhe adhezije prikazane su na slici 35. Iz slike je na nemodificiranim uzorcima vidljivo smanjenje vlačne čvrstoće premaza s dodatkom nanočestica i povećanje vlačne čvrstoće premaza s povećanjem udjela nanočestica. Također, može se primijetiti da je rasipanje manje na premazima s nano ZnO u odnosu na premaze s nano TiO₂. De Meijer i Miliz (2000) utvrdili su ovisnost penetracije premaza i adhezivne čvrstoće, pa se manje rasipanje vrijednosti vlačnih čvrstoća premaza s nano ZnO može objasniti ravnomjernijom penetracijom premaza s nano ZnO, zbog manje viskoznosti u odnosu na premaze s nano TiO₂ (slika 33, str. 65). Kombinacijom nanočestica i pigmenata povećala se adhezivna čvrstoća, dok se predobradom drva vodenom otopinom HALS spojeva (*Lignostab*) smanjila adhezivna čvrstoća premaza s 0,5 % nano TiO₂ i povećala adhezivna čvrstoća premaza s 2 % nano ZnO. Rasipanja adhezivne čvrstoće unutar premaza mogu biti i

uzrokovana različitom izmjerenom adhezivnom čvrstoćom premaza na ranom i kasnom drvu zbog različite penetracije. Utjecaj različite penetracije na adhezivnu čvrstoću premaza na ranom i kasnom drvu utvrdili su de Meijer i Militz (2000) i Turkulin i sur. (2002).

Prema dobivenim rezultatima ne može se izvesti zaključak o utjecaju toplinske modifikacije na početnu suhu adhezivnu čvrstoću vodenih poliakrilatnih premaza zbog vrlo velikog udjela kohezijskog loma po drvu nakon otkidanja valjčića. Ipak, dobiveni rezultati upućuju da je adhezivna čvrstoća između premaza i toplinski modificiranog drva veća od kohezijske čvrstoće toplinski modificiranog drva.



Slika 35. Početna suhu adhezivna čvrstoća premazanih nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka određena metodom otkidanja valjčića s udjelom loma u drvu

Figure 35 Initial dry adhesion of coated unmodified and thermally modified samples obtained by pull-off test and percentage of fracture in wood

Rezultati početne suhe adhezivne čvrstoće dobiveni metodom zarezivanja mrežice prikazani su u tablici 21. Usporedbom ove metode s metodom otkidanja valjčića očekivalo se uvidjeti razliku u ulozi kohezijske čvrstoće podloge (drva) na mjerenje ukupne adhezivne čvrstoće. Prilikom zarezivanja mrežice očekivao se manji utjecaj krutosti podloge na rezultate adhezivne čvrstoće premaza. Ovom metodom pokušao se isključiti utjecaj krutosti toplinski modificiranog drva na rezultate suhe adhezije. Suha adhezija premaza na nemodificiranim uzorcima ocijenjena je ocjenom 1, a na modificiranim uzorcima ocjenom 2 bez obzira na temperaturu modifikacije i vrstu premaza. Lošija ocjena adhezije premaza na modificiranim

uzorcima može biti rezultat smanjene slobodne površinske energije toplinski modificiranih uzoraka (tablica 12 i 13, str. 60), ali može upućivati da se nije potpuno isključio utjecaj krtosti toplinski modificiranog drva. Smanjenje suhe adhezije vodenih poliakrilatnih premaza, također, su utvrdili Podgorski i sur. (2011), ali nisu naveli uzrok tog smanjenja.

Usporedimo li rezultate suhe adhezije možemo primijetiti da su rezultati dobiveni metodom zarezivanja mrežice jednaki za pojedinu vrstu uzoraka bez obzira na vrstu premaza, dok se rezultati suhe adhezije premaza dobiveni metodom otkidanja valjčića razlikuju na pojedinoj vrsti uzoraka. Iz toga se može zaključiti da je metoda otkidanja valjčića osjetljivija od metode zarezivanja mrežice što su također zaključili Podgorski i sur. (2011).

Tablica 21. Srednja ocjena početne suhe adhezije na nemodificiranim i toplinski modificiranim uzorcima određena metodom zarezivanja mrežice

Table 21 Average grade of initial dry adhesion of coated unmodified and thermally modified samples obtained by cross-cut test

Vrsta premaza	Ocjena*		
	Nemodificirani uzorci	Uzorci modificirani na 190 °C	Uzorci modificirani na 212 °C
OP	1	2	2
T05	1	2	2
T1	1	2	2
T05P	1	2	2
HT05	1	2	2
Z2	1	2	2
Z4	1	2	2
Z2P	1	2	2
HZ2	1	2	2

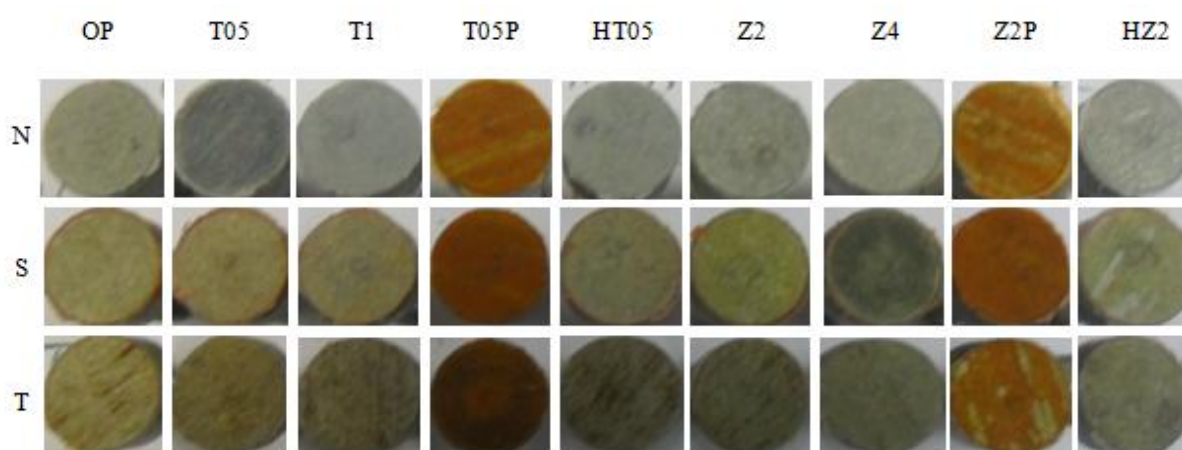
* 0 – nema promjena, 5 – najveća promjena

5.3.2.2. Mokra adhezivna čvrstoća

Vodeni premazi mogu biti osjetljiviji na visoku vlagu u odnosu na tradicionalne otapalne premaze kako su utvrdili de Meijer i Militz (1998).

Na slici 36 prikazana je površina valjčića nakon određivanja mokre adhezivne čvrstoće. Valjčići na nemodificiranim uzorcima pucali su po granici premaza i drva (adhezijski lom), kao i prilikom određivanja suhe adhezivne čvrstoće. Međutim, na modificiranim uzorcima vidi se drastično povećanje udjela adhezijskog loma između premaza

i drva i smanjenje kohezijskog loma po drvu u odnosu na suhu adhezivnu čvrstoću, što je isto bio slučaj u istraživanju Pavliča (2009). Kohezijskog loma po drvu prilikom određivanja mokre adhezivne čvrstoće na modificiranim uzorcima na 190 °C bilo je 5 %, a na modificiranim uzorcima na 212 °C 10 %, dok je udio kohezijskog loma na modificiranim uzorcima tijekom određivanja suhe adhezivne čvrstoće bio i do 95 %. Ove razlike u udjelu kohezijskog loma po drvu pokazuju da na rezultate mokre adhezivne čvrstoće premaza utječe i temperatura modifikacije. Nadalje smanjenje udjela kohezijskog loma po drvu na toplinski modificiranim uzorcima i povećanje adhezijskog loma između premaza i drva prilikom određivanja mokre adhezivne čvrstoće u odnosu na suhu adhezivnu čvrstoću upućuje na izrazito manju mokru adhezivnu čvrstoću poliakrilatnih vodenih premaza.

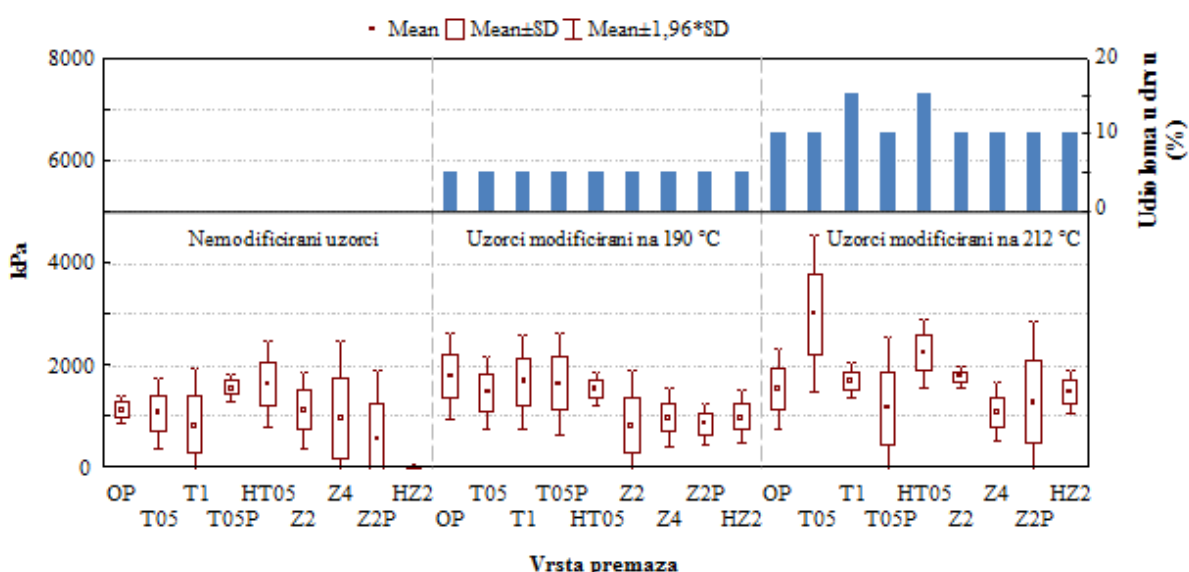


Slika 36. Izgled loma nakon otkidanja valjčića prilikom određivanja mokre adhezivne čvrstoće premaza na nemodificiranim (N) i toplinski modificiranim uzorcima na 190 °C (S) i 212 °C (T)

Figure 36 Appearance of the failure after pull-off wet adhesion test on unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T)

Na slici 37 prikazane su vrijednosti početne mokre adhezivne čvrstoće (pull-off test) na nemodificiranim i toplinski modificiranim uzorcima. Vrijednosti mokre adhezivne čvrstoće manje su i više nego dvostruko u odnosu na suhu adhezivnu čvrstoću na nemodificiranim i modificiranim uzorcima, što ukazuje da su poliakrilatni vodeni premazi vrlo osjetljivi na povišenje vlage u drvu u području neposredno ispod premaza. U nekim slučajevima adhezivna čvrstoća je bila tako mala da su se valjčići otkinuli neposredno prije mjerenja, što je zabilježeno kao 0 kPa. U ranijim istraživanjima također je utvrđeno smanjenje mokre adhezivne čvrstoće na nemodificiranom drvu (de Meijer i Militz, 2000; Turkulin i sur., 2002) i na toplinski modificiranom drvu (Pavlič, 2009). Premda uzroci slabe mokre adhezivne

čvrstoće nisu u potpunosti objašnjeni, neki čimbenici se mogu izdvojiti kako odgovorni za smanjenje mokre adhezivne čvrstoće. Tako Xie i sur. (2006) manju mokru adhezivnu čvrstoću u odnosu na suhu adhezivnu čvrstoću pripisuju molekulama vode koje narušavaju vodikove i Van der Waalsove veze između premaza i drva. De Meijer (2004). navodi da je važan čimbenik u smanjenju mokre adhezivne čvrstoće voda koju upije premaz zbog čega on bubri i dolazi do naprezanja na granici između premaza i drva. Isto tako navodi da teorija slabog graničnog sloja može objasniti smanjenje mokre adhezivne čvrstoće tako što spojevi male molekulske mase u drvu (ekstraktivi) i u premazu (razni dodaci) u vlažnim uvjetima naruše vezu između premaza i drva.



Slika 37. Početna mokra adhezivna čvrstoća premazanih nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka određene metodom otkidanja valjčića s udjelom loma u drvu

Figure 37 Initial wet adhesion of coat en unmodified and thermally modified samples obtained by pull-off test and percentage of fracture in wood

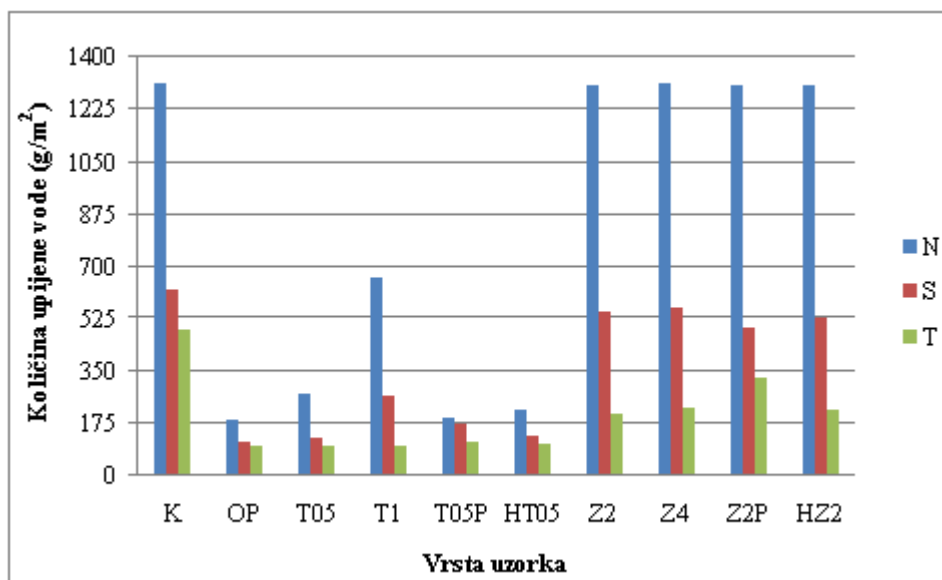
Dobiveni rezultati pokazuju ujednačenu mokru adhezivnu čvrstoću na uzorcima modificiranim na 190 °C za premaze s nano TiO₂ i za premaze s nano ZnO, ali je mokra adhezivna čvrstoća premaza s nano ZnO osjetno manja od mokre adhezivne čvrstoće premaza s nano TiO₂. Mokra adhezivna čvrstoća na nemodificiranim i uzorcima modificiranim na 212 °C pokazuju veća odstupanja između premaza i ne može se sa sigurnošću tvrditi kakav utjecaj na mokru adhezivnu čvrstoću premaza imaju pigmenti ili vrsta nanočestica i njihova

koncentracija. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da vrsta podloge utječe na rezultate mokre adhezivne čvrstoće premaza.

5.3.3. Upojnost tekuće vode i vodene pare

Povećana upojnost tekuće vode i vodene pare može imati negativne posljedice na adheziju premaza, a time i na trajnost proizvoda.

Rezultati upojnosti tekuće vode prikazani na slici 38 pokazuju manju upojnost tekuće vode toplinski modificiranih uzoraka i smanjenje upojnosti tekuće vode s povećanjem temperature modifikacije. Ovi rezultati su u skladu s istraživanjima Živkovića i sur. (2008) i Miklečića i sur. (2010) u kojima je također, utvrđeno da se toplinskom modifikacijom drva smanjuje upojnost tekuće vode. Na premazanim uzorcima uočava se velik utjecaj podloge (drva) na upojnost tekuće vode bez obzira na vrstu premaza, jer su premazani modificirani uzorci imali manju upojnost tekuće vode od premazanih nemodificiranih uzoraka.



Slika 38. Upojnost tekuće vode nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T)
Figure 38 Liquid water absorption of unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T)

U daljnjem dijelu slijede rezultati istraživanja utjecaja dodatka ZnO i TiO₂ nanočestica i pigmenta u poliakrilatne premaze te predobrade drva otopinom HALS spojeva na upojnost

tekuće vode. Na nemodificiranim i toplinski modificiranim uzorcima na 190 °C povećala se upojnost vode s povećanjem koncentracije nano TiO₂ što nije bilo očekivano, te je to potrebno dodatno istražiti. Na toplinski modificiranim uzorcima na 212 °C nije uočeno povećanje upojnosti tekuće vode s povećanjem koncentracije nano TiO₂ u premazu zbog vrlo male upojnosti tekuće vode samog toplinski modificiranog drva na 212 °C ispod premaza. Dodatak nano ZnO u osnovni premaz povećao je upojnost tekuće vode na nemodificiranim i modificiranim uzorcima i ona je bila veća od uzoraka premazanih premazima s nano TiO₂. Također, treba napomenuti da su nemodificirani uzorci premazani premazima s nano ZnO imali jednaku upojnost tekuće vode kao i nepremazani nemodificirani uzorci, a na modificiranim uzorcima na 190 °C postignuto je vrlo malo smanjenje upojnosti tekuće vode premazivanjem premazima s nano ZnO u odnosu na nepremazane uzorke. Slaba zaštita premaza s nano ZnO od upojnosti tekuće vode uzrokovana je pojavom pukotina na premazu uzrokovanih krtošću tih premaza (slika 40, str. 82) najviše izražena na nemodificiranim uzorcima zbog jačeg bubrenja u odnosu na modificirane uzorke što će biti razmatrano kasnije.

Predobrada uzorka otopinom HALS spojeva nije utjecala na upojnost tekuće vode premazanih modificiranih uzoraka, jedino se vidi malo smanjenje upojnosti tekuće vode nemodificiranih uzoraka premazanih premazima s TiO₂.

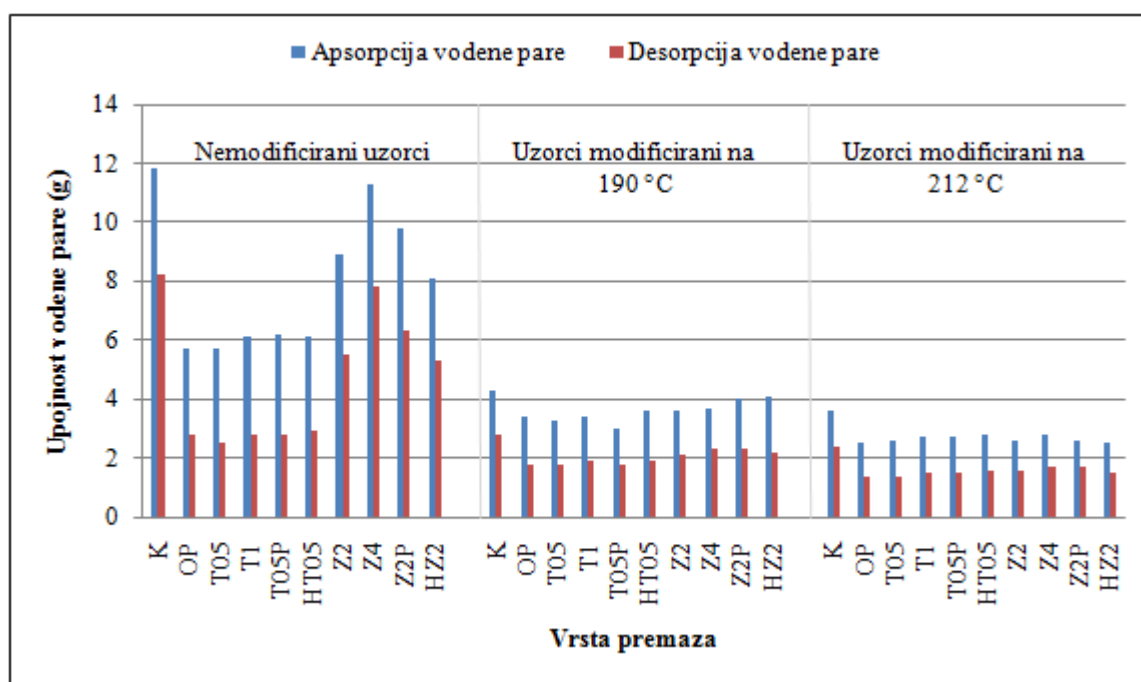
Rezultati upojnosti tekuće vode premaza koji sadrže nanočestice i pigmente pokazuju da se dodatkom pigmenata smanjila upojnost tekuće vode premaza s TiO₂ na nemodificiranim i uzorcima modificiranim na 190 °C. U slučaju premaza s nano ZnO upojnost tekuće vode se smanjila na uzorcima modificiranim na 190 °C, ali se povećala na uzorcima modificiranim na 212 °C. Ovo povećanje upojnosti tekuće vode na uzorcima modificiranim na 212 °C nije bilo očekivano i jedino se može objasniti pojavom pukotina na premazu tijekom predtretmana uzoraka.

Prema HRN EN 927-2, upojnost tekuće vode mora biti manja od 175 g/m² kako bi se premaz mogao koristiti za proizvode u razredu stabilnog područja primjene u kojem su dozvoljene najmanje moguće dimenzijske promjene drvnih proizvoda kao što su prozori i vrata. Prema tome uzorci modificirani na 190 i 212 °C obrađeni osnovnim premazom, premazom s 0,5 % nano TiO₂, premazima s 0,5 % nano TiO₂ u kombinaciji s pigmentima i predobradom HALS spojevima, te uzorci modificirani na 212 °C obrađeni premazom s 1 % nano TiO₂ zadovoljavaju taj uvjet. Za primjenu na proizvodima u polustabilnom području (upojnost između 175 i 250 g/m²) zadovoljavaju nemodificirani uzorci obrađeni osnovnim premazom, premazom s 0,5 % nano TiO₂ u kombinaciji s pigmentima i s predobradom HALS spojevima; uzorci modificirani na 190 °C obrađeni premazom s 1 % nano TiO₂; te

modificirani uzorci na 212 °C obrađeni premazima samo s 2 % nano ZnO i u kombinaciji s HALS spojevima i obrađeni premazima s 4 % nano ZnO. U polustabilnom području primjene dozvoljene su ograničene dimenzijske promjene drvnih proizvoda kao što su drvene kuće i vrtni namještaj.

Dobiveni rezultati pokazuju da je na upojnost tekuće vode premazanih uzoraka veliki utjecaj imala podloga, odnosno da toplinska modifikacija umanjuje upojnost tekuće vode sustava drvo – premaz. Dodatak nano ZnO uzrokovao je izrazito povećanje upojnosti tekuće vode što će negativno utjecati na trajnost sustava drvo – premaz tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima.

Rezultati upojnosti vodene pare nepromazanih i premazanih uzoraka pokazuju da su nepromazani uzorci apsorbirali najviše vodene pare, zatim slijede modificirani uzorci na 190 °C, a najmanju apsorpciju vodene pare imali su uzorci modificirani na 212 °C (slika 39). U prosjeku uzorci modificirani na 190 °C apsorbirali su 50 % manje vodene pare, a uzorci modificirani na 212 °C 60 % manje vodene pare od nepromazanih uzoraka.



Slika 39. Upojnost vodene pare nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C i 212 °C

Figure 39 Water vapour absorption and desorption of unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T)

Opće je prihvaćeno da je smanjena apsorpcija vode toplinski modificiranog drva rezultat toplinske razgradnje amorfnе hemiceluloze na koju se veže najveća količina vode u drvu. Međutim, toplinska modifikacija osim na hemicelulozu utječe i na lignin (slika 32, str. 62). Repelin i Guyonnet (2005) smanjenje apsorpcije vode bukovine (*Fagus sylvatica* L.) i primorskog bora (*Pinus pinaster* Aiton) nakon toplinske modifikacije pripisuju razgradnji hemiceluloze, ali utvrdili su da bitan utjecaj ima i strukturna modifikacija i kemijske promjene lignina.

Rezultati upojnosti vodene pare isto tako pokazuju da se premazivanjem uzoraka bez obzira na vrstu modifikacije umanjila upojnost vodene pare. Na rezultate upojnosti vodene pare sustava drvo – premaz utjecala je vrsta nanočestica i vrsta podloge. Tako možemo vidjeti da se dodatkom nano TiO₂ znatno utjecalo na promjenu upojnosti vodene pare nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka bez obzira na temperaturu modifikacije. Međutim dodatkom nano ZnO u osnovni premaz osjetno se povećala upojnost vodene pare na nemodificiranim uzorcima, na modificiranim uzorcima na 190 °C povećanje je bilo vrlo malo, a na modificiranim uzorcima na 212 °C ne uočava se razlika u upojnosti vodene pare između ispitivanih premaza. Utjecaj koncentracije nanočestica vidljiv je jedino u slučaju premaza s nano ZnO na nemodificiranim uzorcima gdje se s povećanjem koncentracije nanočestica povećala i upojnost vodene pare. Kao i u slučaju upojnosti tekuće vode, povećanje upojnosti vodene pare premaza s nano ZnO na nemodificiranim i toplinski modificiranim uzorcima na 190 °C može se objasniti pojavom pukotina na premazu zbog njihove krtosti (slika 40, str. 82).

Uzorci s predobradom HALS spojevima nisu pokazali veće promjene u upojnosti vodene pare u odnosu na uzorke obrađene samo premazima s TiO₂ i ZnO nanočesticama. Shodno tome može se pretpostaviti da na upojnost vodene pare veći utjecaj ima završni premaz i podloga nego predobrada uzoraka otopinom HALS spojeva.

Premazi koji sadrže pigmente i nanočestice pokazuju male promjene upojnosti vodene pare u odnosu na premaze koji sadrže samo nanočestice, ali te se promjene mogu pripisati međudjelovanju premaza i drva, a ne dodatku pigmenta.

Osim upojnosti vodene pare, važno svojstvo koje može utjecati na trajnost premaza na drvu tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima je otpuštanje primljene vodene pare. Na slici 38 može se vidjeti da su svi ispitivani uzorci nakon 14 dana kondicioniranja zadržali jedan dio upijene vodene pare. To će tijekom duljeg vremena u uporabi povećavati količinu vlage u drvu ispod premaza što će dovesti do ljuštenja premaza i pojave plijesni. Usporedimo li relativnu količinu zadržane vodene pare u odnosu na upijenu može se primijetiti da nema

značajne razlike između nepremazanih nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka (N-K: 31%, S-K: 34 % i T-K: 34 %), ali je apsolutna količina zadržane vodene pare veća na nemodificiranim uzorcima. Premazi s dodatkom nano ZnO otpustili su više vodene pare nego osnovni premaz i premazi s nano TiO₂ zbog nastalih pukotina koje su bile i uzrok veće upojnosti vodene pare. Međutim količina zadržane vodene pare bila je približno jednaka bez obzira na vrstu premaza, što ukazuje da kod premaza visoke paropropusnosti vrijednost zadržane pare uvelike ovisi o podlozi. Zbog toga je primjena toplinski modificiranog drva u kombinaciji s premazima visoke paropropusnosti puno bolje rješenje jer akumulirana vodena para tijekom uporabe proizvoda može dovesti do ljuštenja premaza, pogotovo prilikom korištenja vodenih premaza koji imaju slabu mokru adheziju (slika 37, str. 75).

Dobiveni rezultati upojnosti tekuće vode i vodene pare pokazuju da se dodatkom nanočestica nije umanjila upojnost tekuće vode i vodene pare, a u slučaju ZnO nanočestica dobiveno je i povećanje upojnosti tekuće vode i vodene pare zbog čega nano ZnO smanjuju zaštitnu funkciju premaza. Toplinskom modifikacijom drva smanjuje se upojnost tekuće vode i vodene pare sustava drvo – premaz.

Negativna korelacija između upojnosti tekuće vode i vodene pare sa suhom debljinom ispitivanih premaza pokazuje da se upojnost tekuće vode i vodene pare povećava sa smanjenjem suhe debljine premaza (tablica 22). Međutim, statistički značajna korelacija utvrđena je samo na nemodificiranim uzorcima što pokazuje da je podloga utjecala na rezultate upojnosti tekuće vode i vodene pare.

Tablica 22. Korelacija upojnosti tekuće vode i vodene pare sa suhom debljinom filma ispitivanih premaza na nemodificiranom (N) i toplinski modificiranom drvu na 190 (S) i 212 °C (T)

Table 22 Correlation of liquid water and water vapour absorption and dry film thickness of tested coatings on unmodified (N) and thermally modified wood at 190 (S) and 212 °C (T)

	Debljina filma (µm)		
	N	S	T
Upojnost tekuće vode (g/m ²)	- 0,64* 0,014**	- 0,28 0,330	- 0,52 0,060
Upojnost vodene pare (g)	- 0,77 0,001	- 0,51 0,060	- 0,37 0,200

* koeficijent korelacije

** p-vrijednost (vrijednost ispod 0,05 pokazuje statistički značajnu korelaciju za 95 % faktor sigurnosti, polje označeno crvenom bojom)

5.4. Praćenje razgradnje slobodnih filmova premaza, drva i sustava drvo – premaz tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja u QUV uređaju

5.4.1. Mehanička svojstva slobodnih filmova

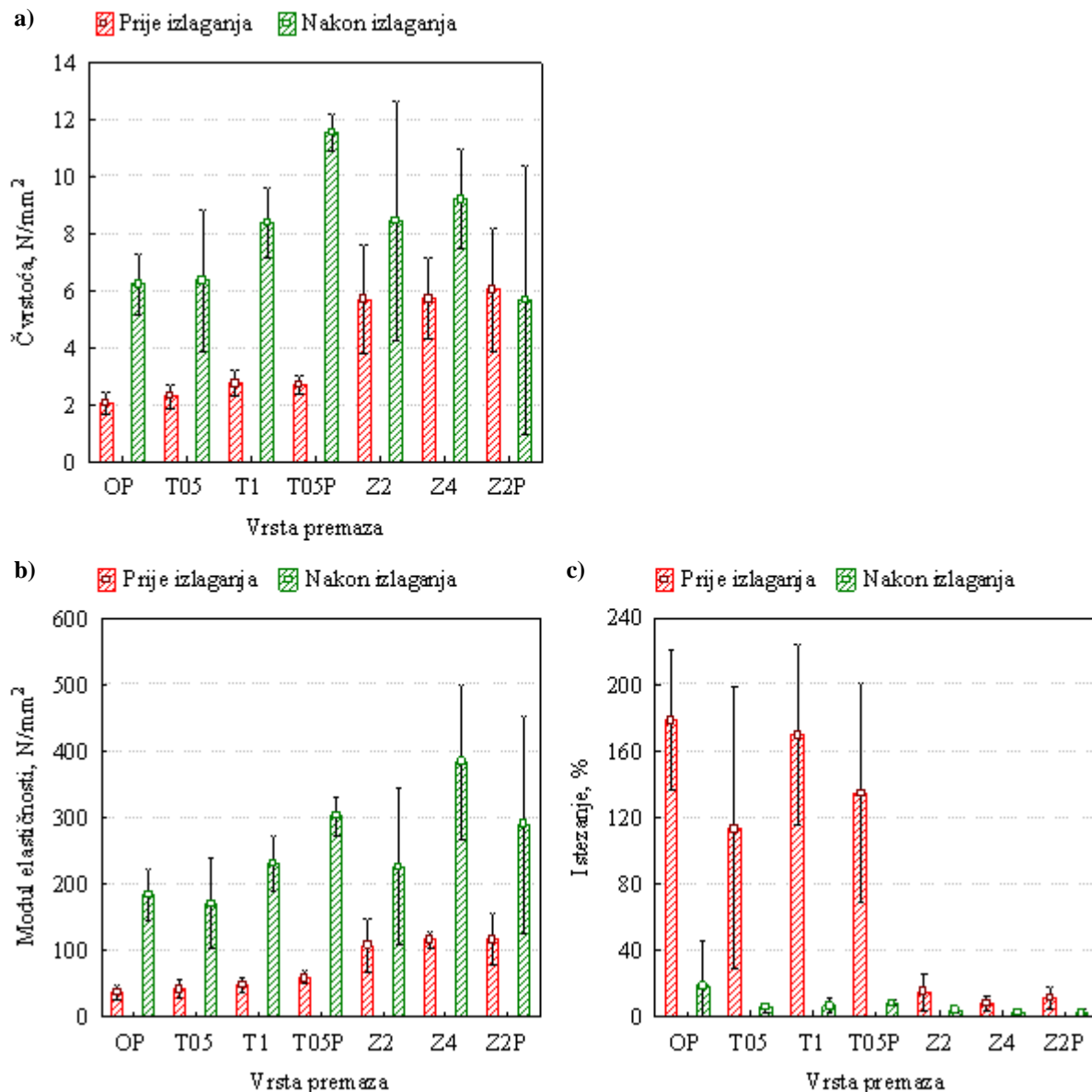
Zbog svoje higroskopne prirode drvo mijenja dimenzije uslijed promjene vlažnosti, pa bi premaz trebao imati dovoljnu elastičnost da bi mogao pratiti te promjene. Vanjski okolišni uvjeti mogu utjecati na smanjenje elastičnosti premaza što može uzrokovati njegovo pucanje i smanjenje njegove zaštitne funkcije.

Na slici 40 prikazani su čvrstoća, istezanje i modul elastičnosti osnovnog premaza i premaza s dodatkom nanočestica i pigmenata prije i nakon ubrzanog izlaganja. Rezultati prije izlaganja filmova premaza pokazuju da se dodatkom TiO_2 i ZnO nanočestica povećava čvrstoća i modul elastičnosti, a smanjuje istezanje. Veće promjene mehaničkih svojstava osnovnog premaza uzrokovale su nanočestice ZnO , što ukazuje na međudjelovanje ZnO nanočestica i poliakrilatnog vodenog premaza. Ovi rezultati su u skladu s istraživanjem Li i sur. (2009) koji su utvrdili povećanje čvrstoće i modula elastičnosti uz smanjenje istezanja dodatkom ZnO nanočestica u poliuretanski premaz. Oni navode da dodatak ZnO nanočestica ograničava pokretljivost dijelova lanca poliuretanske matrice zbog čega se povećava modul elastičnosti i čvrstoća premaza. Također navode da film poliuretanskog premaza puca kad se na njega djeluje vanjskom silom zbog jakih sila generiranih između nano ZnO i lanaca poliuretana. Modul elastičnosti premaza, a time i prekidna čvrstoća mogu se povećavati dodatkom krutih čestica stoga što je modul elastičnosti krutih čestica znatno viši od osnovnog premaza (Lučić Blagojević, 2013). Na promjenu čvrstoće (slika 40a) i modula elastičnosti (slika 40b) povećanje koncentracije nanočestica nije imalo veliki utjecaj. Međutim, na rezultatima istezanja (slika 40c) vide se velike razlike s obzirom na koncentraciju nanočestica, no one mogu biti posljedica velikog odstupanja vrijednosti zbog jako male debljine filmova ($40 \mu\text{m}$).

Dobiveni rezultati pokazuju povećanje modula elastičnosti i veliko smanjenje istezanja premaza (12 – 22 puta) dodatkom nano ZnO zbog čega ovi premazi mogu teško pratiti dimenzijske promjene drva. Premazi s nano TiO_2 pokazuju velika odstupanja rezultata istezanja istog premaza.

Nakon ubrzanog izlaganja povećale su se vrijednosti čvrstoće premaza na svim premazima, osim na premazu koji sadrži pigmente i nano ZnO (Z2P) (slika 40a). Izraženije povećanje čvrstoće vidljivo je na premazima s nano TiO_2 . Modul elastičnosti se nakon

ubrzanog izlaganja povećao na svim premazima (slika 40b), dok se postotak istezanja smanjio (slika 40c). Može se primijetiti drastično smanjenje postotka istezanja na osnovnom premazu (9,5 puta) i premazima s nano TiO₂ (17 – 27 puta).



Slika 40. Mehanička svojstva ispitivanih premaza prije i nakon ubrzanog izlaganja u QUV uređaju

Figure 40 Mechanical properties of tested coatings before and after accelerated exposure in QUV device

Povećanje modula elastičnosti filmova poliakrilatnog premaza nakon ubrzanog izlaganja sunčevom zračenju također su utvrdili Forsthuber i sur. (2013) koji to povećanje pripisuju umrežavanju polimera zbog fotodegradacije. Dobiveno povećanje čvrstoće i smanjenje istezanja poliakrilatnog filma nakon ubrzanog izlaganja Schuler i sur. (2000)

pripisuju povećanju udjela krute faza polimera zbog smanjenja elastične faze polimera uslijed fotodegradacije.

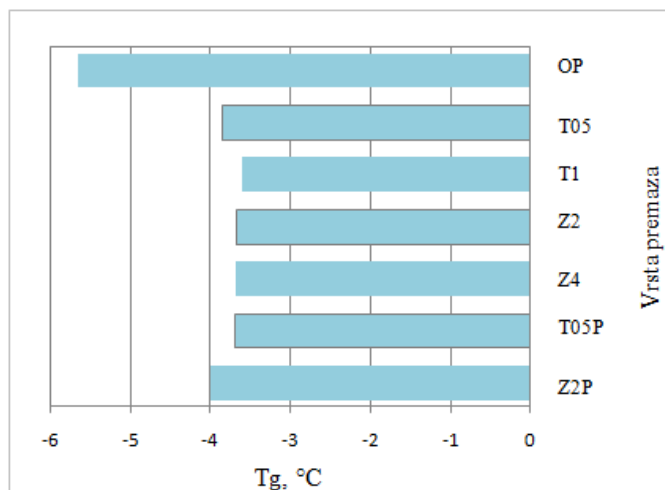
Rezultati promjene mehaničkih svojstava nakon ubrzanog izlaganja pokazuju da TiO_2 i ZnO nanočestice nisu umanjile promjene mehaničkih svojstava osnovnog premaza.

5.4.2. Toplinska svojstva slobodnih filmova

Važno toplinsko svojstvo premaza bitno za njegovu trajnost tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima je staklište - T_g (Podgorski, 2004). Staklište je temperatura pri kojoj premaz prelazi iz staklastog u viskoelastično stanje i ona bi trebala biti manja od temperature premaza u uporabi. Kada je premaz u staklastom stanju on je tvrd i krt, a prijelazom u viskoelastično stanje postaje elastičan. Elastičnost premaza važna je prilikom praćenja dimenzijskih promjena drva tijekom uporabe. Staklište je koristan pokazatelj mehaničkih svojstava i pokretljivosti polimera, te je njegovo poznavanje važno za pripremu premaza (Bulian i Graystone, 2009). Premazi za drvo trebali bi imati T_g od 0°C do $+10^\circ\text{C}$ i to područje trebalo bi se zadržati ne samo kratko vrijeme nakon nanošenja premaza, već za vrijeme čitavog životnog vijeka premaza (Jirouš- Rajković, 1990, prema Schmid, 1987).

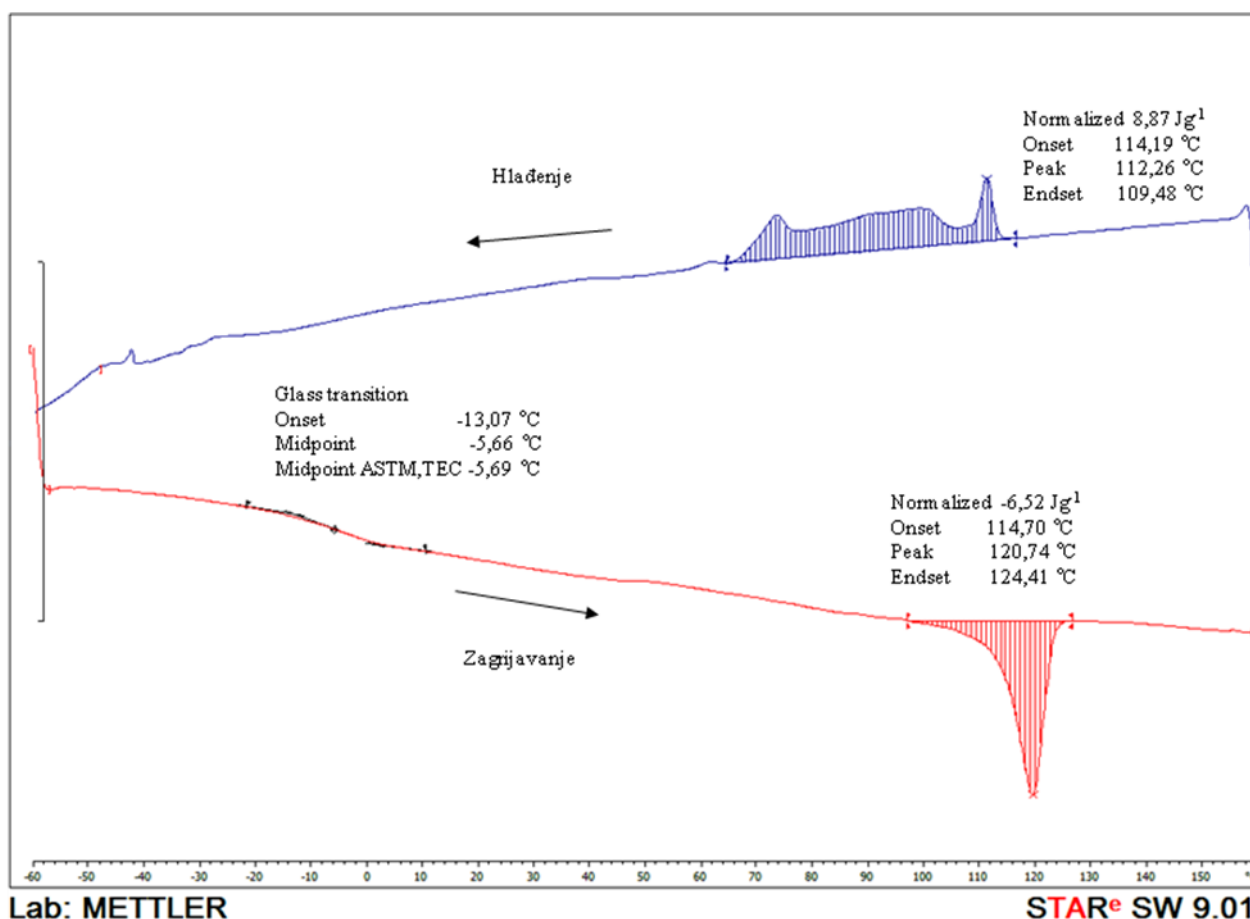
Staklišta (T_g) osnovnog premaza i premaza s dodatkom nanočestica i pigmenta prije izlaganja prikazana su na slici 41. Svi istraživani premazi imaju staklište ispod temperature uporabe te su u viskoelastičnom području što im osigurava elastičnost u normalnim uvjetima. Rezultati pokazuju da se dodatkom TiO_2 i ZnO nanočestica u osnovni premaz povećalo staklište za oko 2°C što ne bi trebalo utjecati na svojstva tih premaza u uporabi. Povećanje vrijednosti T_g može biti povezano sa smanjenjem vertikalnog kretanja molekula poliakrilata uslijed međudjelovanja s nanočesticama (Ma, 2007).

Na slici 42 prikazan je ciklus zagrijavanja i hlađenja osnovnog premaza u DSC uređaju prije izlaganja. Mogu se vidjeti faze taljenja i kristalizacije čije su promjene tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja u QUV uređaju detaljnije opisane u daljnjem tekstu.



Slika 41. Početne vrijednosti staklišta (Tg) premaza

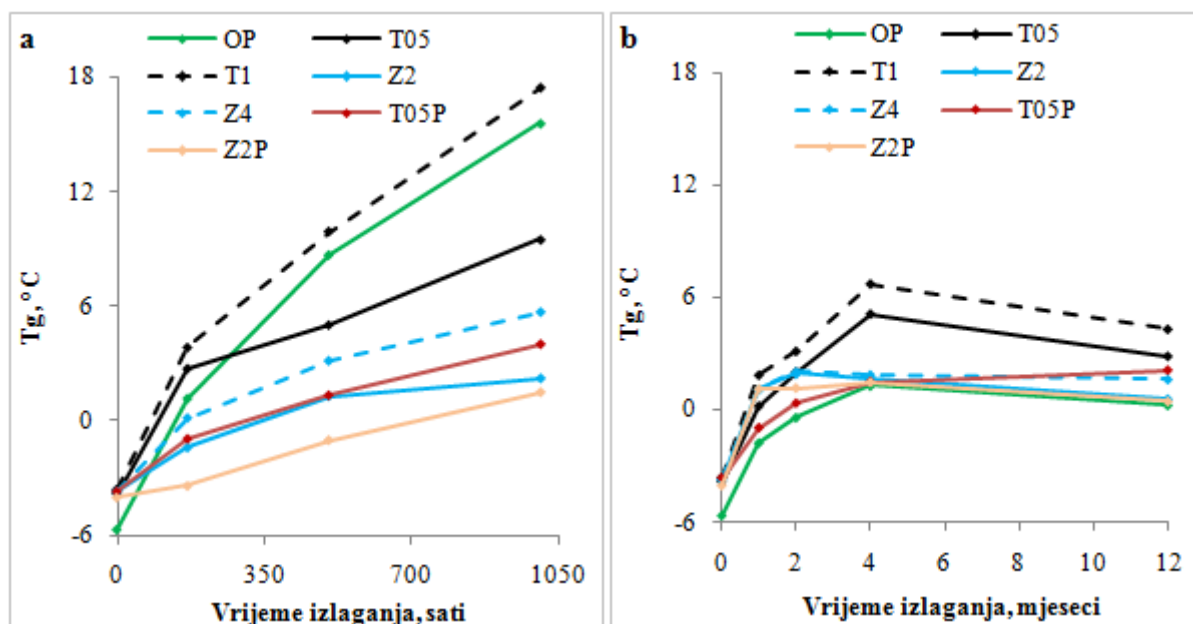
Figure 41 The initial values of glass transition temperature (Tg) of tested coatings



Slika 42. Ciklus zagrijavanja i hlađenja osnovnog premaza prije izlaganja

Figure 42 Heating and cooling cycle of base coat before exposure

Na slici 43 prikazane su vrijednosti staklišta slobodnih filmova premaza tijekom prirodnog i ubranog izlaganja. Zanimljivo je primijetiti da se T_g povećavala tijekom ubranog izlaganja, a da se tijekom prirodnog izlaganja na svim uzorcima premaza nakon četiri mjeseca (na Z4 i prije) počinje smanjivati što je bilo neočekivano. Može se pretpostaviti da postoje različiti mehanizmi djelovanja na premaz tijekom prirodnog i ubranog izlaganja u QUV uređaju koji različito djeluju na umrežavanje premaza. Tijekom ubranog izlaganja uzorci su kontinuirano izloženi visokoj temperaturi i jednakom intenzitetu UV zračenja. U prirodnom izlaganju uzorci su izloženi ne samo slabijem intenzitetu UV zračenja, nego cijelom spektru sunčevog zračenja, te je moguće plastično relaksiranje (tijekom noći i za vrijeme padalina).



Slika 43. Promjena staklišta (T_g) premaza tijekom ubranog (a) i prirodnog (b) izlaganja

Figure 43 Changing of glass transition temperature (T_g) of coatings during accelerated (a) and natural (b) exposure

Nakon prvog mjeseca prirodnog izlaganja i 168 sati ubranog izlaganja staklišta se naglo povećalo, jedino se na premazu koji sadrži pigmente i nano ZnO (Z2P) u početku ubranog izlaganja ne primjećuje to naglo povećanje. Naglo povećanje staklišta u prvoj fazi izlaganja utvrdili su u svojim istraživanjima Podgorski i sur. (1996), Bulian i sur. (2005) i Aloui i sur. (2006). Bulian i sur. (2005) kao mogući razlog naglog povećanja staklišta navode gubitak koalescenata i vode koji djeluju kao plastifikatori u neizlaganom premazu. Tijekom ubranog izlaganja jedino je staklišta premaza s 1 % nano TiO_2 (T1) veće od staklišta

osnovnog premaza (OP) (slika 43a). Nadalje, premazi s 0,5 % nano TiO₂ sa i bez pigmenta (T05 i T05P) i premazi s nano ZnO (Z2 i Z4) imali su manji porast staklišta nakon 168 sati ubrzanog izlaganja.

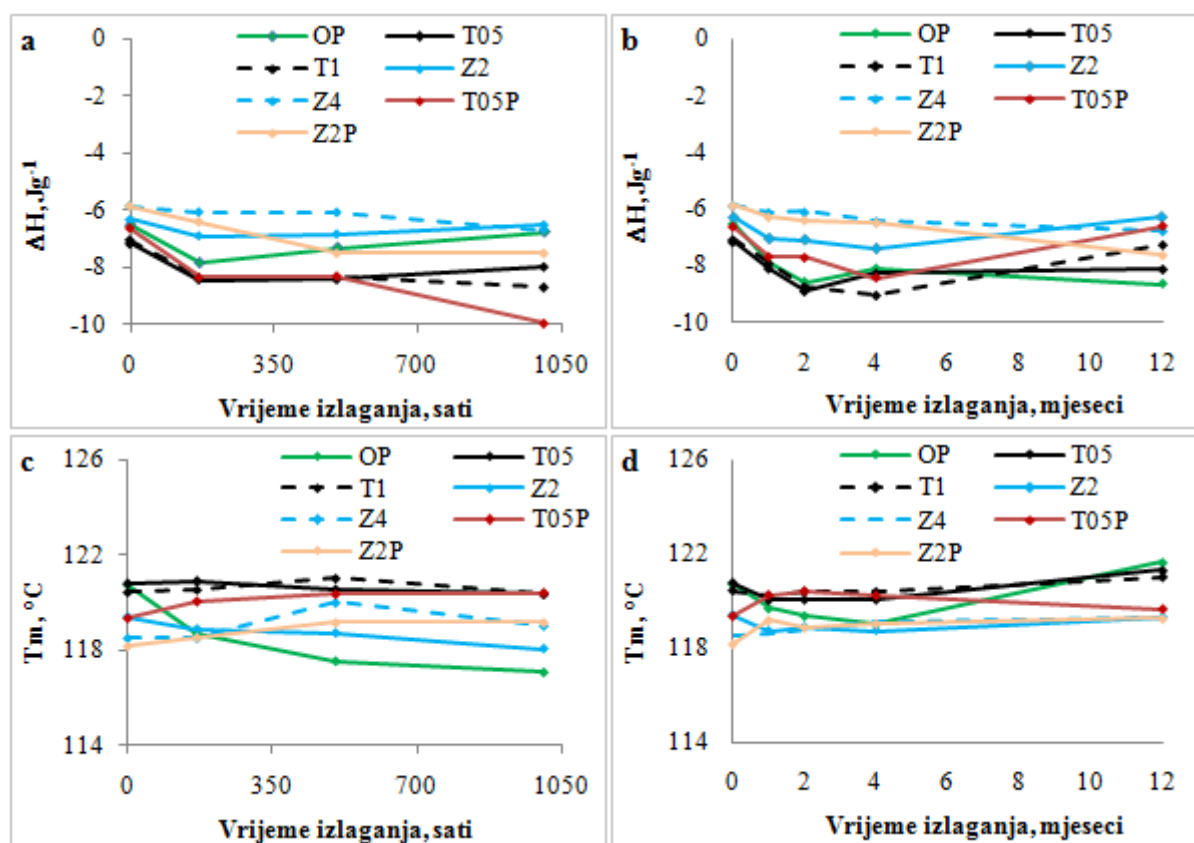
Tijekom prirodnog izlaganja svi su premazi s dodacima imali veće staklište od osnovnog premaza (slika 43b). Nanočestice TiO₂ više su povećale staklište od nanočestica ZnO tijekom ubrzanog i prirodnog izlaganja što je izraženije s povećanjem koncentracije. Uzrok može biti fotokatalitički efekt nanočestica TiO₂. Premazi s pigmentima najmanje su promijenili staklište, posebno u kombinaciji s nano ZnO. Svi premazi s dodatkom nano ZnO manje su promijenili staklište od premaza s nano TiO₂, pa bi prema istraživanju Podgorski i sur. (1996) premazi s nano ZnO trebali biti stabilniji i elastičniji te bolje pratiti dimenzijske promjene drva. Međutim u ovom se istraživanju pokazalo da su premazi s nano ZnO jednako ili čak jače pucali od premaza s nano TiO₂ (tablica 23, str. 94) iako su imali manje staklište. Zbog toga pojavu pukotina na premazima treba promatrati i preko njihovih mehaničkih svojstava koja su obrađena u prethodnom poglavlju.

Dobiveno povećanje T_g tijekom izlaganja Aloui i sur (2006) i Cristea i sur (2010) pripisuju povećanju stupnja umreženosti komponenti premaza koje smanjuje pokretljivost cijelog sustava, a Sung i sur. (2004) gubitku komponenti premaza male molekulske mase. Umrežavanje premaza može uzrokovati utezanje uslijed čega se smanjuje elastičnost kao što navode Bauer i sur. (1992). Zbog smanjene promjene staklišta premaza s pigmentima može se pretpostaviti da su pigmenti umanjili utjecaj sunčevog zračenja na umrežavanje komponenti premaza. Neke promjene staklišta teže je objasniti zbog kompleksnosti sastava komercijalnog osnovnog premaza.

Tijekom zagrijavanja i hlađenja uzoraka u DSC uređaju zabilježeno je taljenje i kristalizacija premaza. Pošto su poliakrilati amorfne tvari, može se pretpostaviti da su za pojavu faza taljenja i kristalizacije odgovorni dodaci u premazu, pogotovo voskovi zbog čega su promjene u taljenju i kristalizaciji vrlo male. Slika 44 prikazuje promjenu entalpije taljenja (ΔH) i temperaturu taljenja (T_m) premaza tijekom ubrzanog i prirodnog izlaganja. Vidljivo je da ne postoje velike razlike u promjeni entalpije taljenja premaza između ubrzanog i prirodnog izlaganja (slika 44a, b). U prvih 168 sati ubrzanog i prvih mjesec dana prirodnog izlaganja na osnovnom premazu i premazima s nano TiO₂ dolazi do naglog smanjenja promjene entalpije taljenja, a zatim se promjena usporava. Dodatkom nano ZnO u osnovni premaz umanjila se promjena entalpije taljenja i to najviše na premazu s 2 % nano ZnO što pokazuje da se dodatkom nano ZnO umanjilo smanjenje kristalne faze u dodacima osnovnog premaza.

Dodatkom nanočestica u osnovni premaz smanjuje se promjena temperature taljenja (T_m) tijekom izlaganja što pokazuje da dodatak nanočestica ima pozitivan učinak na procese koji smanjuju središnost kristalne strukture voskova i drugih dodataka u osnovnom premazu. Tijekom ubrzanog izlaganja uočljive su veće razlike u temperaturi taljenja između osnovnog premaza i premaza s nanočesticama (slika 44c), dok su tijekom prirodnog izlaganja te razlike manje (slika 44d). Temperatura taljenja premaza s nano TiO_2 bila je veća od temperature taljenja premaza s nano ZnO .

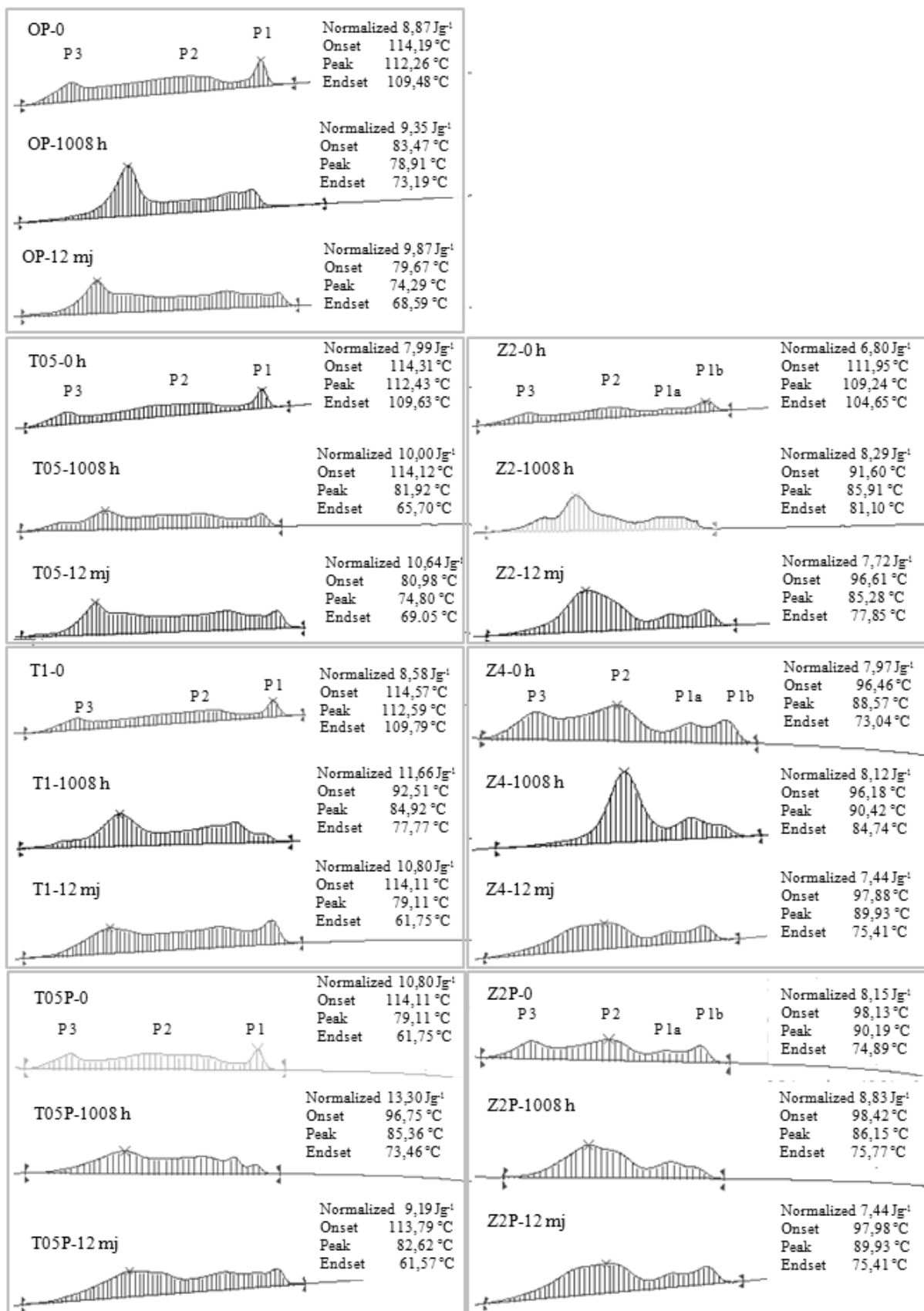
Razlike u promjeni entalpije taljenja i temperature taljenja osnovnog premaza i premaza s TiO_2 i ZnO nanočesticama tijekom ubrzanog i prirodnog izlaganja vrlo su male zbog malog udjela voskova i ostalih dodataka u osnovnom premazu, te zbog toga ne bi trebale utjecati na svojstva ispitivanih premaza tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima.



Slika 44. Promjena entalpije (ΔH) taljenja premaza tijekom ubrzanog (a) i prirodnog izlaganja (b) i temperature taljenja (T_m) premaza tijekom ubrzanog (c) i prirodnog izlaganja (d)

Figure 44 Change of melting entalpy (ΔH) of coatings during accelerated (a) and natural (b) exposure and melting temperature (T_m) of coatings during accelerated (c) and natural (d) exposure

Na slici 45 prikazana je kristalizacija tijekom hlađenja uzoraka premaza prije, te nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja. Vidljivo je da se na svim premazima promjena entalpije kristalizacije povećala nakon ubrzanog izlaganja što upućuje da se povećava udio kristalne faze u dodacima osnovnog premaza. Nakon prirodnog izlaganja entalpija kristalizacije se povećala na osnovnom premazu (OP), premazima s 0,5 % nano TiO_2 (T05) i 2 % nano ZnO (Z2), a na ostalim premazima se smanjila. Primjećuje se da su promjene entalpije kristalizacije bile veće nakon ubrzanog izlaganja zbog jačeg intenziteta UV zračenja i veće temperature tijekom izlaganja. Kristalizacija se odvijala u relativno širokom rasponu zbog više vrsta voskova dodanih u premaz. Pri kristalizaciji osnovnog premaza i premaza s nano TiO_2 ističu se tri vrha, dok se dodatkom nano ZnO u osnovni premaz pojavljuju četiri vrha (vrh P1 podijelio se na dva vrha P1a i P1b) što ukazuje da je nano ZnO uzrokovao određene promjene u premazu. Nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja jasno su vidljive promjene u kristalizaciji premaza. Na osnovnom premazu i premazima s nano TiO_2 uočava se smanjenje vrha P1 (pri višim temperaturama), te povećanje i pomicanje vrha P3 (pri nižim temperaturama) prema višim temperaturama. Na premazima s nano ZnO vidljivo je smanjenje ili potpuno nestajanje vrha P3, smanjenje vrha P1b i povećanje vrha P2. Promjene u kristalizaciji premaza pokazuju da je izlaganje vanjskim okolišnim uvjetima uzrokovalo promjene na voskovima i ostalim dodacima osnovnog premaza.



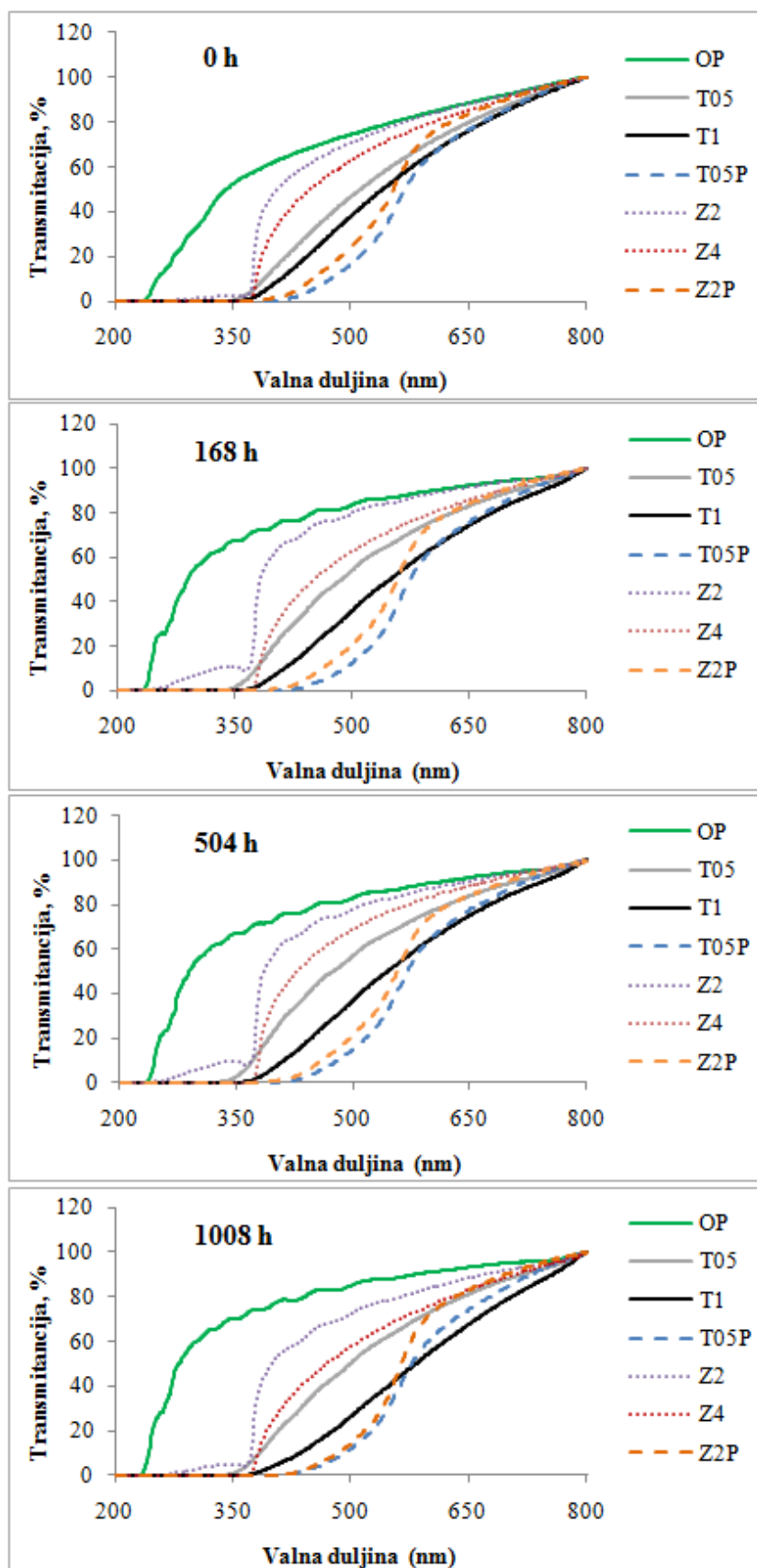
Slika 45. Prikaz kristalizacije premaza prije izlaganja, nakon ubrzanog (1008 h) i prirodnog izlaganja (12 mj)
Figure 45 Crystalization of coatings before exposure, after accelerated (1008h) and natural exposure (12 mj)

5.4.3. *Transmitancija slobodnih filmova*

O transmitanciji ovisi prozirnost premaza koja je njegovo važno svojstvo ako se želi naglasiti atraktivna tekstura drva, koja mu daje prednost pred ostalim materijalima. Tijekom izlaganja okolišnim uvjetima može doći do povećanja transmitancije što može upućivati na smanjenje zaštitne funkcije premaza. UV/VIS spektroskopija može dati informacije o vrijednosti najveće transmitancije/apsorpcije svjetlosti premaza, učinkovitosti dodataka u premazu u filtriranju svjetlosti i njihove optimalne koncentracije, te o razgradnji premaza (Mills, 1995).

Tijekom prirodnog izlaganja slobodni filmovi su popucali kad je pala jača kiša, pa njihova površina nije bila dovoljno velika za mjerenje transmitancije, stoga je samo mjerena promjena transmitancije slobodnih filmova tijekom ubrzanog izlaganja. Promjene transmitancije slobodnih filmova premaza prije i nakon 168, 504 i 1008 sati ubrzanog izlaganja u QUV uređaju prikazane su na slici 46. Mjerenje transmitancije za svaki premaz vršeno je nakon svakih 168 sati (nakon svakog ciklusa), ali u rezultatima su prikazane vrijednosti na početku, polovici i na kraju izlaganja jer nije bilo vidljivih promjena u transmitanciji nakon svakog ciklusa. Na grafu koji pokazuje transmitanciju premaza prije izlaganja (0 h) može se vidjeti da osnovni premaz pokazuje transmitanciju u vidljivom i UV području sve do 240 nm, što je bilo i očekivano jer ti premazi nisu sadržavali nikakve UV apsorbere i pigmente. Premazi s nano ZnO pokazuju nešto veću transmitanciju u vidljivom području, ali se transmitancija valnih duljina ispod 370 nm smanjuje ispod 10 %. Ovi rezultati u skladu su s rezultatima istraživanja Lowrya i sur. (2008) koji navode da je karakteristika premaza s nano ZnO pad transmitancije oko 370 nm, što odgovara apsorpciji UV zračenja ZnO nanočestica i to ukazuje na sposobnost zaštite ovih premaza od UV zračenja. Cayton i sur. (2010) utvrdili su da premazi s nano ZnO imaju izraženu apsorpciju na 375 nm i relativno slabo raspršuju zračenje pri valnim duljinama većim od 400 nm što je, također, rezultat ovog istraživanja.

Većim udjelom nano ZnO smanjila se transmitancija premaza, posebno na granici vidljivog i UV zračenja što može imati pozitivan učinak na zaštitu premaza od štetnog sunčevog zračenja. Ovo smanjenje transmitancije vidljivo je vizualnim pregledom toplinski modificiranih uzoraka u blagom bijelom obojenju (slika 47, str. 99).



Slika 46. Transmitancija premaza prije i nakon 168, 504 i 1008 sati ubrzanog izlaganja

Figure 46 Transmittance of coatings before and after 168, 504 and 1008 hours of accelerated exposure

Premazi s nano TiO_2 pokazuju osim isključenja transmitancije u UV području i smanjenu transmitanciju u vidljivom dijelu spektra koja uzrokuje zamućenje premaza, a time i smanjenju prozirnost što su također utvrdili Aloui i sur. (2007). Za metalne okside, kao što su TiO_2 i ZnO , Blanchard i Blanchet (2011) navode da oni imaju izraženu tendenciju apsorpiranja UV zračenja posebno pri nižim valnim duljinama.

Dodavanjem crvenog i žutog pigmenta u kombinaciji s nanočesticama smanjila se transmitancija UV svjetlosti, ali i vidljive svjetlosti kraćih valnih duljina (380 – 550 nm) za koju su Schaller i Rogez (2007) utvrdili da ima značajan utjecaj na promjenu boje tamnijih vrsta drva. Tako je i toplinski modificirano drvo zbog svoje tamne boje osjetljivo na vidljivu svjetlost kraćih valnih duljina. Zbog smanjenja transmitancije u vidljivom području ovi premazi su u određenoj mjeri promijenili boju drva (slika 49, str. 104).

Dobiveni rezultati pokazuju da se dodatkom nano ZnO u premaz smanjila transmitancija valnih duljina ispod 370 nm, a dodatkom nano TiO_2 smanjila se transmitancija u UV i vidljivom području spektra. Povećanjem koncentracije nanočestica smanjila se transmitancija premaza, a time povećao zaštitni učinak premaza od sunčevog zračenja.

Nakon 168 sati ubrzanog izlaganja može se primijetiti povećanje transmitancije osnovnog premaza (OP) i premaza s 2 % nano ZnO (Z2) i 0,5 % nano TiO_2 (T05), dok na ostalim premazima nisu vidljive promjene. Premazi s 2 % ZnO imali su izraženo povećanje transmitancije na granici vidljivog i UV područja, ali se može vidjeti i povećanje transmitancije u UV području od 275 nm do 370 nm koje nije bilo vidljivo prije izlaganja. To povećanje transmitancije u UV području umanjilo je zaštitnu ulogu ovih premaza. Na premazu s 0,5 % nano TiO_2 izmjereno je povećanje transmitancije u vidljivom području i na granici vidljivog i UV područja, ali u manjoj mjeri nego na osnovnom premazu i premazu s 2 % nano ZnO .

Nakon 504 sata izlaganja primjećuje se smanjenje transmitancije u vidljivom području premaza s 2 % nano ZnO (Z2) i 0,5 % nano TiO_2 (T05), ali i povećanje transmitancije premaza s 4 % nano ZnO (Z4) u vidljivom području i na granici vidljivog i UV područja, čime su se vrijednosti transmitancije premaza s 2 i 4 % nano ZnO međusobno približile vrijednostima prije izlaganja.

Na kraju izlaganja (1008 h) može se vidjeti povećanje transmitancije osnovnog premaza (OP) s 50 na 70 % na granici vidljivog i UV područja i povećanje u vidljivom području. Usporedimo li transmitanciju premaza s 2 % nano ZnO (Z2) na početku i na kraju izlaganja, primjećujemo povećanje transmitancije premaza u vidljivom području za. Nakon 1008 sati izlaganja vrijednosti transmitancije premaza s 4 % ZnO (Z4) vratile su se na

vrijednosti prije izlaganja, a na premazima s nano TiO_2 mogu se primijetiti potpuno suprotne promjene transmitancije. Na premazu s 0,5 % TiO_2 (T05) izmjereno je povećanje transmitancije, a na premazu s 1 % TiO_2 (T1) smanjenje transmitancije u vidljivom području. To znači da je ubrzano izlaganje u QUV uređaju uzrokovalo smanjenje zaštitne funkcije premaza s manjom koncentracijom TiO_2 nanočestica (T05). Premazi s pigmentima najmanje su mijenjali transmitanciju tijekom ubrzanog izlaganja. Samo na kraju izlaganja može se primijetiti povećanje transmitancije u području 600-800 nm koje je izraženije na premazima s nano ZnO . Najmanja promjena transmitancije premaza s pigmentima upućuje da se tijekom ubrzanog izlaganja najmanje smanjila njihova zaštitna funkcija u odnosu na ostale premaze.

Promjene u transmitanciji koje su se događale na premazima tijekom ubrzanog izlaganja upućuju na to da UV zračenje uzrokuje promjene u premazima koje utječu na njihovu zaštitnu funkciju. Transmitancija se najmanje promijenila dodatkom pigmenta u premaze, dok nije bilo razlike u promjeni transmitancije između dodatka TiO_2 i ZnO nanočestica.

5.4.4. Opći izgled površine uzoraka drva

5.4.4.1. Pojava pukotina

Pukotine su pokazatelj propadanja sustava drvo – premaz i negativno utječu na njegovu trajnost. Sitne pukotine na premazu omogućavaju ulaz vode koja narušava vezu između drva i premaza. Ljuljka (1990) prema Browneu (1958) navodi da se pukotine mogu podijeliti na površinske pukotine koje kasnije tijekom vremena prođu kroz cijeli premaz i na raspukline koje odmah od početka pojave prolaze kroz cijeli premaz.

U tablici 23 može se vidjeti da postoje razlike u intenzitetu pojave pukotina na nepremazanim i premazanim modificiranim uzorcima tijekom ubrzanog izlaganja. Nepremazani toplinski modificirani uzorci intenzivnije su pucali od nemodificiranim uzoraka, dok su premazani modificirani uzorci manje pucali od premazanih nemodificiranih uzoraka (posebno izraženo na toplinski modificiranim uzorcima na 212 °C). Radi se o dvije različite pojave: povećana krtost toplinski modificiranog drva u odnosu na nemodificirano drvo uslijed izmjena ciklusa upijanja vode i sušenja, te manje totalno bubrenje i utezanje površinski obrađenog toplinski modificiranog drva u odnosu na nemodificirano drvo zbog smanjene upojnosti tekuće vode (slika 38, str. 76) i vodene pare (slika 39, str. 78).

Tablica 23. Ocjenjene veličine pukotina tijekom ubrzanog i prirodnog izlaganja uzoraka

Table 23 Ratings of the size of cracks during accelerated and natural exposure of samples

Vrsta uzorka	Ubrzano izlaganje (sati)						Prirodno izlaganje (mjeseci)				
	168	336	504	672	840	1008	1	2	4	7	12
N-K	1	3	3	3	4	4	-	1	1	2	3
N-OP	-	-	3	3	3	3	-	-	-	1	1
N-T05	-	1	1	2	2	2	-	1	1	1	1
N-T1	-	-	-	2	2	2	-	-	-	1	1
N-T05P	-	1	1	1	1	1	-	-	-	1	1
N-HT05	-	-	-	1	1	1	-	-	-	1	1
N-Z2	-	-	3	3	3	3	-	1	1	3	1
N-Z4	1	1	1	1	1	1	-	1	1	3	1
N-Z2P	1	1	1	1	1	1	-	1	1	3	1
N-HZ2	-	1	1	1	1	2	-	1	1	3	1
S-K	2	3	4	4	4	4	-	1	2	2	3
S-OP	-	2	2	3	3	3	-	-	-	1	1
S-T05	-	1	1	3	3	3	-	-	-	1	1
S-T1	-	-	-	1	1	2	-	-	-	1	1
S-T05P	-	1	1	1	1	1	-	-	1	1	1
S-HT05	-	-	-	1	1	1	-	-	1	1	1
S-Z2	-	1	1	3	3	3	-	-	1	2	1
S-Z4	1	1	1	4	4	4	-	-	1	2	1
S-Z2P	1	1	1	1	1	3	-	1	1	2	2
S-HZ2	1	1	1	1	1	3	-	-	1	2	1
T-K	3	5	5	5	5	5	-	1	1	2	3
T-OP	-	-	2	2	2	2	-	-	-	1	1
T-T05	-	1	1	2	2	2	-	-	-	1	1
T-T1	-	-	-	1	2	3	-	-	-	1	1
T-T05P	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1	1
T-HT05	-	-	-	1	2	2	-	-	1	1	1
T-Z2	-	-	1	1	1	3	-	-	1	1	1
T-Z4	-	1	1	1	1	3	-	-	1	1	1
T-Z2P	1	1	1	2	2	2	-	-	-	1	2
T-HZ2	-	1	1	1	1	3	-	-	1	2	2

-	1	2-3	4-5
Nema pukotina	Pukotine vidljive samo povećalom	Male pukotine vidljive prostim okom	Velike pukotine

Izražene pukotine na uzorcima modificiranim na 190 °C obrađenih premazima s 4 % nano ZnO na kraju ubrzanog izlaganja mogu se objasniti navlaživanjem i isušivanjem dubljih slojeva uzorka zbog gubitka zaštitne funkcije premaza i velike upojnosti vode.

Na nemodificiranim i uzorcima modificiranim na 190 °C obrađenima premazima s nano ZnO nakon sedam mjeseci prirodnog izlaganja premazi su sve teže pratili dimenzijske promjene drva zbog djelovanja vanjskih okolišnih uvjeta jer je tad zabilježena najveća pojava pukotina (ocjene 3 i 2). Nakon dvanaest mjeseci prirodnog izlaganja očitano je manje pukotina filma premaza na uzorcima s nano ZnO jer se veliki dio premaza oljuštio (tablica 23, str. 94).

Tijekom prirodnog izlaganja pojava pukotina manje je izražena nego tijekom ubrzanog izlaganja. Također, vidljivo je da tijekom prirodnog izlaganja nije bilo velikih pukotina (ocjene 4 i 5), što može upućivati da stalne visoke temperature u kombinaciji s UV zračenjem imaju znatan utjecaj na pojavu pukotina, pogotovo nepremazanog toplinski modificiranog drva. Razlike između ubrzanog i prirodnog izlaganja ukazuju na dva različita sustava djelovanja vanjskih okolišnih uvjeta na sustava drvo – premaz. Tijekom prirodnog izlaganja postoji velika mogućnost prilagodbe uzoraka na promjene (produljeno vrijeme reakcije), dok to nije slučaj za ubrzano izlaganje. Stoga je teško međusobno uspoređivati pojavu pukotina tijekom ubrzanog i prirodnog izlaganja.

Može se primijetiti da su premazi s pigmentima na kraju izlaganja imali manje ili jednake ocjene pukotina kao i premazi samo s nanočesticama. Međutim, pukotine su bile vidljive prije jer su se lakše uočavale povećalom na pigmentiranim premazima nego na prozirnim premazima.

Predobradom nemodificiranih i uzoraka modificiranih na 190 °C otopinom HALS spojeva (S-HT05 i S-HZ2) smanjila se veličina pukotina u odnosu na uzorke premazane samo premazima s 0,5 % nano TiO₂ i 2 % ZnO što je rezultat manje upojnosti tekuće vode (slika 38, str. 76).

Dodatkom nano TiO₂ u osnovni premaz nije se povećala stabilnost prema pojavi pukotina tijekom prirodnog izlaganja, dok se dodatkom nano ZnO u osnovni premaz povećala pojava pukotina zbog povećanja krtosti premaza (slika 40, str. 82).

5.4.4.2. Pojava ljuštenja, mjehuranja i plijesni

U tablici 24 vidi se da je ljuštenje premaza intenzivnije tijekom prirodnog nego tijekom ubrzanog izlaganja. Na kraju ubrzanog izlaganja, ako je i zabilježeno ljuštenje

premaza ono je bilo vidljivo samo povećalom. Najmanje ljuštenje premaza tijekom ubrzanog izlaganja zabilježeno je na uzorcima modificiranim na 212 °C. Nakon sedam mjeseci prirodnog izlaganja ljuštenje je bilo vidljivo na svim premazanim nemodificiranim i modificiranim uzorcima, bilo povećalom ili prostim okom. Ljuštenje premaza nakon 12 mjeseci prirodnog izlaganja na većini uzoraka bilo je vidljivo prostim okom. Razlog manje pojave ljuštenja tijekom ubrzanog izlaganja može biti slabija, ali učestalija promjena dimenzija uzoraka u odnosu na prirodno izlaganje. Također, manje ljuštenje može biti posljedica „plitkog“ djelovanja (na površinski sloj podloge) ubrzanog izlaganja na uzorak, dok prirodno izlaganje uzrokuje promjene u dubljim slojevima podloge zbog čega podloga ima izraženu ulogu na pojavu ljuštenja premaza.

Može se vidjeti da je vrsta podloge utjecala na intenzitet ljuštenja jer je najmanje ljuštenje zabilježeno na uzorcima modificiranim na 212 °C, a najveće na nemodificiranim uzorcima, što je povezano s manjim totalnim bubrenjem i utezanjem modificiranih uzoraka zbog manje upojnosti tekuće vode (slika 38, str. 76) i vodene pare (slika 39, str. 78). Dodatak pigmenta u premaze smanjilo je ljuštenje premaza jer se smanjio negativan utjecaj sunčeve svjetlosti na adhezivnu čvrstoću premaza (slika 48, str. 101). Ista pojava zabilježena je dodatkom TiO₂ nanočestica u premaz, ali u manjoj mjeri nego kod pigmenta. Vrlo izraženo ljuštenje vidljivo je na nemodificiranim uzorcima obrađenima premazima s nano ZnO i na modificiranim uzorcima obrađenima premazima s nano ZnO bez pigmenta i predobrade HALS spojevima na kojima je oljuštena površina bila je i do 90 % od ukupne površine uzorka.

Mjehuranje premaza tijekom ubrzanog izlaganja bilo je vidljivo tek na kraju izlaganja na uzorcima modificiranim na 212 °C obrađenima osnovnim premazom (T-OP) i premazom s 2 % nano ZnO bez i s predobradom HALS spojevima (T-Z2 i T-HZ2). Za vrijeme prirodnog izlaganja mjehuranje je prvi put zabilježeno nakon sedam mjeseci izlaganja. Na nemodificiranim uzorcima obrađenima premazima s nano ZnO nakon 12 mjeseci prirodnog izlaganja nije zabilježeno mjehuranje jer se većina premaza oljuštila. Zbog relativno slabe pojave mjehuranja može se zaključiti da ono nije imalo veliki utjecaj na smanjenje postojanosti poliakrilatnih premaza.

Tablica 24. Ocjenjene veličine ljuštenja (L), mjehuranja (M) i plijesni (P) tijekom ubranog i prirodnog izlaganja uzoraka

Table 24 Ratings of the size of flaking (L), blistering (M) and mould growth (P) during accelerated and natural exposure of samples

Vrsta uzorka	Ubrzano izlaganje (sati)									Prirodno izlaganje (mjeseci)											
	672			840			1008			2			4			7			12		
	L	M	P	L	M	P	L	M	P	L	M	P	L	M	P	L	M	P	L	M	P
N-K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	4	-	-	5	-	-	5
N-OP	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	3	4 (30)*	3	4
N-T05	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	2	3	4 (40)	3	4	
N-T1	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	2	2	3 (15)	3	3	
N-T05P	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	1	2	1 (20)	1	3	
N-HT05	1	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	1	3	2 (10)	4	4	
N-Z2	1	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	3	1	-	4	2	-	5	5 (90)	-	5
N-Z4	1	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	2	2	-	5	5 (70)	-	5
N-Z2P	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	3	2	4	5 (60)	-	5
N-HZ2	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1	1	-	2	2	2	5	5 (80)	-	5
S-K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	5	-	-	5
S-OP	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	4 (40)	1	4
S-T05	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	3 (10)	1	3	
S-T1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	2	3 (10)	2	2	
S-T05P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	1 (10)	-	1	
S-HT05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	3 (5)	1	2	
S-Z2	1	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	2	1	3	5 (60)	2	5
S-Z4	1	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	2	2	4	5 (80)	1	5
S-Z2P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	-	1	2 (5)	3	2
S-HZ2	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	-	-	1	2	2	3 (20)	3	3
T-K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	5	-	-	5
T-OP	-	-	-	1	-	-	1	2	-	-	-	-	-	-	-	1	2	2	3 (15)	3	3
T-T05	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	-	3	3 (10)	3	3	
T-T1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	2	3 (10)	3	3	
T-T05P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	2 (5)	-	1	
T-HT05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	2	2 (5)	-	2	
T-Z2	-	-	-	-	-	-	1	4	-	-	-	-	-	-	1	2	2	5 (70)	4	2	
T-Z4	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	2	5	5 (70)	4	5	
T-Z2P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	1 (10)	3	2	
T-HZ2	-	-	-	-	-	-	1	2	-	-	-	-	-	-	1	1	3	4 (30)	3	3	

* postotak oljuštene površine u odnosu na ukupnu površinu uzorka

-	1	2-3	4-5
Nema promjene	Promjena vidljiva samo povećalom	Mala promjena vidljiva prostim okom	Izražena promjena

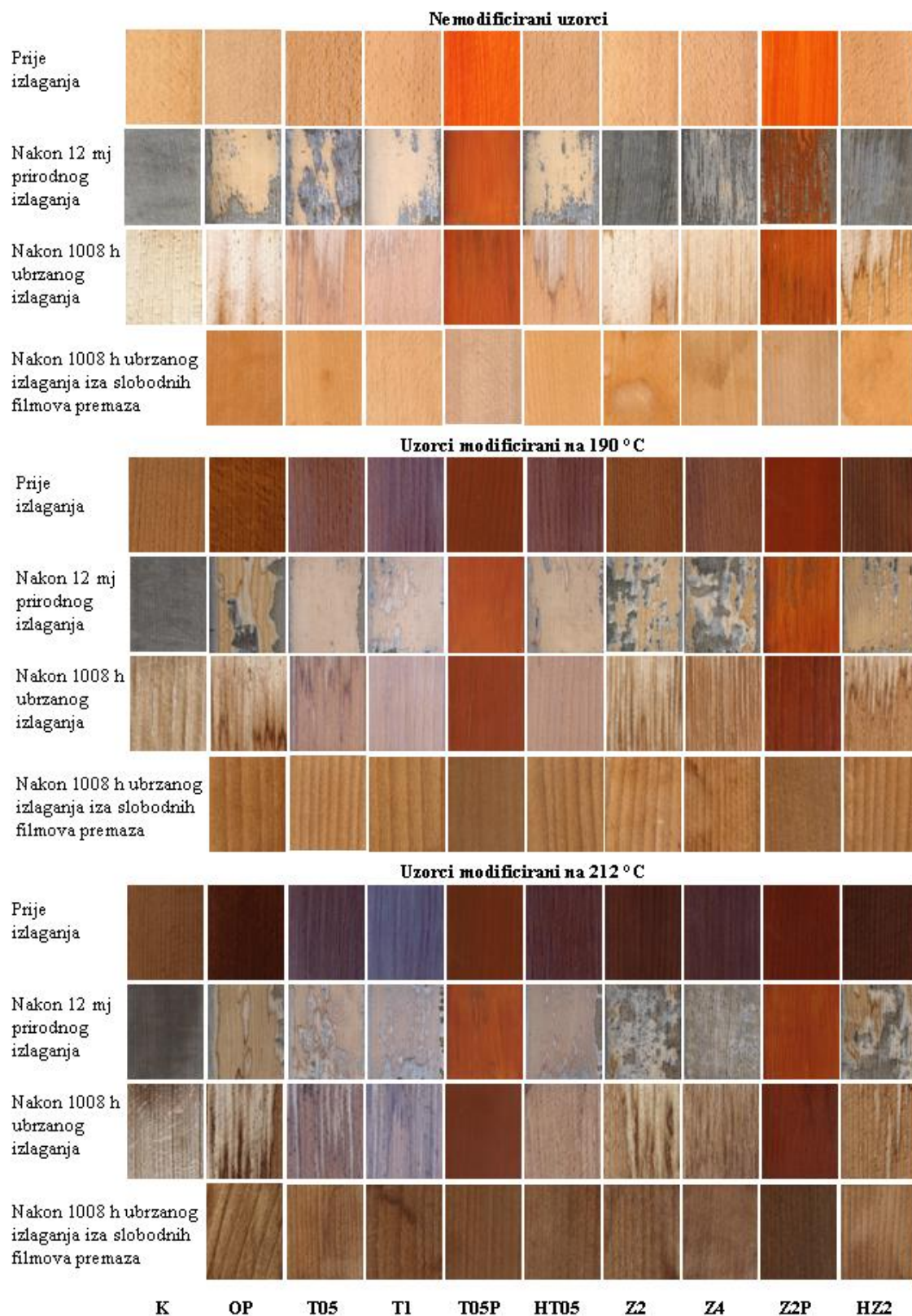
Plijesan se tijekom ubrzanog izlaganja nije pojavila zbog relativno visoke temperature tijekom rada fluorescentnih lampi u QUV uređaju (60 ± 3) °C, dok se tijekom prirodnog izlaganja na nemodificiranim nepremazanim uzorcima i obrađenima premazima s 2 % nano ZnO sa i bez predobrade HALS spojevima (N-Z2 i N-HZ2) plijesan pojavila nakon dva mjeseca prirodnog izlaganja. Na nepremazanim modificiranim uzorcima plijesan se pojavila kasnije nego na nemodificiranim uzorcima zbog manje upojnosti vode. Pojava plijesni na premazanim uzorcima povećavala se s povećanjem pucanja i ljuštenja premaza što ukazuje na potrebu zaštite nemodificiranog i toplinski modificiranog drva fungicidnim penetrirajućim premazom prije nanošenja završnog premaza.

5.4.4.3. Fotografije uzoraka drva

Fotografije uzoraka prije izlaganja, pokazuju da se premazivanjem nemodificiranih uzoraka premazima s nanočesticama ne vidi razlika boje u odnosu na uzorke premazane s osnovnim premazima, dok se na modificiranim uzorcima vidi mliječno obojenje koje je jače istaknuto na uzorcima modificiranim na 212 °C (slika 47). Premazivanjem uzoraka premazima s nanočesticama u kombinaciji sa žutim i crvenim pigmentima dobio se suprotan efekt. Dakle, najmanja promjena boje u odnosu na uzorke premazane osnovnim premazom vidi se na modificiranim uzorcima na 212 °C, a najveća na nemodificiranim uzorcima. To znači da se dodatkom pigmenta u premaz može povećati njegova zaštitna funkcija, a da se značajno ne promijeni boja toplinski modificiranog drva.

Veće površinske promjene na uzorcima kao što su: promjena boje, destrukcija filma (trošenje i ljuštenje) i biološko međudjelovanje (promjena boje zbog pojave plijesni) uočene su nakon prirodnog izlaganja nego nakon ubrzanog izlaganja, posebno na nemodificiranim uzorcima. To ukazuje na razlike u djelovanju ubrzanog izlaganja u QUV uređaju i prirodnog izlaganja na starenje uzoraka. Najbolji rezultati postignuti su obradom uzoraka premazima koji sadrže pigmente (T05P i Z2P).

Fotografije uzoraka izlaganih iza slobodnih filmova premaza pokazuju manje površinske promjene nego premazani uzorci nakon ubrzanog izlaganja. Ovaj rezultat pokazuje da su premazi nanoseni na drvo gubili zaštitnu funkciju kad su bili izloženi vanjskim okolišnim uvjetima. Razlog tome je pucanje premaza zbog štetnog djelovanja UV zračenja na premaz i površinu drva, te nemogućnost praćenja dimenzijskih promjena drva (podloge) uslijed bubrenja i utezanja. Nakon pucanja premaza došlo je do prodora vode u međusloj između drva i premaza koja je uzrokovala smanjenje adhezivne čvrstoće (slika 48, str. 101).



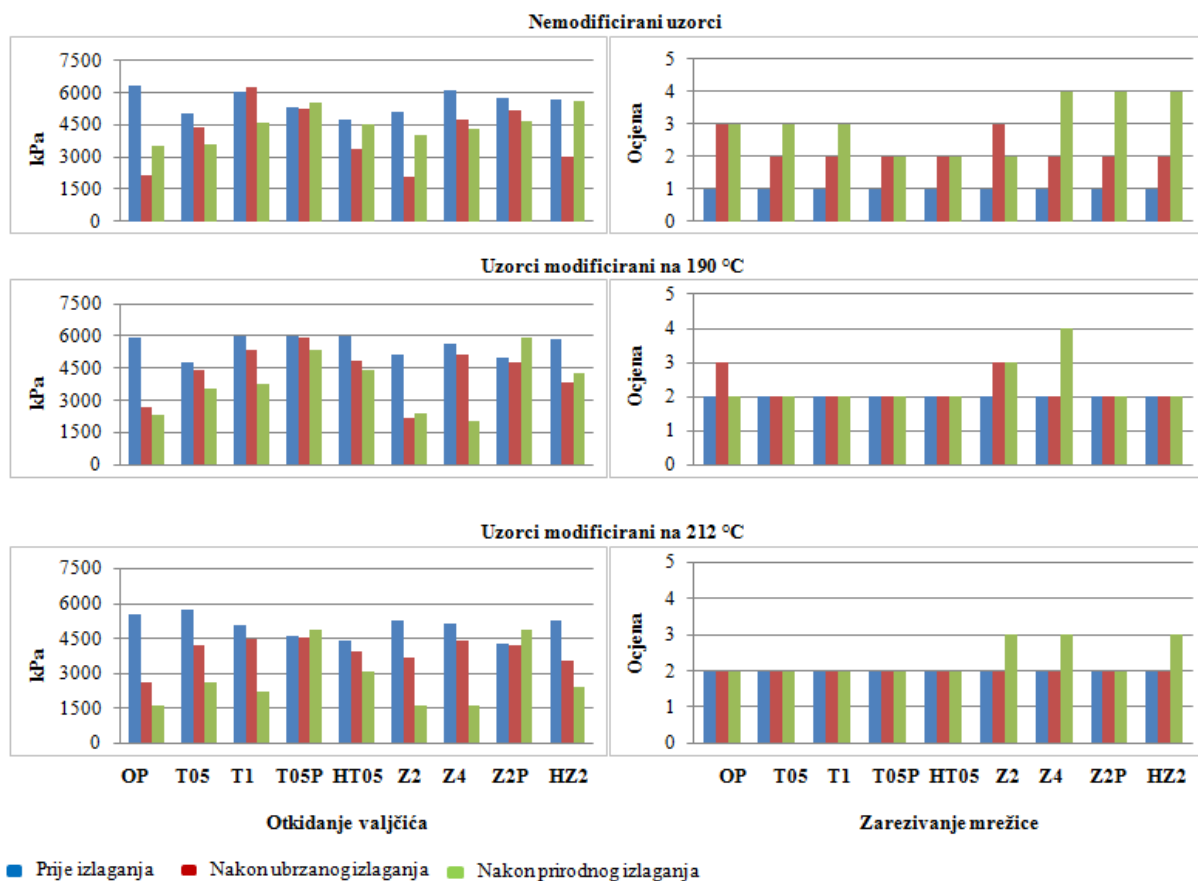
Slika 47. Fotografije nepremazanih i premazanih uzoraka prije i nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja te fotografije uzoraka iza slobodnih filmova nakon ubrzanog izlaganja

Figure 47 Photos of uncoated and coated samples before and after accelerated and natural exposure, and photos of samples covered with free-films after accelerated exposure

5.4.5. *Promjena suhe adhezivne čvrstoće*

U poglavlju 5.3.2.1. navedeno je da je otkidanjem valjčića prilikom određivanja suhe adhezivne čvrstoće na nemodificiranim uzorcima nastao adhezijski lom između premaza i drva, a na modificiranim uzorcima kohezijski lom po drvu. Međutim, nakon ubrzanog izlaganja promijenio se izgled loma na većini modificiranih uzoraka u adhezijski lom između premaza i drva. Nakon prirodnog izlaganja nemodificirani uzorci obrađeni premazima s 4 % nano ZnO (N-Z4) i 2 % nano ZnO sa i bez predobrade HALS spojevima (N-Z2 i N-HZ2) imali su 60 % kohezijskog loma po drvu jer je zbog pucanja premaza ljepilo kojim su zalijepljeni valjčići prodrlo do drva ispod premaza, pa je to utjecalo na veće vrijednosti adhezivne čvrstoće (slika 48). Modificirani uzorci na 190 °C obrađeni premazima s pigmentima (S-T05P i S-Z2P) imali su nakon prirodnog izlaganja 50 % kohezijskog loma po drvu, modificirani uzorci na 212 °C obrađeni premazom s 0,5 % nano TiO₂ u kombinaciji s pigmentima (S-T05P) 40 % kohezijskog loma po drvu i modificirani uzorci na 212 °C obrađeni premazom s 2 % nano ZnO u kombinaciji s pigmentima 20 % kohezijskog loma po drvu (T-T05P). Ostali uzorci nakon prirodnog izlaganja imali su adhezijski lom između premaza i drva. Povećanje adhezijskog loma na modificiranim uzorcima nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja može upućivati na smanjenje adhezivne čvrstoće premaza uslijed čega su adhezijske sile između premaza i drva postale manje od kohezijskih sila unutar drva.

Vrijednosti adhezivne čvrstoće dobivene metodom otkidanja valjčića manje su nakon prirodnog i ubrzanog izlaganja za većinu sustava (slika 48). Povećanje adhezivne čvrstoće zabilježeno je na nemodificiranim uzorcima obrađenima premazima s 1 % TiO₂ nakon ubrzanog izlaganja (N-T1), te nakon prirodnog izlaganja na uzorcima modificiranim na 190 °C obrađenima premazima s 2 % nano ZnO u kombinaciji s pigmentima (S-Z2P) i na uzorcima modificiranim na 212 °C obrađenima premazima s pigmentima (T-T05P i T-Z2P). Ovo povećanje može se pripisati pojavi kohezijskog loma po drvu. Također, jedan od razloga može biti veći udio ranog drva na ispitnom mjestu jer su de Meijer i Miliz (2000) utvrdili da je adhezivna čvrstoća poliakrilatnog premaza 50 % veća na ranom nego na kasnom drvu. Na uzorcima s premazima koji sadrže pigmente i nanočestice može se primijetiti najmanje smanjenje vrijednosti adhezivne čvrstoće na kojima je također, izmjerena najmanja promjena boje, pojava pukotina i ljuštenja (tablica 25, str. 142) što ukazuje da se smanjenjem razgradnje površine uslijed vanjskih okolišnih uvjeta može utjecati na promjenu adhezivne čvrstoće.



Slika 48. Vrijednosti suhe adhezije nemodificiranih i modificiranih uzoraka bukvine određene metodom otkidanja valjčića i zarezivanja mrežice (ocjena 0 nema promjena, ocjena 5 najveća promjena) prije i nakon prirodnog i ubrzanog izlaganja

Figure 48 Values of dry adhesion on unmodified and modified beech wood samples determined by pull-off and cross-cut method (grade 0 unchanged, grade 5 intense change) before and after natural and accelerated exposure

U skladu s ovim rezultatima su i rezultati istraživanja Podgorski i sur. (2011) koji su utvrdili smanjenje adhezije vodenog poliakrilatnog premaza na toplinski modificiranoj borovini (*Pinus sylvestris* L.) i smrekovini (*Picea abies* L.) nakon prirodnog izlaganja vanjskim uvjetima. Oni navode da sunčeva svjetlost narušava vezu između polutransparentnog premaza i drva što rezultira smanjenjem adhezije. Dodatak TiO₂ i ZnO nanočestica u poliakrilatni premaz umanjio je promjenu adhezije nakon ubrzanog izlaganja. Samo su nemodificirani i uzorci modificirani na 190 °C obrađeni premazima s 2 % nano ZnO imali manju adheziju od uzorka premazanih osnovnim premazom. Smanjenje adhezivne čvrstoće vodene lazure na hrastovini (*Quercus robur* L.) i jelovini (*Abies alba* Mill.) tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja u QUV uređaju, izmjerene metodom otkidanja valjčića,

također su utvrdili Jirouš-Rajković i sur. (2004). Oni navode da se dodatkom TiO₂ umanjila promjena adhezivne čvrstoće vodenog premaza tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja.

Na modificiranim uzorcima premazi s 2 i 4 % nano ZnO imali su jednaku ili manju adhezivnu čvrstoću kao i osnovni premaz nakon prirodnog izlaganja, dok su ostali premazi na modificiranim uzorcima imali veću adhezivnu čvrstoću od osnovnog premaza nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja. Ovaj rezultat pokazuje da dodatak ZnO nanočestica u vodeni poliakrilatni premaz negativno utječe na adhezivnu čvrstoću tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima. Lošiji rezultati dobiveni na premazima s dodatkom nano ZnO posljedica su njihovih slabih mehaničkih svojstava (slika 40, str. 82) koja su došla do izražaja tijekom prirodnog izlaganja (tablica 24, str. 97). Dodavanjem nano TiO₂ u osnovni premaz postigla se bolja adhezivna čvrstoća premaza nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja, a povećanjem udjela nano TiO₂ postigli su se još bolji rezultati. Predobradom uzoraka otopinom HALS spojeva povećala se adhezija premaza nakon prirodnog izlaganja modificiranih uzoraka.

Metodom zarezivanja mrežice na svim nemodificiranim uzorcima zabilježeno je smanjenje adhezivne čvrstoće nakon prirodnog i ubrzanog izlaganja, dok na većini modificiranih uzoraka nije zabilježena promjena adhezivne čvrstoće nakon prirodnog i ubrzanog izlaganja (slika 48). Lošiji rezultati adhezivne čvrstoće dobiveni su na premazima s nano ZnO, jednako kao i za metodu otkidanja valjčića, zbog njihovih slabih mehaničkih svojstava (slika 40, str. 82). HALS spojevi nisu povećali adhezivnu čvrstoću na modificiranim uzorcima s nano ZnO kao što je to bio slučaj prilikom mjerenja adhezivne čvrstoće otkidanjem valjčića, zbog većeg utjecaja podloge na rezultat adhezivne čvrstoće kod metode otkidanja valjčića. Bolja adhezivna čvrstoća svih premaza na modificiranim uzorcima, mjerena metodom zarezivanja mrežice povezana je s njihovim manjim dimenzijskim promjenama zbog manjeg upijanja tekuće vode (slika 38, str. 76) i vodene pare (slika 39, str. 78).

Zbog manjih razlika adhezivnih čvrstoća između uzorka mjerenih metodom zarezivanja mrežice u odnosu na metodu otkidanja valjčića može se zaključiti da je metoda zarezivanja mrežice manje osjetljiva na kohezijska svojstva filma i supstrata.

5.4.6. Promjena boje

Promjena boje drvnih proizvoda tijekom uporabe prvi je znak kemijskih promjena koje vode propadanju drva i veliki je estetski problem. Zbog toga je stabilnost boje jedno od

važnijih svojstava bitnih za proizvođače i korisnike drvnih proizvoda. Kao što je detaljno objašnjeno u poglavlju 2.3.1. glavni uzrok promjene boje su spojevi koji nastaju razgradnjom lignina zbog štetnog djelovanja sunčevog zračenja. Na promjenu boje utječu i ekstraktivi, ali još nije do kraja razjašnjeno na koji način.

5.4.6.1. Promjena boje nakon nanošenja premaza

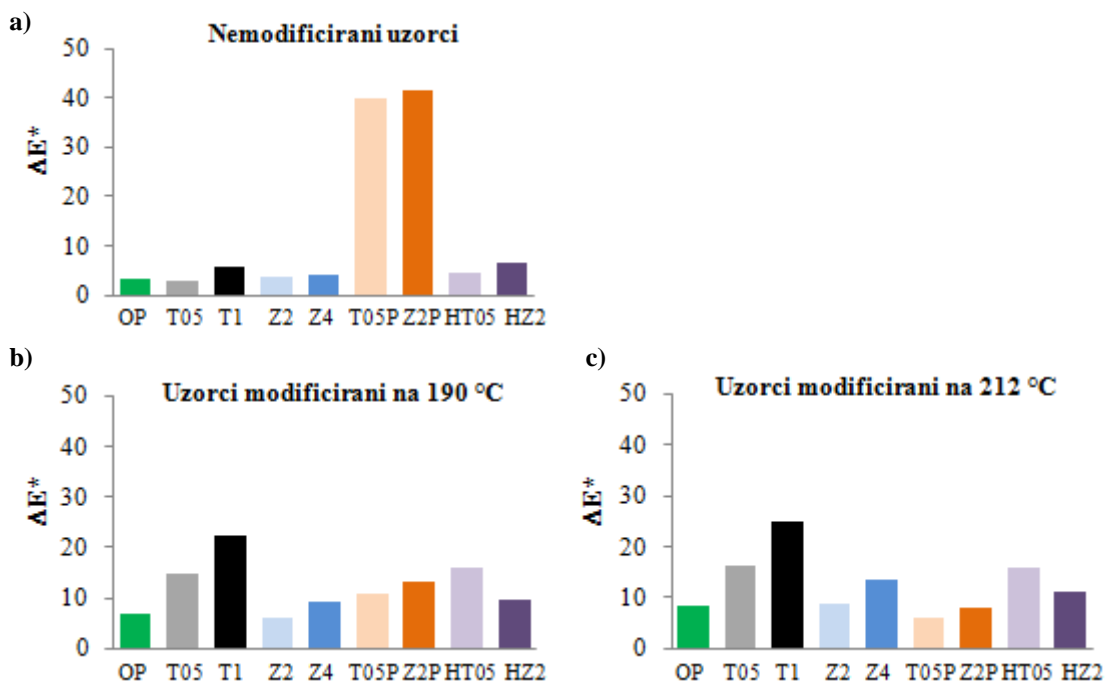
Promjene boje (ΔE^*) uzoraka bukovine nakon nanošenja ispitivanih premaza prikazane su na slici 49. Rezultati pokazuju da je osnovni premaz (OP), iako transparentan, promijenio boju svih uzoraka zbog različitog loma svjetlosti na površini premazanog drva u odnosu na nepremazano drvo. To je manje izraženo na nemodificiranim uzorcima (slika 49a) nego na toplinski modificiranim uzorcima drva (slika 49b, c).

U odnosu na osnovni premaz bez dodataka boja nemodificiranih uzoraka drva nije se značajno promijenila dodatkom TiO_2 i ZnO nanočestica u osnovni premaz (slika 49a). Međutim, na toplinski modificiranim uzorcima dodatak TiO_2 i ZnO u osnovni premaz uzrokuje izraženiju promjenu boje (slika 49b, c). Također je vidljivo da TiO_2 nanočestice imaju značajniji utjecaj na promjenu boje modificiranih uzoraka nego ZnO nanočestice, iako su dodane u manjim koncentracijama. Ovaj učinak može se objasniti većim indeksom loma TiO_2 (2,6) u odnosu ZnO (2,0), uslijed čega dodatkom nano TiO_2 u osnovni poliakrilatni premaz dolazi do izraženijeg bijelog obojenja koje na površini drva uzrokuje „mliječni efekt“. „Mliječni efekt“ premaza jače je izražen što je drvo tamnije, tako da je najmanje izražen na nemodificiranom drvu, a povećava se povećanjem temperature modifikacije drva. Povećanjem udjela nanočestica na nemodificiranim uzorcima nema izrazitih promjena u boji, dok se na modificiranim uzorcima promjena boje povećala s povećanjem udjela nanočestica zbog jače izraženog „mliječnog efekta“.

Najveće razlike između nemodificiranih i modificiranih uzoraka dobivene su nanošenjem premaza s nanočesticama u kombinaciji s pigmentima (T05P i Z2P). Dodavanjem pigmenata u premaz intenzivno se promijenila boja nemodificiranih uzoraka (slika 49a), dok je na modificiranim uzorcima promjena boje znatno manja (slika 49b, c). Takva promjena mogla se očekivati, jer se dodatkom pigmenata značajno promijenila svijetla boja nemodificirane bukovine. Dobiveni rezultati pokazuju da se odgovarajućim izborom pigmenata toplinski modificirano drvo može zaštititi bez da mu se značajno promijeni boja.

Predobrada ispitivanih uzoraka drva otopinom HALS spojeva povećala je promjenu boje što je više došlo do izražaja u sustavima s ZnO nanočesticama (HZ2) nego s TiO_2

nanočesticama (HT05). Razlog tome je činjenica da na premazima s 2 % nano ZnO nije izražen „mliječni efekt“ pa je promjena boje površine drva uzrokovana predobradom HALS spojevima bila vidljivija nakon obrade premazom s nano ZnO.



Slika 49. Promjena boje uzoraka drva nakon premazivanja

Figure 49 Colour change of wood samples after coating

Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da boja drva ima značajnu ulogu prilikom obrade s transparentnim i polutransparentnim premazima. Ako je premaz transparentan na svjetlijim vrstama drva, ne znači nužno da će u jednakoj mjeri biti transparentan na tamnim vrstama drva. Odgovarajućim izborom pigmentata pigmentirani premazi mogu se koristiti za zaštitu toplinski modificiranog drva bez da mu značajno promijene boju, ali izbor pigmentata mora biti ciljano odabran za svaku vrstu drva i temperaturu modifikacije.

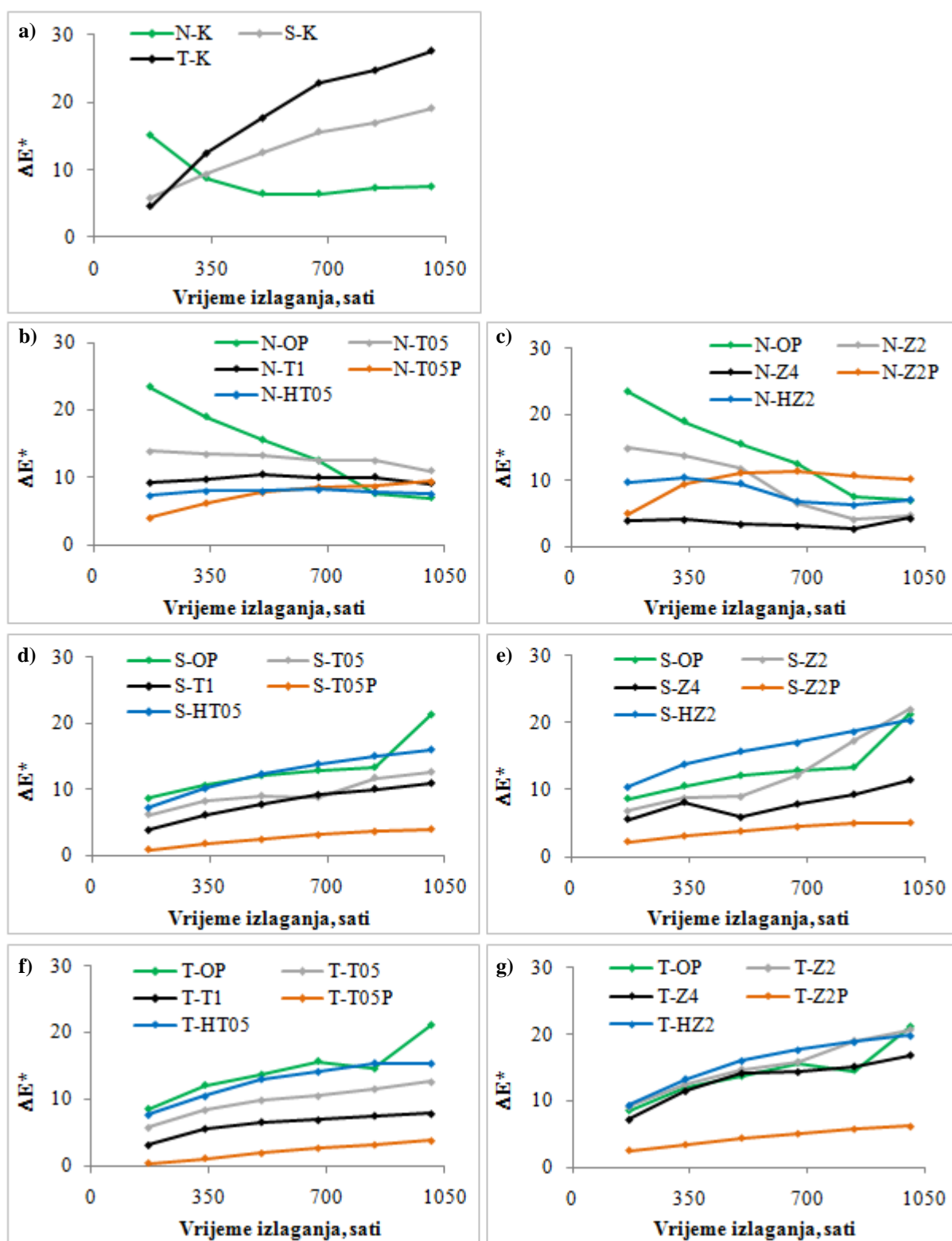
5.4.6.2. Promjena boje nepremazanih i premazanih uzoraka drva tijekom ubrzanog izlaganja

Promjene boje (ΔE^*) nepremazanih (kontrolnih) i premazanih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju prikazane su na slici 50. Između nepremazanih

nemodificiranih (N-K) i toplinski modificiranih uzoraka (S-K i T-K) primjećuju se dijametralno suprotni trendovi promjene boje (slika 50a). Promjena boje nepremazanih nemodificiranih uzoraka (N-K) bila je najveća već nakon 168 sati izlaganja, a do kraja izlaganja se smanjila. Međutim, fotografije uzoraka na kraju izlaganja prikazane na slici 47 (str. 99) pokazuju da je unatoč smanjenju vrijednosti ΔE^* promjena boje bila jasno vidljiva ljudskom oku. Promjenu boje nemodificiranih uzoraka izlaganih UV svjetlosti Hon i Shiraishi (2001) pripisuju stvaranju o- i p- kinoidnih struktura zbog razgradnje lignina. Za razliku od trenda promjene boje nemodificiranih uzoraka, na nepremazanim modificiranim uzorcima (S-K i T-K) promjena boje je neprekidno rasla od početka sve do kraja izlaganja. Na kraju ubrzanog izlaganja uzorci modificirani na 212 °C promijenili su boju 4 puta više, a uzorci modificirani na 190 °C 2,5 puta više od nemodificiranih uzoraka. Dobiveni rezultati upućuju da toplinski modificirano drvo ubrzano izloženo vanjskim okolišnim uvjetima značajnije mijenja boju od nemodificiranih uzoraka te je njegova zaštita premazima nužna.

Nemodificirani uzorci drva s osnovnim premazom (N-OP) jako su promijenili boju već nakon 168 sati ubrzanog izlaganja, nakon čega je slijedio izraženi pad promjene boje (slika 50b). Promjena boje modificiranih uzoraka s osnovnim premazom (S-OP i T-OP) stalno se povećavala tijekom izlaganja. Zanimljivo je napomenuti da na modificiranim uzorcima nakon 840 sati ubrzanog izlaganja promjena boje naglo poraste što se može pripisati vlaženju i svijetljenju površine uzorka, te gubitku filma. Rezultati pokazuju da osnovni poliakrilatni premaz nema zadovoljavajući učinak na zaštitu toplinski modificiranih uzoraka drva.

U daljnjem dijelu slijede rezultati istraživanja utjecaja dodatka ZnO i TiO₂ nanočestica i pigmenata u poliakrilatne premaze te predobrade drva HALS spojevima na učinkovitost smanjenja promjene boje tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju. Na nemodificiranim uzorcima dodatak nano TiO₂ u osnovni premaz (N-T05 i N-T1) umanjio je promjenu boje ali samo u početnoj fazi izlaganja (slika 50b), dok je na modificiranim uzorcima (S-T05, S-T1, T-T05, T-T1) učinak smanjenja promjene boje uočen tijekom cijelog vremena izlaganja (slika 50d, f). Nadalje, trend promjene boje uzoraka s nano TiO₂ premazima pokazuje da na nemodificiranim uzorcima nije bilo većih promjena, a na modificiranim uzorcima uočava se povećanje promjene tijekom izlaganja. Dodatak 4 % nano ZnO u osnovni premaz (N-Z4) ima najznačajniji učinak na smanjenje promjene boje nemodificiranog uzorka drva i to tijekom cijelog izlaganja (slika 50c). Međutim, smanjenje promjene boje premaza s nano ZnO vidljivo na nemodificiranim uzorcima ne predstavlja povećanje stabilnosti boje uzoraka, već je posljedica bijeljenja površine za koje su Lin i sur. (2005) utvrdili da je rezultat stvaranja vodikovog peroksida prilikom reakcije nano ZnO s vodom pod utjecajem UV svjetlosti.



Slika 50. Promjena boje (ΔE^*) nepremazanih i premazanih nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) tijekom ubrzanog izlaganja

Figure 50 Colour change (ΔE^*) of uncoated and coated unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) during accelerated exposure

Na uzorku modificiranom na 190 °C premaz s većom koncentracijom nano ZnO (S-Z4) umanjio je promjenu boje u odnosu na osnovni premaz tijekom cijelog izlaganja, a premaz s manjom koncentracijom (S-Z2) do polovice izlaganja (slika 49e). Na uzorku drva modificiranom na 212 °C dodatak nano ZnO u osnovni premaz (T-Z2 i T-Z4) nema gotovo nikakav učinak na promjenu boje (slika 50g).

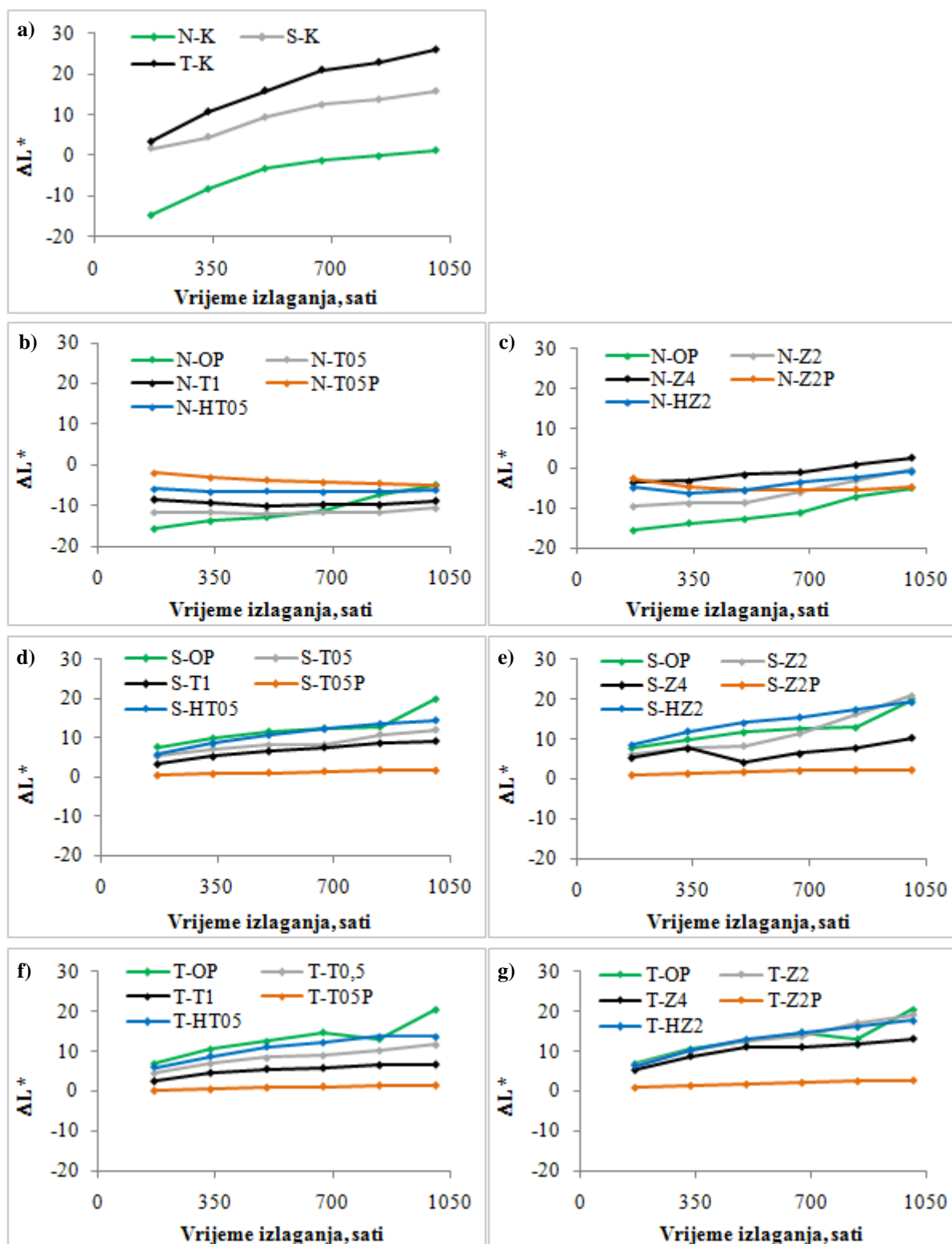
Predobrada nemodificiranih uzoraka otopinom HALS spojeva umanjila je promjenu boje sustava nemodificirano drvo – nano TiO₂ premaz, dok ona nije imala utjecaj na promjenu boje sustava nemodificirano drvo – nano ZnO premaz. Na modificiranim uzorcima predobrada HALS spojevima pokazala je negativan učinak u odnosu na uzorke s istim premazima bez HALS spojeva, odnosno promjena boje bila je jednaka ili veća promjeni boje uzoraka premazanih osnovnim premazom, te se može zaključiti da sa stanovišta promjene boje upotreba HALS spojeva nije primjerena za zaštitu toplinski modificiranog drva. Razlog tome može biti promijenjena struktura lignina toplinski modificiranog drva, a time je promijenjeno i međudjelovanje između lignina i HALS spojeva zbog čega oni ne vrše svoju primarnu funkciju stabilizacije lignina.

Rezultati promjene boje uzoraka s premazima koji sadrže nanočestice i pigmente pokazuju da se dodatkom pigmenata najviše stabilizirala boja toplinski modificiranih uzoraka (S-T05P, T-T05P, S-Z2P, T-Z2P) dok je na nemodificiranim uzorcima stabilizacija boje vidljiva samo u početnoj fazi izlaganja (N-T05P, N-Z2P).

Dobiveni rezultati promjene boje tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju pokazuju da toplinski modificirani uzorci jače mijenjaju boju od nemodificiranih uzoraka. Poliakrilatni premazi s TiO₂ nanočesticama učinkovitiji su u zaštiti toplinski modificiranih uzorka od promjene boje tijekom ubrzanog izlaganja nego premazi s ZnO nanočesticama. Povećanjem koncentracije nano TiO₂ povećava se stabilnost boje uzoraka modificiranih na 212 °C. Toplinski modificirano drvo najbolje se može zaštititi od promjene boje primjenom TiO₂ i ZnO nanočestica u kombinaciji s pigmentima. Također, treba napomenuti da vrsta podloge utječe na trend promjene boje premazanih uzoraka zbog prozirnosti premaza.

Kao što je prikazano u poglavlju 4.11.1. u formuli (8) promjena boje računa se pomoću promjena komponenti boje ΔL^* , Δa^* i Δb^* , stoga će se u nastavku objasniti nastale promjene tih komponenti tijekom ubrzanog izlaganja i njihov utjecaj na promjenu boje.

Promjene svjetline (ΔL^*) nepremazanih (kontrolnih) i premazanih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju prikazane su na slici 51.



Slika 51. Promjena svjetline (ΔL^*) nepremazanih i premazanih nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) tijekom ubrzanog izlaganja

Figure 51 Change of lightness (ΔL^*) of uncoated and coated unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) during accelerated exposure

Iz rezultata promjene svjetline primjećuje se da su na početku izlaganja nepremazani nemodificirani uzorci (N-K) potamnili, a daljnjim izlaganjem su svijetlili. Za razliku od njih, modificirani uzorci su u početku izlaganja blago posvijetlili (S-K i T-K), a tijekom izlaganja svijetljenje uzoraka se povećalo (slika 51a). Ove razlike u promjeni svjetline između nepremazanih nemodificiranih i modificiranih uzoraka utjecale su na različiti trend promjene boje nepremazanih nemodificiranih uzoraka u odnosu na modificirane uzorke. Na kraju izlaganja uzorci modificirani na 212 °C posvijetlili su 2,6 puta više od uzoraka modificiranih na 190 °C što može upućivati na to da je veća temperatura modifikacije uzrokovala nastajanje spojeva u drvu koji su jače osjetljivi na svijetljenje pod utjecajem UV svjetlosti.

Može se primijetiti da su bolji rezultati na modificiranim uzorcima dobiveni s nano TiO₂, a na nemodificiranim uzorcima s nano ZnO. Povećanjem koncentracije nano ZnO umanjila se promjena svjetline. Na nemodificiranim uzorcima to je bilo vidljivo od početka izlaganja, a na modificiranim uzorcima stabilizacija svjetline bila je vidljiva nakon duljeg vremena izlaganja. Nadalje, uočava se da je veća koncentracija TiO₂ nanočestica imala relativno mali utjecaj na stabilizaciju svjetline, što Allen i sur. (2002) pripisuju povećanju fotoaktivnosti sustava s povećanjem njihove koncentracije. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da su poliakrilatni premazi s nano TiO₂ učinkovitiji u zaštiti od promjene svjetline toplinski modificiranih uzoraka nego nemodificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja. Također, premazi s nano TiO₂ učinkovitiji su u zaštiti od promjene svjetline toplinski modificiranih uzoraka od premaza s nano ZnO. Veća učinkovitost nano TiO₂ u zaštiti od promjene svjetline imala je utjecaj na veću stabilnost boje (ΔE^*) modificiranih uzoraka obrađenih s nano TiO₂ premazima.

Predobrada nemodificiranih uzoraka otopinom HALS spojeva umanjila je promjenu svjetline sustava s nano TiO₂ i ZnO (slika 51b, c). Međutim, predobradom modificiranih uzoraka otopinom HALS spojeva povećala se promjena svjetline (slika 50d, e, f, g). Razlike u učinkovitosti otopine HALS spojeva na promjenu svjetline utječu i na njezinu učinkovitost stabilizacije promjene boje.

Premazivanjem uzoraka bukovine premazima s pigmentima i nanočesticama najviše se uspjela stabilizirati promjena svjetline što se također, vidi u ukupnoj promjeni boje uzoraka (slika 50, str. 106). Bolji rezultati postignuti su na modificiranim uzorcima koji su neznatno posvijetlili (ΔL^* od 0,1 do 2,6) nego na nemodificiranim uzorcima (ΔL^* od -2,0 do -5,2).

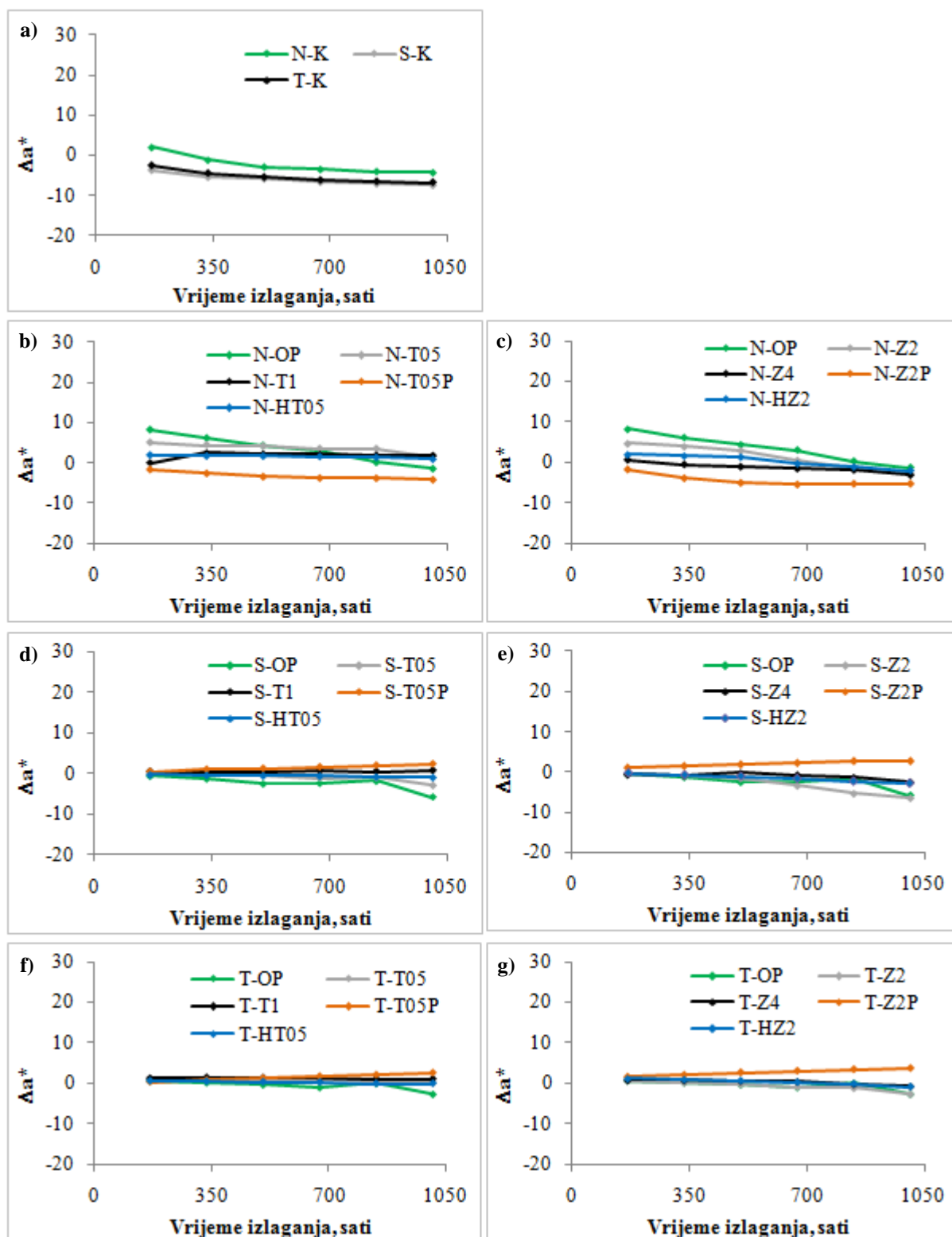
Rezultati promjene svjetline pokazuju da se toplinskom modifikacijom umanjila početna promjena svjetline, ali produljenjem izlaganja oni intenzivno svijetle. Podloga (drvo) ispod premaza imala je utjecaj na rezultate promjene svjetline nakon ubrzanog izlaganja, jer

su premazani nemodificirani uzorci jako potamnili, a premazani modificirani uzorci su posvijetlili. Dodavanjem nano TiO_2 u osnovni premaz umanjila se promjena svjetline, a stabilizacija promjene svjetline u slučaju dodavanja nano ZnO postigla se povećanjem koncentracije. Izrazito dobri rezultati stabilizacije svjetline modificiranih uzoraka dobiveni su premazivanjem premazima s pigmentima, dok se predobrada modificiranih uzoraka otopinom HALS spojeva nije pokazala kao dobro rješenje. Ovo može upućivati da su kemijske promjene u drvu uslijed toplinske modifikacije negativno su utjecale na međudjelovanje spojeva drva i HALS spojeva. Rezultati promjene svjetline imali su veliki utjecaj na ukupnu promjenu boje.

Promjene koordinata a^* i b^* prikazane na slikama 52a i 53a pokazuju da se na nepremazanim nemodificiranim i modificiranim uzorcima tijekom ubrzanog izlaganja smanjio udio crvenog i žutog tona. Na nemodificiranim uzorcima premazanim osnovnim premazom (slika 52b i slika 53b) nakon 168 sati izlaganja povećao se udio crvenog i žutog tona uz izraženije žućenje, a tijekom daljnjeg izlaganja udio crvenog i žutog tona se smanjio što je utjecalo na povećanje promjene boje na početku izlaganja i smanjenje promjene boje daljnjim izlaganjem. Na modificiranim uzorcima premazanim osnovnim premazom promjene su puno manje (slika 52d, f i slika 53d, f). Uočava se blago povećanje udjela žutog tona, dok je na koordinati a^* promjena jedva vidljiva. Izraženija promjena koordinata a^* i b^* modificiranih uzoraka premazanih osnovnim premazom vidljiva je nakon 840 sati izlaganja što se odrazilo na ukupnu promjenu boje (ΔE^*).

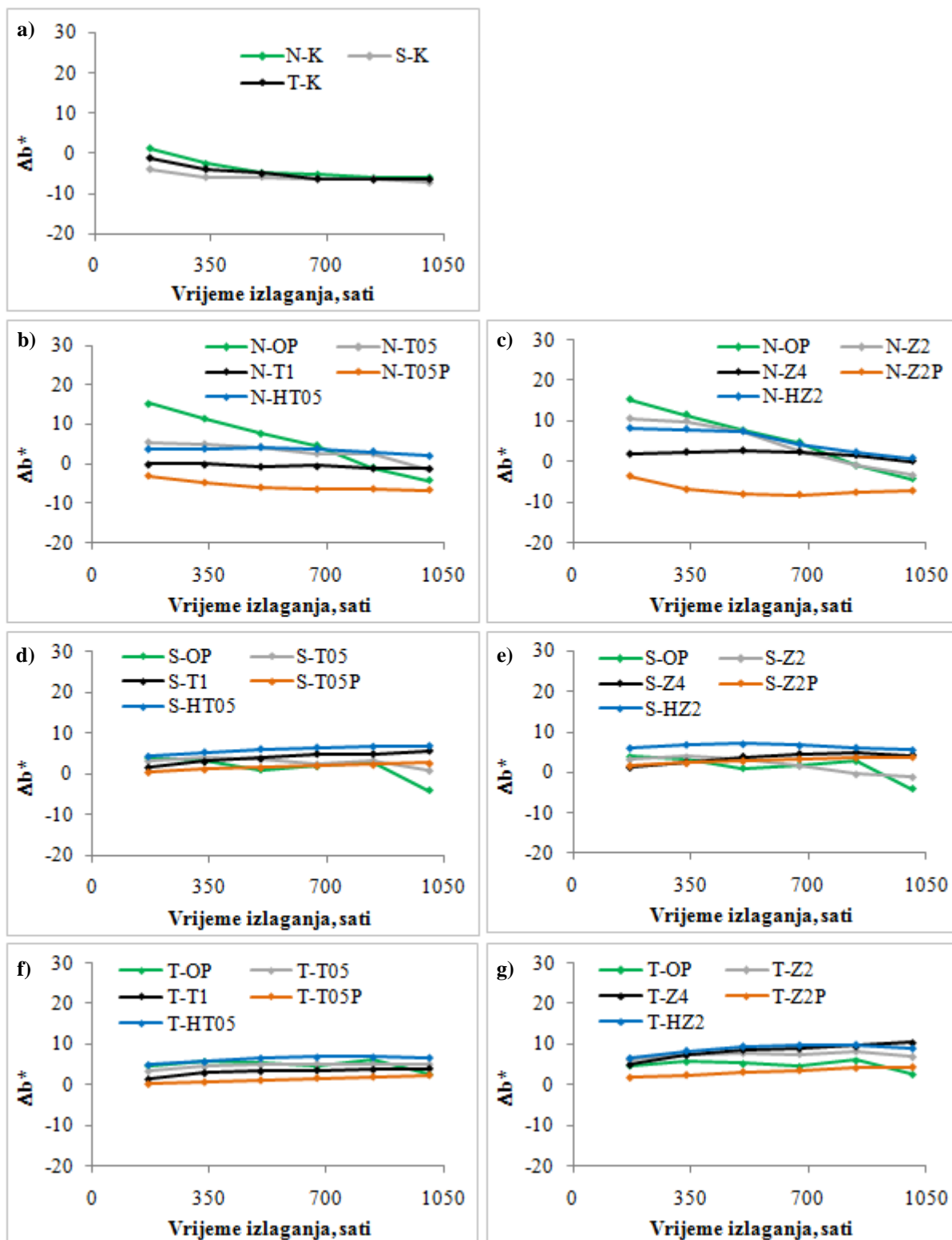
Dodatkom nanočestica u osnovni premaz najviše se stabilizirala promjena koordinata nemodificiranih uzoraka jer je na njima i promjena koordinata a^* i b^* osnovnog premaza bila najveća. Na modificiranim uzorcima dodatkom nanočestica isključio se nagli pad promjene koordinata a^* i b^* nakon 840 sati izlaganja. Koncentracija nanočestica također je imala veći utjecaj na stabilizaciju promjena koordinata a^* i b^* nemodificiranih uzoraka, osobito na stabilizaciju koordinate b^* .

Premazivanje uzoraka premazima s pigmentima imalo je za posljedicu suprotni trend promjene koordinata a^* i b^* na modificiranim uzorcima u odnosu na nemodificirane. Na modificiranim uzorcima tijekom izlaganja povećao se udio crvenog i žutog tona, a na nemodificiranim uzorcima smanjio se udio crvenog i žutog tona. Dodatak pigmenata imao je veći utjecaj na stabilizaciju premaza s nano ZnO . Predobrada uzoraka otopinom HALS spojeva nije imala utjecaj na promjenu koordinata a^* i b^* .



Slika 52. Promjena koordinate a* (Δa^*) nepremazanih i premazanih nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju

Figure 52 Change of coordinate a* (Δa^*) of uncoated and coated unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) during accelerated exposure



Slika 53. Promjena koordinate b^* (Δb^*) nepremazanih i premazanih nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju

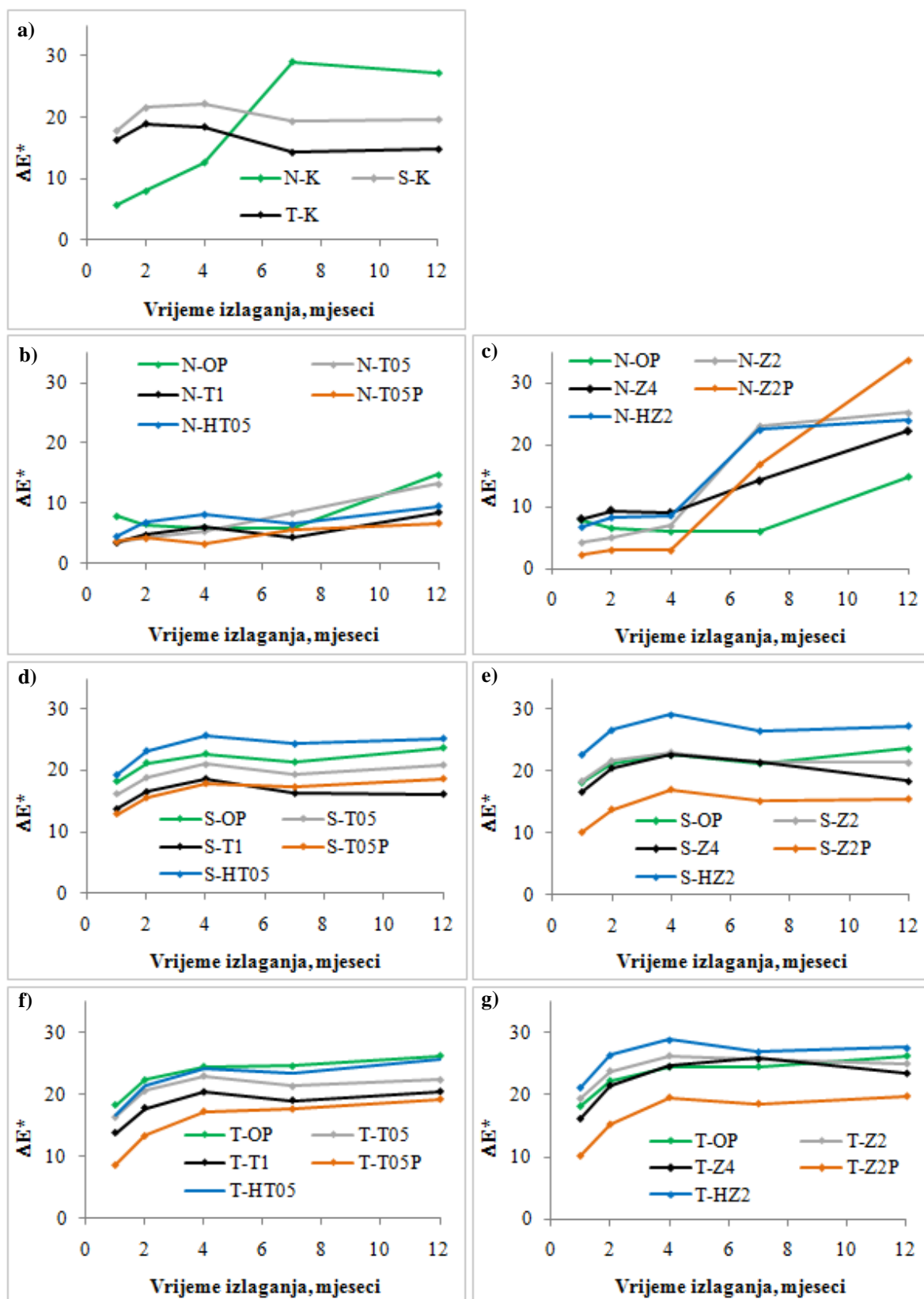
Figure 53 Change of coordinate b^* (Δb^*) of uncoated and coated unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) during accelerated exposure

Prema dobivenim rezultatima promjena komponenti boje L^* , a^* i b^* može se primijetiti da su na promjenu boje nemodificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja veliki utjecaj imale komponente L^* i b^* , dok je na modificiranim uzorcima najveći utjecaj na promjenu boje imala komponenta L^* . To znači da prilikom primjene toplinski modificiranog drva u eksterijeru treba uzeti u obzir svjetljenje njegove površine kada je neobrađeno ili obrađeno transparentnim i polutransparentnim premazima.

5.4.6.3. Promjena boje nepremazanih i premazanih uzoraka tijekom prirodnog izlaganja

Slika 54 prikazuje promjenu boje (ΔE^*) nepremazanih i premazanih uzoraka bukovine tijekom prirodnog izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima. Između nepremazanih nemodificiranih (N-K) i toplinski modificiranih uzoraka (S-K i T-K) primjećuju se različiti trendovi promjene boje (slika 54a). Promjena boje nepremazanih nemodificiranih uzoraka (N-K) bila je najmanja nakon prvog mjeseca izlaganja, nakon čega je intenzivno rasla do sedmog mjeseca i zatim ostala nepromijenjena do kraja izlaganja. Za razliku od trenda promjene boje nemodificiranih uzoraka, na nepremazanim modificiranim uzorcima (S-K i T-K) promjena boje se naglo povećala nakon prvog mjeseca izlaganja i nakon toga je bila relativno stabilna sve do kraja izlaganja. Na kraju prirodnog izlaganja promjena boje modificiranih uzoraka na 190 °C (S-K) bila je 1,4 puta, a modificiranih uzoraka na 212 °C (T-K) 1,8 puta manja od nemodificiranih uzoraka (N-K).

Na nemodificiranim uzorcima drva s osnovnim premazom (N-OP) ističe se naglo povećanje promjene boje nakon sedmog mjeseca izlaganja (slika 54b) jer premaz nije više mogao pratiti dimenzijske promjene drva uslijed razgradnje u početku izlaganja zbog intenzivnog sunčevog zračenja. Naglo povećanje promjene boje uzrokovano je pojavom pukotina (tablica 23, str. 94) i plijesni (tablica 24, str. 97) unutar pukotina. Promjena boje toplinski modificiranih uzoraka s osnovnim premazom (S-OP i T-OP) izražena je već nakon prvog mjeseca izlaganja (54d, f) zbog intenzivnog sunčevog zračenja i visoke temperature na površini tamnog modificiranog drva. Vrijednost ΔE^* modificiranih uzoraka s osnovnim premazom u početku izlaganja bila je vrlo slična vrijednosti ΔE^* nepremazanih modificiranih uzoraka što ukazuje da je promjeni boje sustava drvo – osnovni premaz u velikoj mjeri pridonijela promjena boje modificiranog drva ispod premaza. Dobiveni rezultati upućuju da osnovni poliakrilatni premaz nema zadovoljavajući učinak na zaštitu toplinski modificiranih uzoraka drva od sunčeve svjetlosti i ostalih vanjskih okolišnih utjecaja.



Slika 54. Promjena boje (ΔE^*) nepremazanih i premazanih nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) tijekom prirodnog izlaganja

Figure 54 Colour change (ΔE^*) of uncoated and coated unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) during natural exposure

Na nemodificiranim uzorcima dodatak 0,5 % nano TiO₂ u osnovni premaz (N-T05) umanjio je promjenu boje ali samo u početnoj fazi izlaganja, dok su se dodatkom 1 % nano TiO₂ (N-T1) postigli bolji rezultati tijekom cijelog vremena izlaganja (slika 54b). Na modificiranim uzorcima učinak smanjenja promjene boje s dodatkom TiO₂ (S-T05, S-T1, T-T05 i T-T1) uočen je tijekom cijelog izlaganja (slika 54d, f). Dodatak nano ZnO u osnovni premaz ima negativni učinak na stabilnost boje nemodificiranih uzoraka (N-Z2 i N-Z4) na kojima se značajno povećala promjena boje (slika 54c). Razlog tome je činjenica da su se dodatkom nano ZnO smanjila mehanička svojstva premaza (slika 40, str. 82) zbog kojih je premaz jače pucao (tablica 23, str. 94) i samim time bila je veća pojava plijesni i ljuštenja (tablica 24, str. 97). Na modificiranim uzorcima dodatak nano ZnO nije imao utjecaj na promjenu boje, odnosno promjena boje je bila slična promjeni osnovnog premaza (slika 54e, g). Manja promjena boje nano ZnO premaza na toplinski modificiranim uzorcima posljedica je manjeg pucnja (tablica 23, str. 94) i manje pojave plijesni i ljuštenja (tablica 24, str. 97) jer su modificirani uzorci manje mijenjali dimenzije zbog smanjene upojnosti tekuće vode (slika 38, str. 76) i vodene pare (slika 39, str. 78).

Predobradom nemodificiranih uzoraka otopinom HALS spojeva umanjila se promjena boje u sustavima s nano TiO₂ premazom pred kraj izlaganja (slika 54b) zbog manjeg ljuštenja premaza (tablica 24, str. 97), dok se s nano ZnO premazom nije povećala stabilnost boje ΔE^* . Na modificiranim uzorcima predobrada HALS spojevima pokazala je negativan učinak u odnosu na uzorke s istim premazima bez HALS spojeva (slika 54d-g), odnosno promjena bila je jednaka ili veća promjeni boje uzoraka premazanih osnovnim premazom. Kako je navedeno kod ubrzanog izlaganja, negativan učinak HALS spojeva na promjenu boje toplinski modificiranog drva može se objasniti promijenjenim međudjelovanjem lignina i HALS spojeva zbog promijenjene strukture lignina.

Uporabom premaza koji sadrže pigmente i nanočestice na modificiranim uzorcima postignuti su bolji rezultati tijekom cijelog izlaganja s nano ZnO u odnosu na nano TiO₂ (S-Z2P, T-Z2P) (slika 54e, g), a na nemodificiranim uzorcima (N-Z2P) u početku izlaganja (slika 54c). Premazi s pigmentima i nano TiO₂ imaju slične rezultate promjene boje na nemodificiranim i toplinski modificiranim uzorcima kao i premazi s 1 % nano TiO₂. Jedino su na uzorcima modificiranim na 212 °C premazi s pigmentima i nano TiO₂ (T-T05P) u početku izlaganja značajnije umanjili promjenu boje.

Dobiveni rezultati promjene boje tijekom prirodnog izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima pokazuju da toplinski modificirani uzorci manje mijenjaju boju nakon duljeg vremena izlaganja. Dodatkom TiO₂ nanočestica u osnovni poliakrilatni premaz postiže se

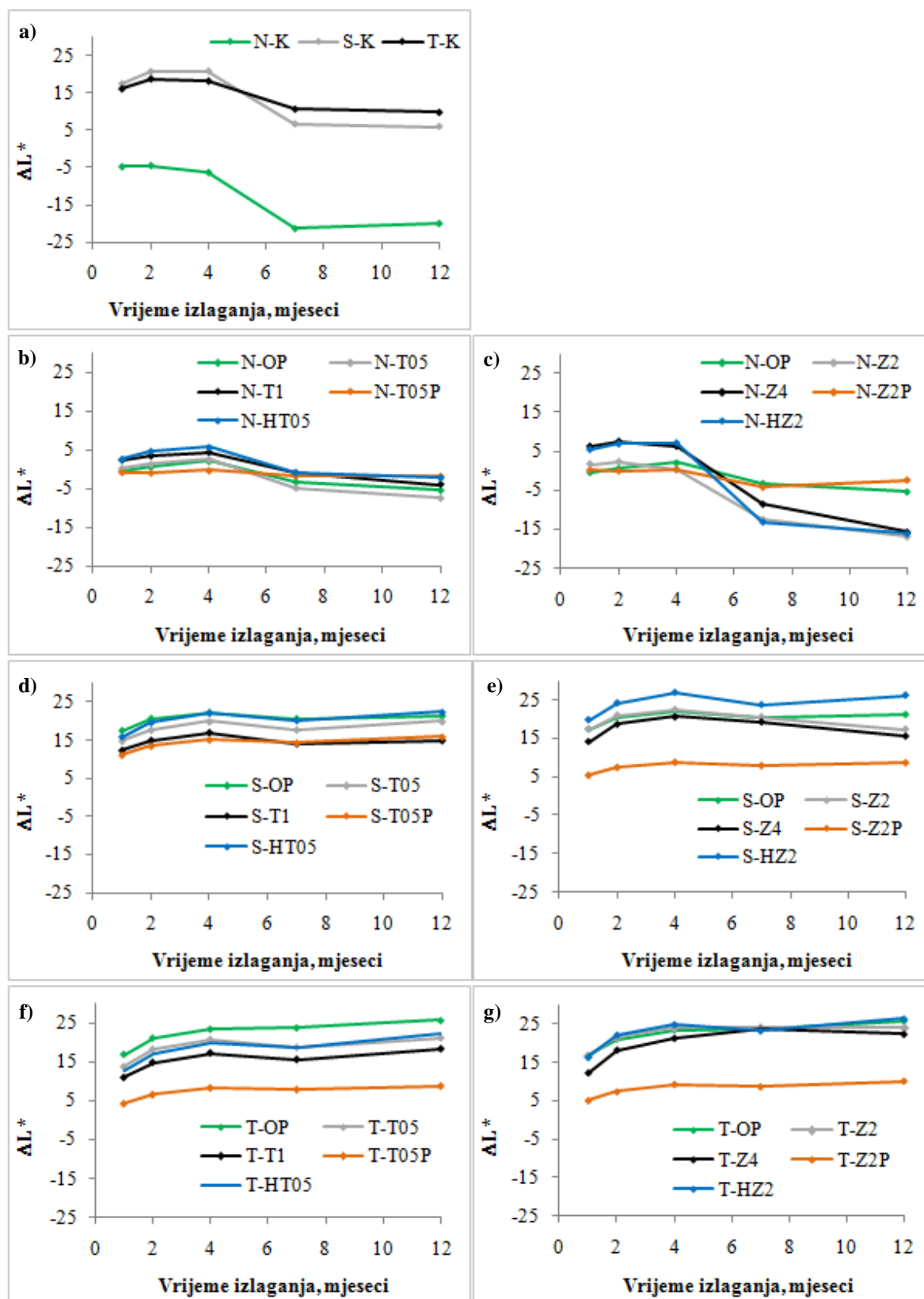
manja promjena boje toplinski modificiranog drva nego dodatkom nano ZnO. Ovaj učinak povećava se s povećanjem koncentracije nanočestica. Dodatak pigmenta u premaz ima veći učinak na stabilizaciju boje uzoraka s nano ZnO nego uzoraka s TiO₂ premaza. Upotreba otopine HALS spojeva nije primjerena za zaštitu toplinski modificiranog drva izloženog vanjskim okolišnim uvjetima. Toplinski modificirano drvo ispod premaza imalo utjecaj na trend promjene boje premazanih uzoraka zbog prozirnosti premaza.

U daljnjem tekstu će se analizirati promjene komponenti boje (ΔL^* , Δa^* i Δb^*) tijekom prirodnog izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima i njihov utjecaj na ukupnu promjenu boje (ΔE^*).

Promjene svjetline (ΔL^*) nepremazanih i premazanih uzoraka tijekom prirodnog izlaganja prikazane su na slici 55. Vidljivo je da modificirani uzorci (S-K i T-K) u početku izlaganja jako posvijetle, a do kraja izlaganja svijetljenje se smanjuje. Za razliku od njih, nemodificirani uzorci u početku blago potamne i do kraja izlaganja se tamnjenje povećava (slika 55a). Velika promjena svjetline (ΔL^*) modificiranih uzoraka u početku izlaganja utjecala je na njihovu veliku promjenu boje na početku izlaganja (slika 54a, str. 114). Konstantna promjena svjetline nemodificiranih i modificiranih uzoraka nakon sedmog tjedna izlaganja poklapa se s konstantnom promjenom boje. Dobiveni rezultati pokazuju da toplinski modificirani uzorci posvijetle tijekom prirodnog izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima, te da promjena svjetline (ΔL^*) ima veliki utjecaj na ukupnu promjenu boje (ΔE^*).

Osnovni premaz umanjio je promjenu svjetline nemodificiranih uzorak (N-OP), ali nije uspio umanjiti promjenu svjetline modificiranih uzoraka (S-OP, T-OP). Modificirani uzorci s osnovnim premazom nakon prvog mjeseca izlaganja jako posvijetle, a daljnjim izlaganjem promjena svjetline relativno je konstantna što ukazuje da osnovni poliakrilatni premaz ne može zaštititi toplinski modificirano drvo od svijetljenja.

Na nemodificiranim uzorcima dodatkom nano TiO₂ u osnovni premaz (N-T05 i N-T1) nije se utjecalo na promjenu svjetline (slika 55b), dok se na modificiranim uzorcima primjećuje smanjenje promjene svjetline s nano TiO₂ (S-T05, S-T1, T-T05 i T-T1) koje je veće što je njegova koncentracija veća (slika 55d, f). Promjena svjetline nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka s nano ZnO premazima nije se smanjila u odnosu na osnovni premaz bez obzira na koncentraciju nano ZnO (slika 55c, e, g). Trend promjene svjetline modificiranih uzoraka s nano TiO₂ i ZnO premazima sličan je trendu ukupne promjene boje.



Slika 55. Promjena svjetline (ΔL^*) nepremazanih i premazanih nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) tijekom prirodnog izlaganja

Figure 55 Change of lightness (ΔL^*) of uncoated and coated unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) during natural exposure

Rezultati promjene svjetline uzoraka s premazima koji sadrže nanočestice i pigmente pokazuju da se dodatkom pigmenata najviše umanjila promjena svjetline toplinski modificiranih uzoraka na 212 °C s nano TiO₂ (T-T05P) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 i 212 °C s nano ZnO (S-Z2P i T-Z2P). Međutim, smanjenje promjene svjetline odrazilo se samo na smanjenje ukupne promjene boje modificiranih uzoraka premazima s nano ZnO (slika 54, str. 114).

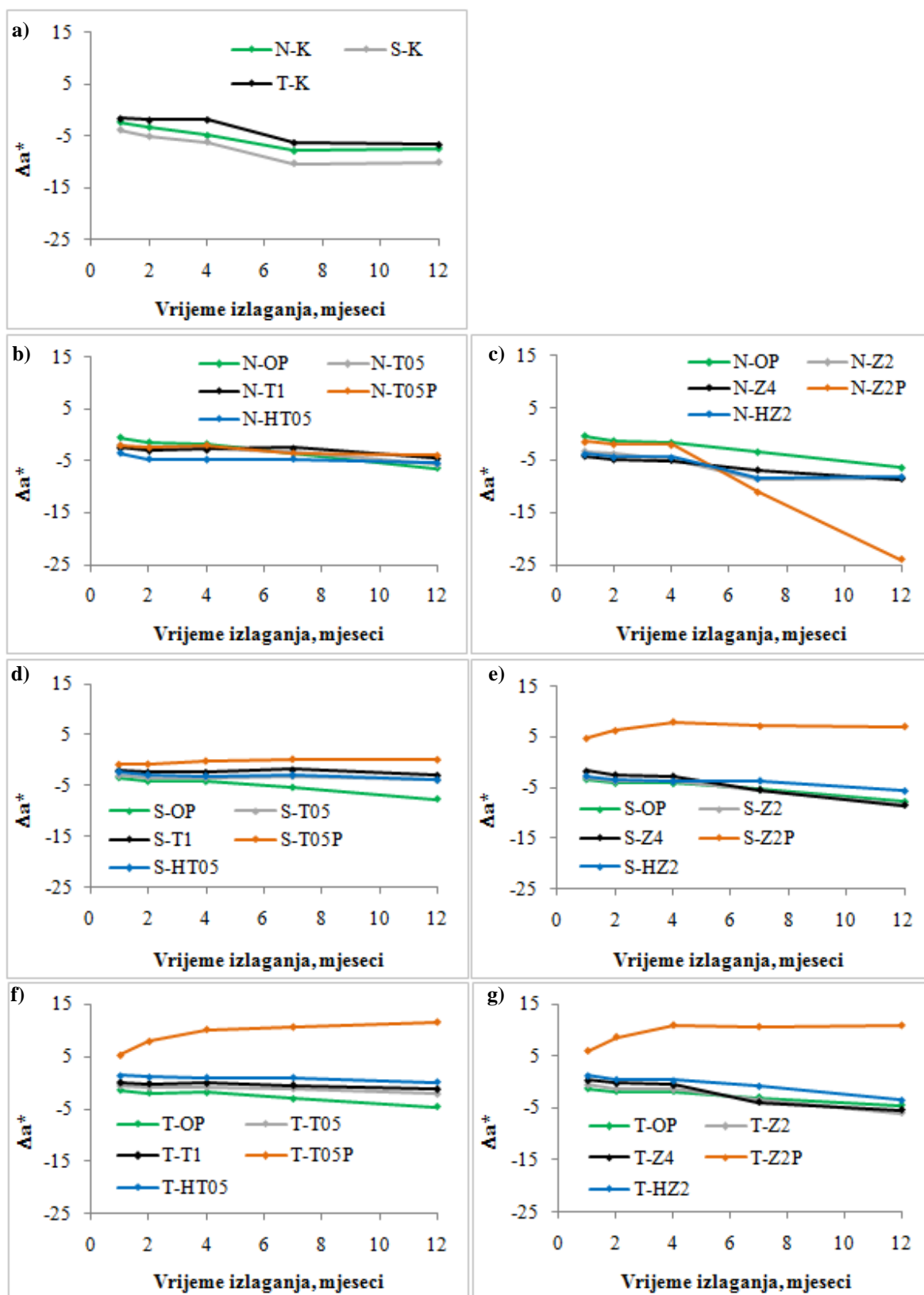
Dobiveni rezultati promjene svjetline tijekom prirodnog izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima pokazuju da toplinski modificirano drvo intenzivno svijetli. Nanočestice TiO₂ učinkovitije štite toplinski modificirane uzorke od promjene svjetline tijekom prirodnog izlaganja nego ZnO nanočestice. Povećanjem koncentracije nano TiO₂ povećala se stabilnost svjetline toplinski modificiranih uzoraka. Dodatak pigmenta pozitivno utječe na zaštitna svojstva premaza s nano TiO₂ i ZnO na toplinski modificiranom drvu. Predobradom nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka otopinom HALS nije se stabilizirala promjena svjetline u sustavima s TiO₂ i ZnO nanočesticama.

Promjene koordinate a* nepremazanih i premazanih uzoraka tijekom prirodnog izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima prikazane su na slici 56. Rezultati pokazuju da na nepremazanim nemodificiranim (N-K) i toplinski modificiranim uzorcima (S-K i T-K) dolazi do smanjenja udjela crvenog tona, odnosno povećanja udjela zelenog tona (slika 56a), te da nema velike razlike u promjeni koordinate a* između nepremazanih nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka.

Osnovni premaz nije utjecao na promjenu koordinate a* nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka. Također, primjećuje se kao i na nepremazanim uzorcima, smanjenje udjela crvenog tona.

Dobiveni rezultati pokazuju da zbog malih promjena koordinate a* nepremazanih uzoraka i uzoraka premazanih osnovnim premazom, nanočestice nisu imale veliki utjecaj na stabilizaciju koordinate a* (slika 56b-f). Također, povećanje koncentracije nanočestica nije uvjetovalo smanjenje promjena koordinate a*.

Rezultati promjene koordinate a* uzoraka s premazima koji sadrže nanočestice i pigmente pokazuju da se dodatkom pigmenata najviše promijenila koordinata a* (povećanje udjela crvenog tona) toplinski modificiranih uzoraka na 212 °C u kombinaciji s nano TiO₂ (T-T05P) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 i 212 °C u kombinaciji s nano ZnO (S-Z2P i T-Z2P).



Slika 56. Promjena koordinate a^* (Δa^*) nepremazanih i premazanih nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) tijekom prirodnog izlaganja

Figure 56 Change of coordinate a^* (Δa^*) of uncoated and coated unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) during natural exposure

Na nemodificiranim uzorcima promjena koordinate a^* premaza s pigmentima i nano TiO_2 (N-T05P) jednaka je kao i promjena koordinate a^* osnovnog premaza (N-OP), dok se na premazima s pigmentima i nano ZnO (N-Z2P) značajno smanjio udio crvenog tona nakon četvrtog mjeseca izlaganja zbog ljuštenja premaza s površine drva (tablica 24, str. 97) koje je imalo utjecaj na ukupno promjenu boje (slika 54, str. 114).

Dobiveni rezultati promjene koordinate a^* tijekom prirodnog izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima pokazuju da se koordinata a^* malo mijenja na toplinski modificiranom drvu. Dodatak nanočestica i predobrada HALS spojevima nije imala značajan utjecaj na stabilizaciju koordinate a^* .

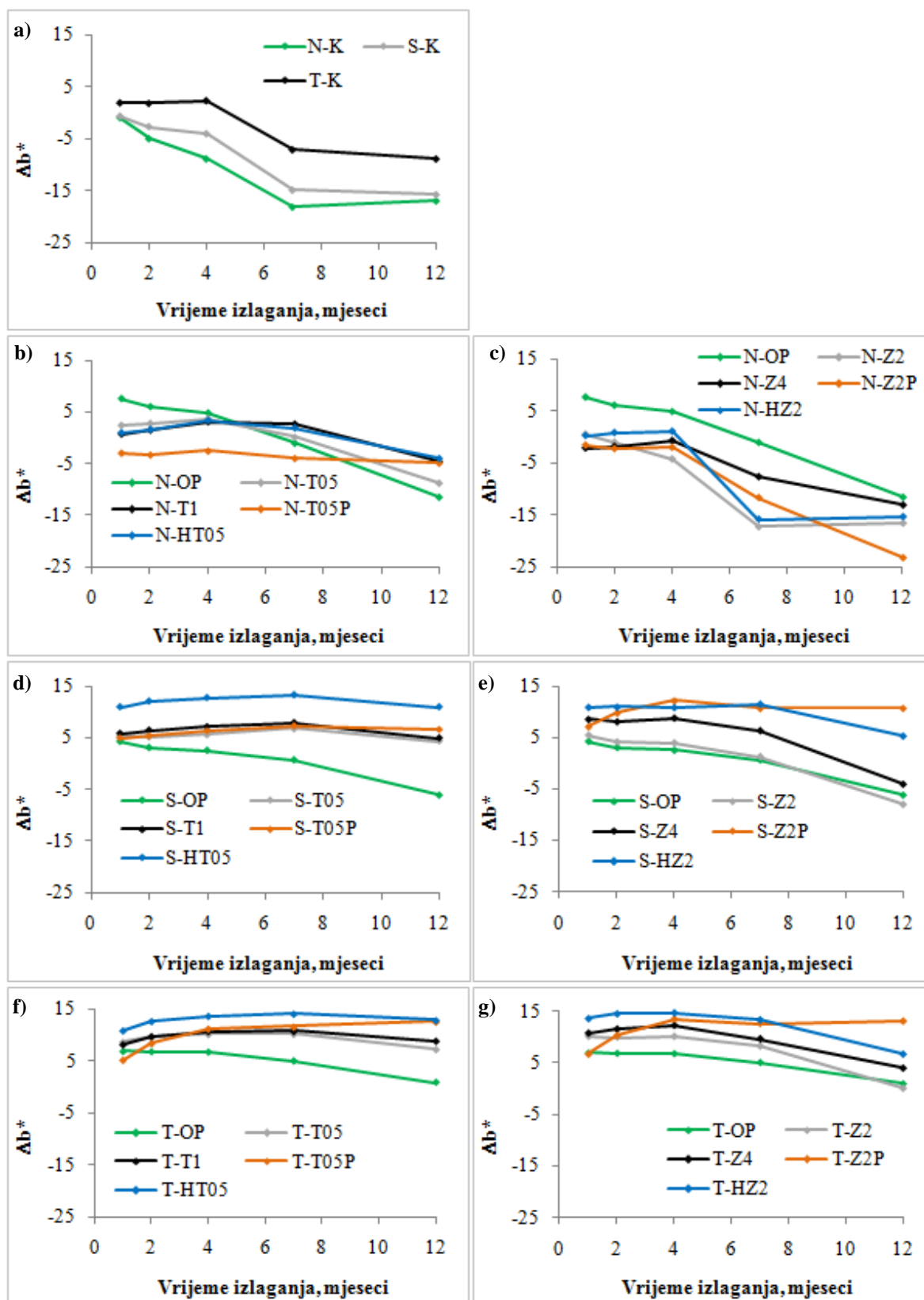
Promjena koordinate b^* nepremazanih nemodificiranih (N-K) i toplinski modificiranih uzoraka (S-K i T-K) bila je vrlo mala nakon prvih mjesec dana izlaganja, a s produljenjem izlaganja smanjio se udio žutog tona (slika 57a). Smanjenje udjela žutog tona umanjilo se povećanjem temperature modifikacije uzoraka drva.

Prvih mjesec dana prirodnog izlaganja osnovnog premaza na nemodificiranim (N-OP) i toplinski modificiranim uzorcima (S-OP i T-OP) uzrokovalo je povećanje udjela žutog tona, a daljnjim izlaganjem udio žutog tona se smanjio.

Dodatak nano TiO_2 u osnovni premaz umanjio je promjenu koordinate b^* nemodificiranih uzoraka (N-T05 i N-T1) tijekom prirodnog izlaganja (slika 57b). Na modificiranim uzorcima obrađenima premazima s nano TiO_2 (S-T05, S-T1, T-T05 i T-T1) vrijednosti promjene koordinate b^* veće su nego na uzorcima obrađenima osnovnim premazom (S-OP i T-OP). Dodatak nano ZnO nije imao utjecaj na stabilizaciju koordinate b^* nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka.

Predobrada nemodificiranih uzoraka otopinom HALS spojeva nije utjecala na stabilnosti koordinate b^* sustava s nano TiO_2 i ZnO , dok je na modificiranim uzorcima predobrada povećala promjenu koordinate b^* sustava s nano TiO_2 i ZnO .

Premazi s pigmentima i nano TiO_2 najviše su smanjili promjenu koordinate b^* nemodificiranih uzoraka (N-T05P), dok je na modificiranim uzorcima promjena koordinate b^* jednaka kao i na premazima samo s nano TiO_2 . Na nemodificiranim uzorcima premazi s pigmentima i nano ZnO (N-Z2P) umanjili su promjenu koordinate b^* samo do četvrtog mjeseca izlaganja zbog ljuštenja premaza (tablica 24, str. 97), što je rezultiralo i većom promjenom boje nakon četvrtog mjeseca izlaganja (slika 54c, str. 114).



Slika 57. Promjena koordinate b^* (Δb^*) nepremazanih i premazanih nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) tijekom prirodnog izlaganja

Figure 57 Change of coordinate b^* (Δb^*) of uncoated and coated unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) during natural exposure

Premazi s pigmentima i nano ZnO na modificiranim uzorcima (S-Z2P i T-Z2P) uzrokovali su povećanje udjela žutog tona do četvrtog mjeseca izlaganja, a nakon toga se koordinata b^* više nije mijenjala jer se smanjio intenzitet sunčevog zračenja. Ovakav trend promjene također je vidljiv na promjeni boje (slika 54e, g, str. 114). Dobiveni rezultati pokazuju da je dodatak TiO_2 i ZnO nanočestica povećao promjenu koordinate b^* sustava toplinski modificirano drvo - premaz.

Prema rezultatima promjene komponenti L^* , a^* i b^* tijekom prirodnog izlaganja toplinski modificiranog drva vanjskim okolišnim uvjetima može se zaključiti da dodatak TiO_2 i ZnO nanočestica umanjuje promjenu komponente L^* , a povećavaju promjenu komponente b^* sustava toplinski modificirano drvo - premaz, dok na promjenu komponente a^* nema učinka.

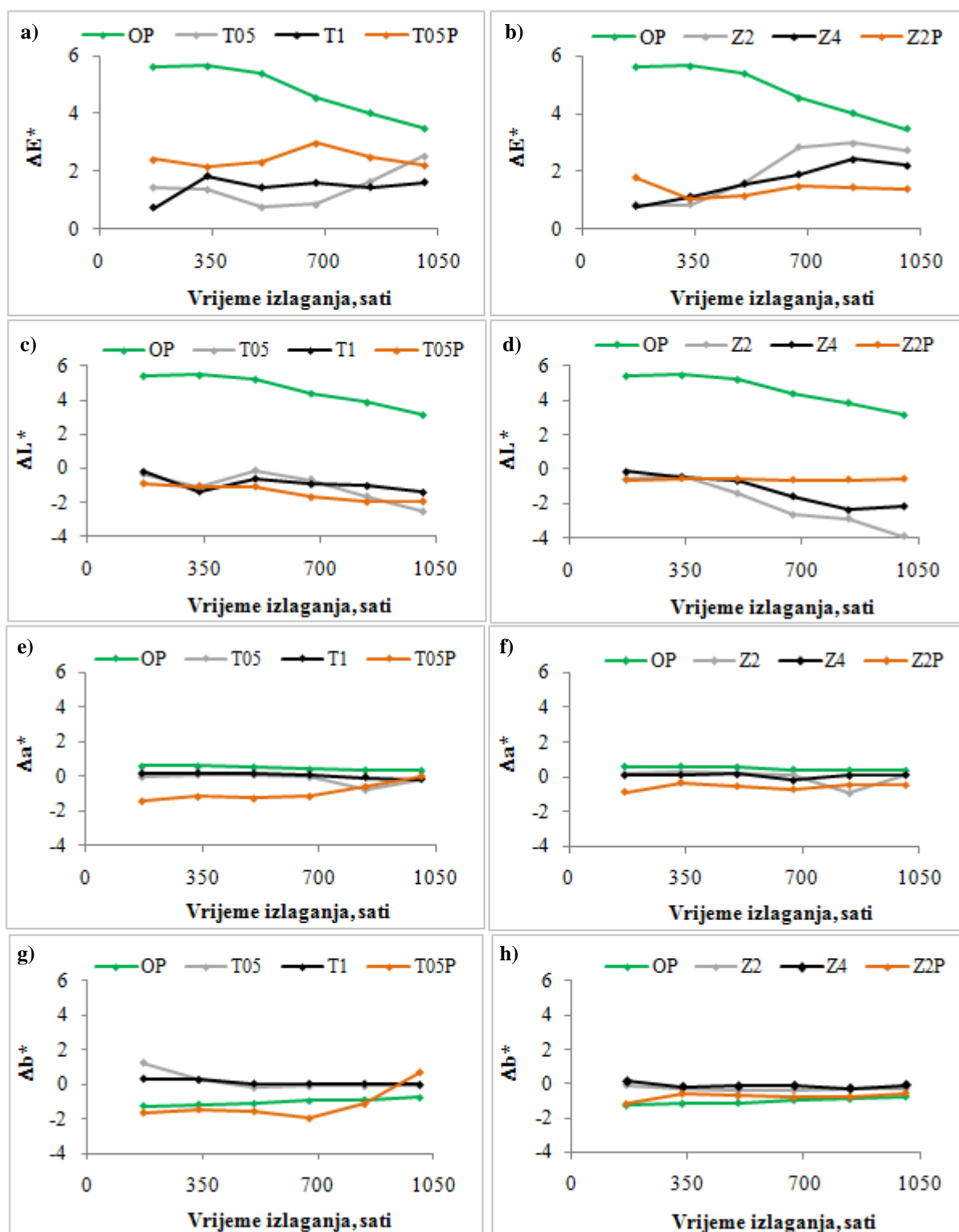
5.4.6.4. Promjena boje slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja

Promjena boje (ΔE^*) slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja prikazana je na slici 58. Rezultati pokazuju da se dodatkom nano TiO_2 i ZnO umanjila promjena boje osnovnog premaza, posebno na početku izlaganja (slika 58a, b). Povećanjem koncentracije nano TiO_2 stabilizirala se promjena boje, dok se povećanjem koncentracije nano ZnO umanjila promjena boje poliakrilatnog premaza od polovice izlaganja.

Dobiveni rezultati pokazuju da se dodatkom TiO_2 i ZnO nanočestica smanjila promjena boje poliakrilatnog vodenog premaza. Veća koncentracija nano ZnO nije rezultirala boljom stabilnošću boje, dok pigmenti imaju veću ulogu u stabilnosti boje premaza s nano ZnO. Međutim, uzorci drva obrađeni premazima s pigmentima i nano ZnO jače su promijenili boju nego premazi s pigmentima i nano TiO_2 . Premazi s nano ZnO zbog krtosti nisu mogli pratiti dimenzijske promjene drva zbog čega im se smanjila zaštitna funkcija.

Dobivene vrijednosti ΔL^* pokazuju značajnu promjenu svjetline osnovnog premaza koja je utjecala na ukupnu promjenu boje (ΔE^*). Promjena svjetline osnovnog premaza smanjila se dodatkom nano TiO_2 i ZnO (slika 58c i d). Premazi s nano TiO_2 i ZnO u početku izlaganja su neznatno promijenili svjetlinu, ali se daljnjim izlaganjem povećavalo tamnjenje i to više na premazima s nano ZnO. Isto tako su u svojem istraživanju Cristea i sur. (2010) utvrdili da premazi s nano TiO_2 i ZnO pokazuju tendenciju tamnjenja tijekom ubrzanog izlaganja UV svjetlosti. Dodatak pigmenata nije imao utjecaj na promjenu svjetline premaza s nano TiO_2 , dok se promjena svjetline premaza s nano ZnO značajno smanjila dodatkom

pigmenta i nije se mijenjala tijekom izlaganja što je utjecalo na smanjenje ukupne promjene boje.



Slika 58. Promjena boje (ΔE^*) i komponenti boje (ΔL^* , Δa^* i Δb^*) slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja

Figure 58 Colour change (ΔE^*) and change of colour components (ΔL^* , Δa^* i Δb^*) of free coating films during accelerated exposure

Dodatkom nano TiO₂ i ZnO smanjila se promjena koordinate a* (slika 58e, f) i b* (slika 58g, h) osnovnog premaza. Za razliku od nanočestica, dodatkom pigmenata u premaz najviše se povećala promjena koordinate a* i to više na premazima s nano TiO₂ (T05P). Ova promjena odnosi se na smanjenje udjela crvenog tona što pokazuje da je UV zračenje utjecalo na crveni pigment u premazu.

Na promjenu boje (ΔE^*) premaza s TiO₂ i ZnO nanočesticama najviše je utjecala promjena svjetline (ΔL^*), dok je na promjenu boje premaza koji sadrže pigmente i nanočestice veći utjecaj imala promjena koordinata a* i b*.

5.4.6.5. Promjena boje uzoraka drva iza slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi u kojoj mjeri UV zračenje utječe na promjenu boje drva (podloge) ispod poliakrilatnog premaza.

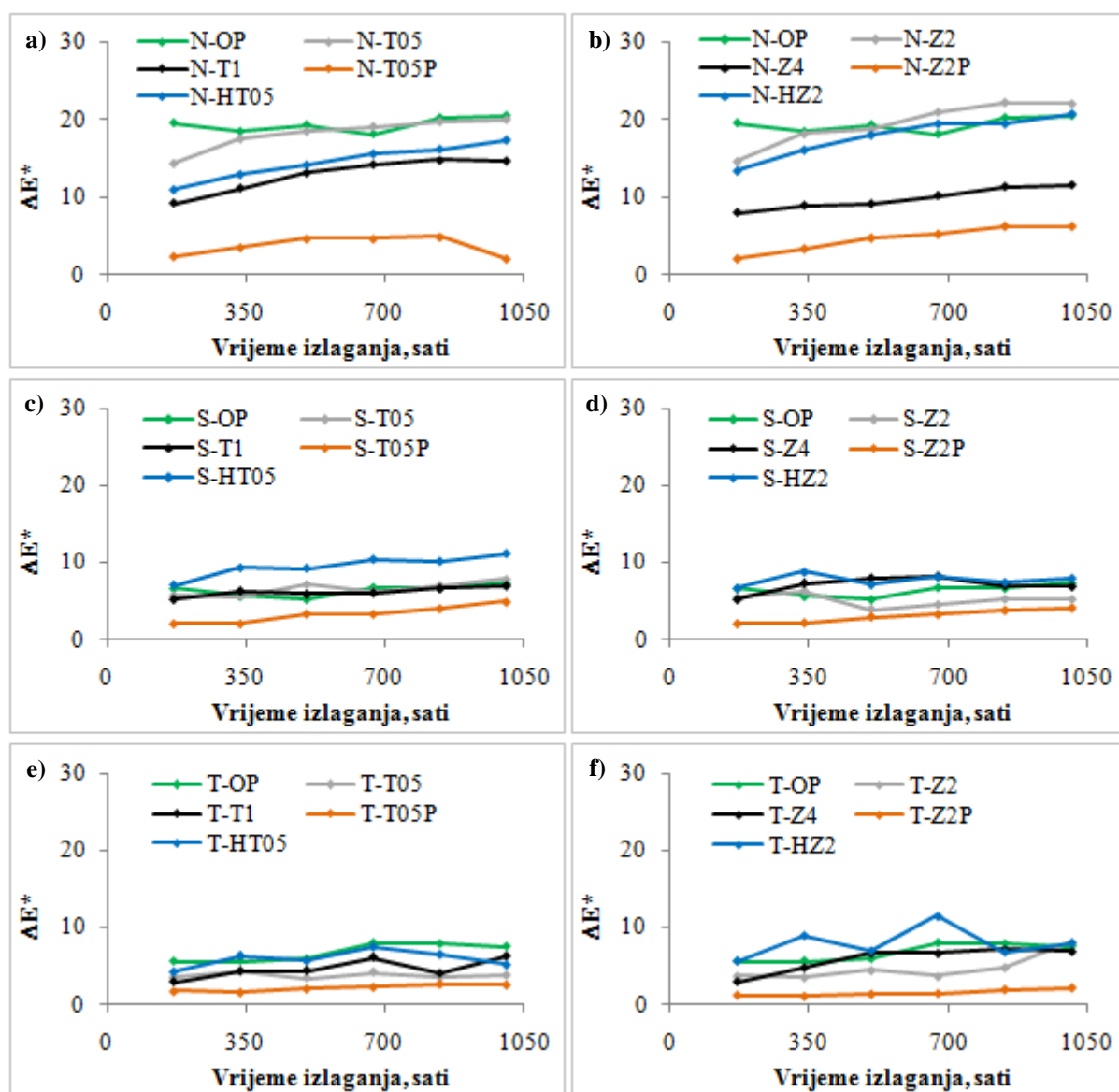
Promjena boje (ΔE^*) uzoraka nemodificirane i toplinski modificirane bukovine iza slobodnih filmova ispitivanih premaza tijekom ubrzanog izlaganja UV svjetlosti prikazana je na slici 59. Izlaganjem iza osnovnog premaza nemodificirani uzorci jako su promijenili boju već nakon 168 sati izlaganja i ona se više nije značajno mijenjala daljnjim izlaganjem. Međutim, modificirani uzorci iza osnovnog premaza više su nego dvostruko manje promijenili boju od nemodificiranih uzoraka tijekom izlaganja i boja se također, nije značajno promijenila nakon prvih 168 sati izlaganja. Ovaj rezultat upućuje na veću stabilnost toplinski modificiranog drva prema UV zračenju.

Prikazani rezultati na slici 59 pokazuju da dodatak nano TiO₂ i ZnO ima mali učinak na stabilizaciju boje uzoraka modificiranih na 190 °C iza filmova premaza, dok je na višoj temperaturi modifikacije (212 °C) taj učinak bolji. Nadalje, povećanje koncentracije nanočestica (TiO₂ s 1 na 2 % i ZnO s 2 na 4 %) nema učinka na povećanje stabilnosti boje modificiranih uzoraka iza slobodnih filmova premaza.

Predobrada otopinom HALS spojeva, za razliku od nemodificiranih uzoraka, imala je negativan učinak na promjenu boje iza premaza s nano TiO₂ i ZnO zbog promijenjene strukture lignina. Promjena boje modificiranih uzoraka se povećala ili je bila jednaka promjeni boje uzoraka premazanih osnovnim premazom.

Rezultati promjene boje uzoraka iza slobodnih filmova premaza koji sadrže nanočestice i pigmente pokazuju da se dodatkom pigmenata stabilizirala boja nemodificiranih

(N-T05P, N-Z2P) i toplinski modificiranih uzoraka (S-T05P, T-T05P, S-Z2P, T-Z2P), što se može objasniti smanjenjem transmitancije tih premaza (slika 46, str. 91).



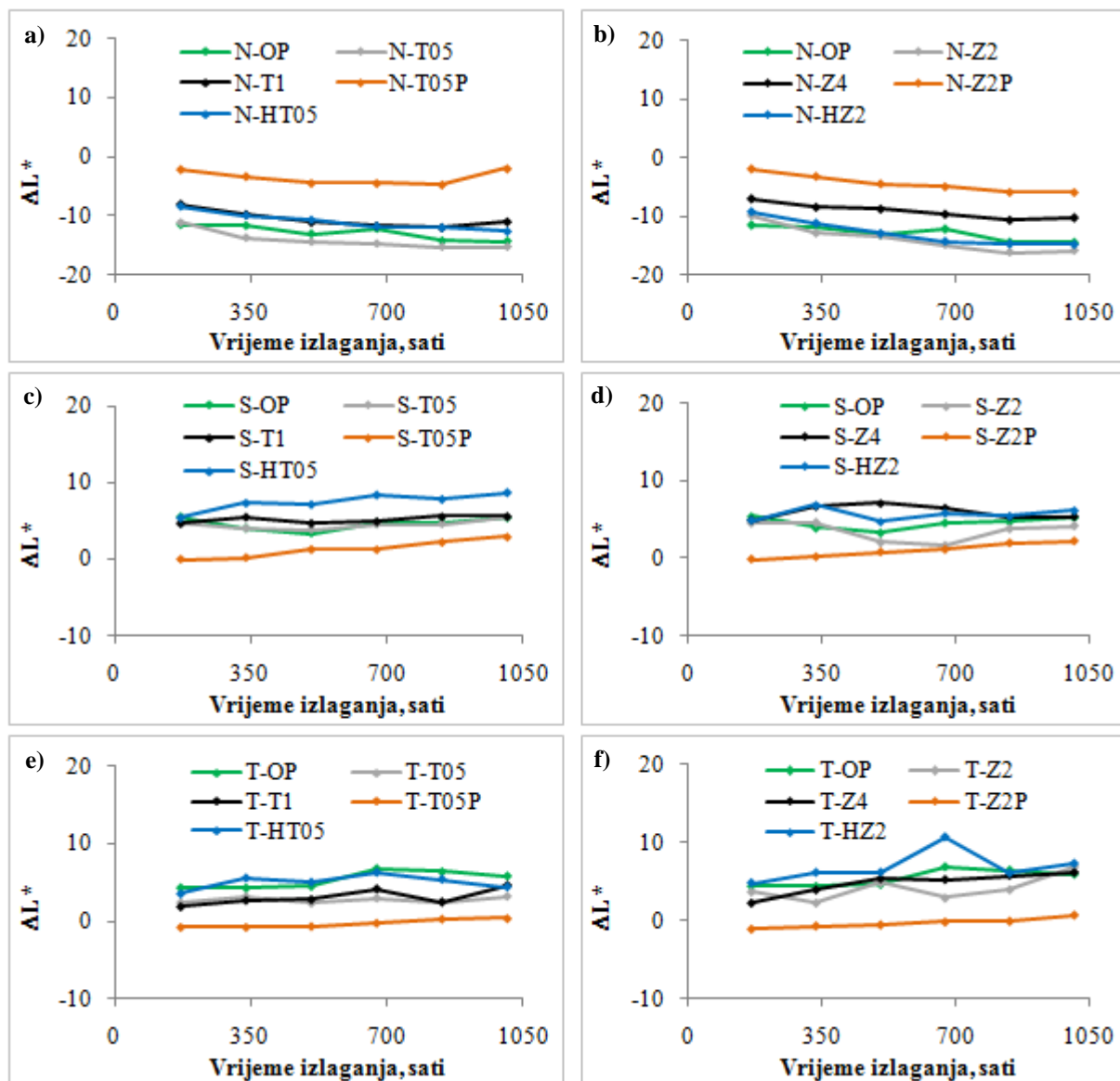
Slika 59. Promjena boje (ΔE^*) nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) iza slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja

Figure 59 Colour change (ΔE^*) of unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) covered with free-films of coatings during accelerated exposure

Dobiveni rezultati promjene boje uzoraka iza slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju pokazuju da toplinski modificirani uzorci manje mijenjaju boju od nemodificiranih uzoraka. Dodatkom nanočestica u osnovni poliakrilatni premaz nije se umanjila promjena boje modificiranih uzoraka iza filmova premaza. Toplinski

modificirano drvo može se zaštititi od promjene boje primjenom premaza s pigmentima. Učinkovitost ove zaštite veća je na uzorcima modificiranim na višoj temperaturi.

Promjena svjetline (ΔL^*) nemodificiranih uzoraka iza osnovnog premaza pokazuje tamnjenje uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja (slika 60). Za razliku od nemodificiranih uzoraka, modificirani uzorci su svijetlili iza osnovnog premaza, ali je vrijednost ΔL^* bila manja nego na nemodificiranim uzorcima.



Slika 60. Promjena svjetline (ΔL^*) nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) iza slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja

Figure 60 Change of lightness (ΔL^*) of unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) covered with free-films of coatings during accelerated exposure

Nanočestice TiO_2 i ZnO manje koncentracije u premazu (N-T05 i N-Z2) nisu umanjile promjenu svjetline nemodificiranih uzoraka (slika 60a, b). Na modificiranim uzorcima nanočestice manje koncentracije u premazu umanjile su promjenu svjetline u početku ubrzanog izlaganja na uzorcima modificiranim na $190\text{ }^\circ\text{C}$ (slika 60c, d), a na uzorcima modificiranim na $212\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom cijelog izlaganja (slika 60e, f). Povećanjem koncentracije nanočestica (TiO_2 s 1 na 2 % i ZnO s 2 na 4 %) smanjila se promjena svjetline nemodificiranih uzoraka. Međutim, na modificiranim uzorcima povećanje koncentracije nano TiO_2 nije utjecalo na promjenu svjetline, dok je povećanje koncentracije nano ZnO povećalo promjenu svjetline modificiranih uzoraka. Ovo povećanje svjetline nije bilo očekivano i potrebno ga je dodatno istražiti kako bi se utvrdio mogući uzrok.

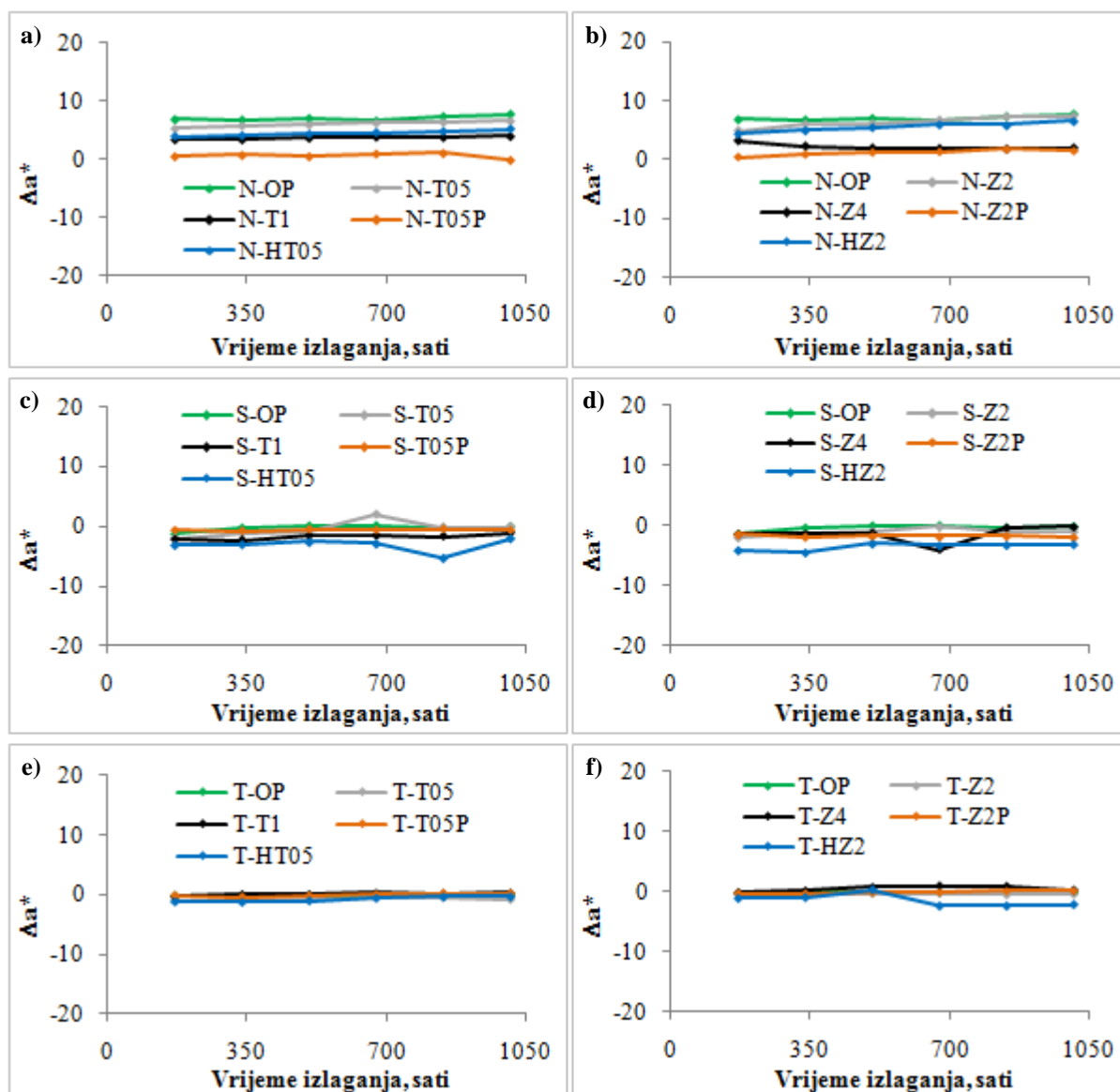
Jednako kao i prilikom izlaganja premazanih uzoraka, otopina HALS spojeva povećala je promjenu svjetline modificiranih uzoraka.

Rezultati promjene svjetline uzoraka iza slobodnih filmova premaza koji sadrže nanočestice i pigmente pokazuju da se dodatkom pigmenata stabilizirala svjetlina nemodificiranih (N-T05P, N-Z2P) i toplinski modificiranih uzoraka (S-T05P, T-T05P, S-Z2P, T-Z2P).

Na slici 61 prikazane su promjene koordinate a^* , a na slici 62 promjene koordinate b^* nemodificiranih i modificiranih uzoraka iza slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju. Rezultati pokazuju da se na nemodificiranim uzorcima iza osnovnog premaza povećao udio crvenog i žutog tona, a na modificiranim uzorcima neznatno se smanjio udio crvenog tona i povećao udio žutog tona. Dodatkom nano TiO_2 i ZnO u osnovni premaz u većoj koncentraciji smanjila se promjena koordinata a^* i b^* nemodificiranih uzoraka. Na modificiranim uzorcima iza premaza dodatak nano TiO_2 i ZnO nije imao utjecaj na promjenu koordinata a^* i b^* . Predobrada nemodificiranih uzoraka otopinom HALS spojeva smanjila je promjenu koordinata a^* i b^* iza premaza s nano TiO_2 (N-HT05), dok se iza premaza s nano ZnO (N-HZ2) nije povećala stabilnost koordinata a^* i b^* . Na modificiranim uzorcima predobradom otopinom HALS spojeva promjena koordinate a^* se povećala ili je bila jednaka promjeni koordinate a^* uzoraka iza osnovnog premaza.

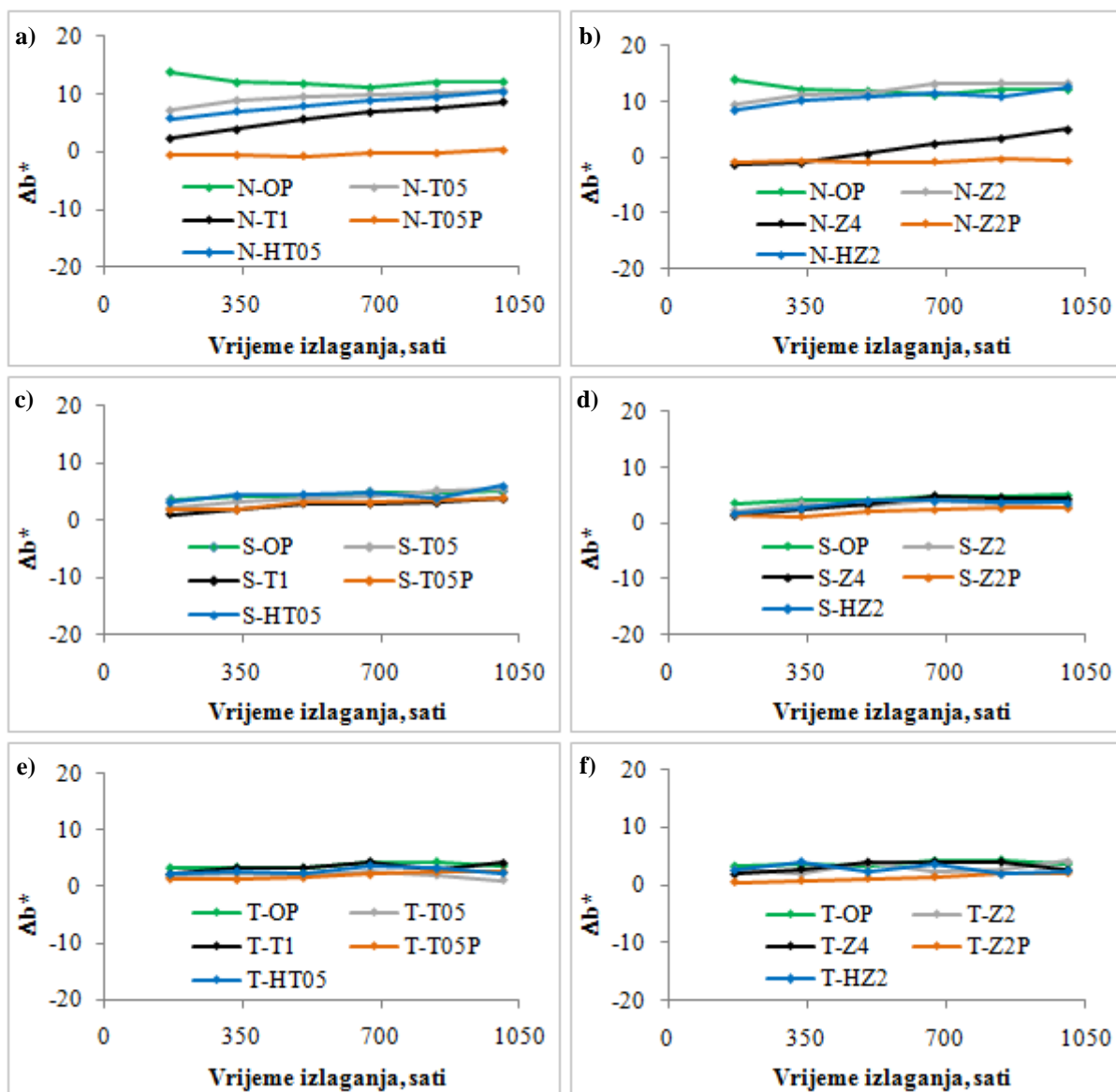
Rezultati promjene koordinata a^* i b^* uzoraka iza slobodnih filmova premaza koji sadrže nanočestice i pigmente pokazuju da se dodatkom pigmenata stabilizirala promjena koordinata a^* i b^* nemodificiranih uzoraka (N-T05P, N-Z2P), a na toplinski modificiranim uzorcima (S-T05P, T-T05P, S-Z2P, T-Z2P) pigmenti nisu imali utjecaj na promjenu koordinate a^* i b^* .

Dobiveni rezultati pokazuju da promjena svjetline ima dominantni utjecaj na promjenu boje modificiranih uzoraka izloženih iza slobodnih filmova premaza. Nadalje, promjena koordinate a* tijekom ubrzanog izlaganja smanjila se povećanjem temperature modifikacije, dok temperatura modifikacije nije imala utjecaj na promjenu koordinate b* iza slobodnih filmova premaza. Dodatak nanočestica i pigmenta nema utjecaj na promjenu koordinata a* i b* modificiranih uzoraka.



Slika 61. Promjena koordinate a* (Δa^*) nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) iza slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja

Figure 61 Change of coordinate a* (Δa^*) of unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) covered with free-films of coatings during accelerated exposure



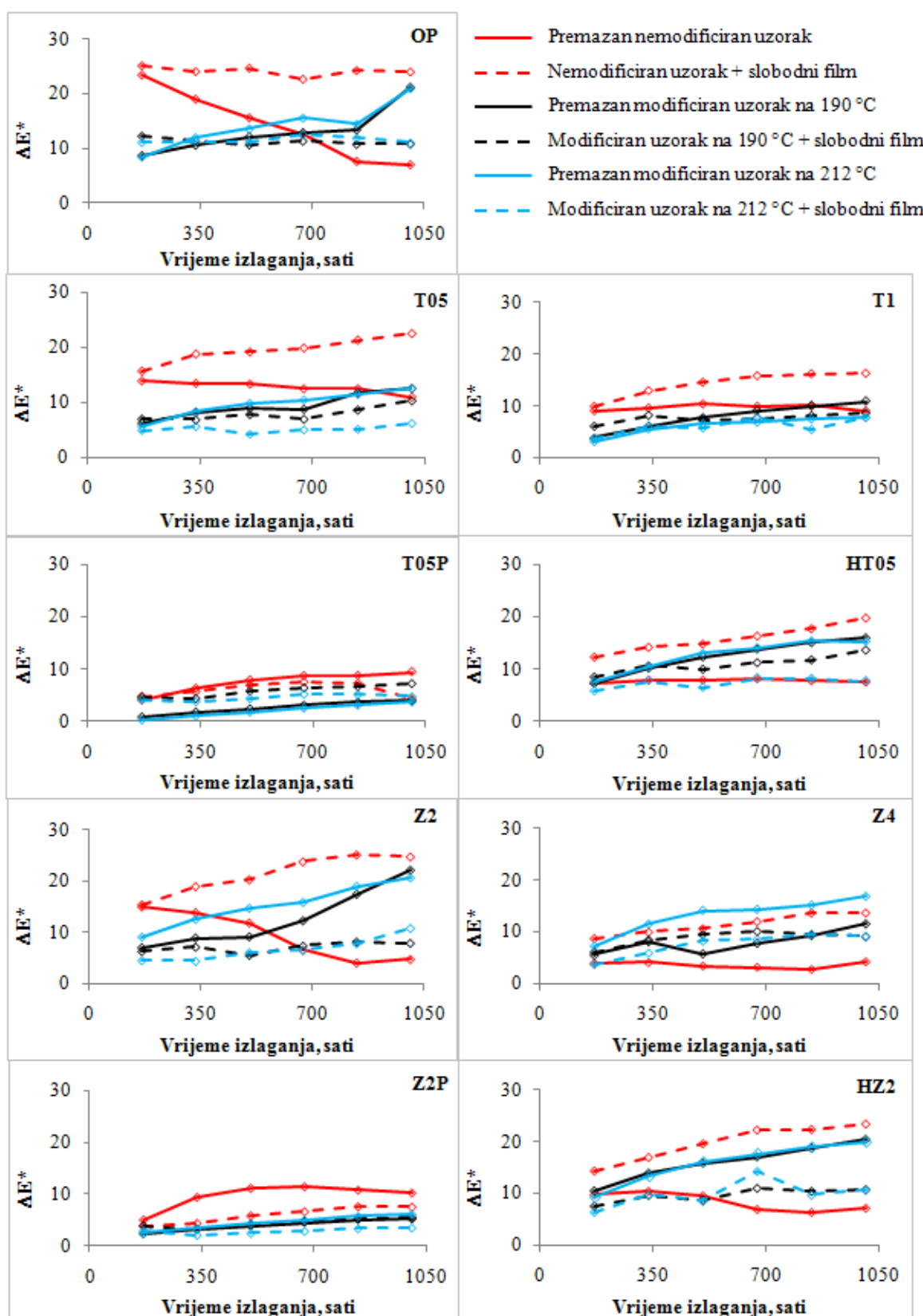
Slika 62. Promjena koordinate b^* (Δb^*) nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) iza slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja

Figure 62 Change of coordinate b^* (Δb^*) of unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) covered with free-films of coatings during accelerated exposure

5.4.6.6. Usporedba promjene boje sustava drvo – slobodni film s uzorcima drva obrađenima ispitivanim premazima tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju

Ovom usporedbom željelo se utvrditi u kojoj mjeri promjena boje sustava drvo – slobodni film odgovara promjeni boje premazanih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja, odnosno u kojoj se mjeri može simulirati promjena boje premazanih uzoraka. Promjena boje sustava drvo – slobodni film dobivena je zbrojem promjene boje slobodnih filmova premaza i promjene boje uzoraka drva izloženih iza slobodnih filmova. Prvo što se može uočiti na slici 63 je velika razlika u promjeni boje između premazanih uzoraka i sustava drvo – slobodni film na nemodificiranim uzorcima, posebno za osnovni premaza (OP) i premaz s 2 % nano ZnO (Z2). Za razliku od nemodificiranih uzoraka na modificiranim uzorcima promjene boje između premazanih uzoraka i sustava drvo – slobodni film puno su sličnije. To može upućivati da je tekuća voda, koja se uklonila izlaganjem uzoraka drva iza slobodnih filmova, imala veći utjecaj na promjenu boje premazanih nemodificiranih uzoraka zbog većeg pucanja i ljuštenja premaza, te pojave plijesni. Razlike u vrijednostima između zbroja promjene boje (slobodni film + uzorak) i promjene boje premazanih uzoraka pokazuju da međudjelovanje premaza i drva, te penetracija premaza u lumene površine drva utječu na ukupnu promjenu boje. Zbog toga premazano drvo čini novi sustav koji treba promatrati kao cjelinu. Međudjelovanje premaza i drva imalo je najveći utjecaj na promjenu boje nemodificiranih uzoraka, a najmanji na promjenu boje modificiranih uzoraka na 212 °C. Nadalje, promjena boje premazanih nemodificiranih uzoraka tijekom izlaganja se povećavala, a zbroj promjene boje (slobodni film + nemodificirani uzorak) se smanjio, jer su uzorci drva iza slobodnih filmova manje tamnili i žutjeli nego premazani uzorci. To nije bio slučaj na modificiranim uzorcima na kojima je trend promjene boje premazanih uzoraka bio jednak trendu zbroja promjene boje (slobodni film + modificirani uzorak).

Može se zaključiti da je promjena boje sustava drvo – slobodni film sličnija promjeni boje premazanih toplinski modificiranih uzoraka drva i premazanim modificiranim uzorcima drva na kojima se premaz manje ljuštio i pucao. Odnosno, što je premazano drvo postojanije tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima, to će njegova promjena boje biti sličnija promjeni boje sustava drvo – slobodni film.



Slika 63. Promjena boje premazanih uzoraka i zbroj promjene boje slobodnih filmova premaza i uzoraka drva iza njih tijekom ubrzanog izlaganja

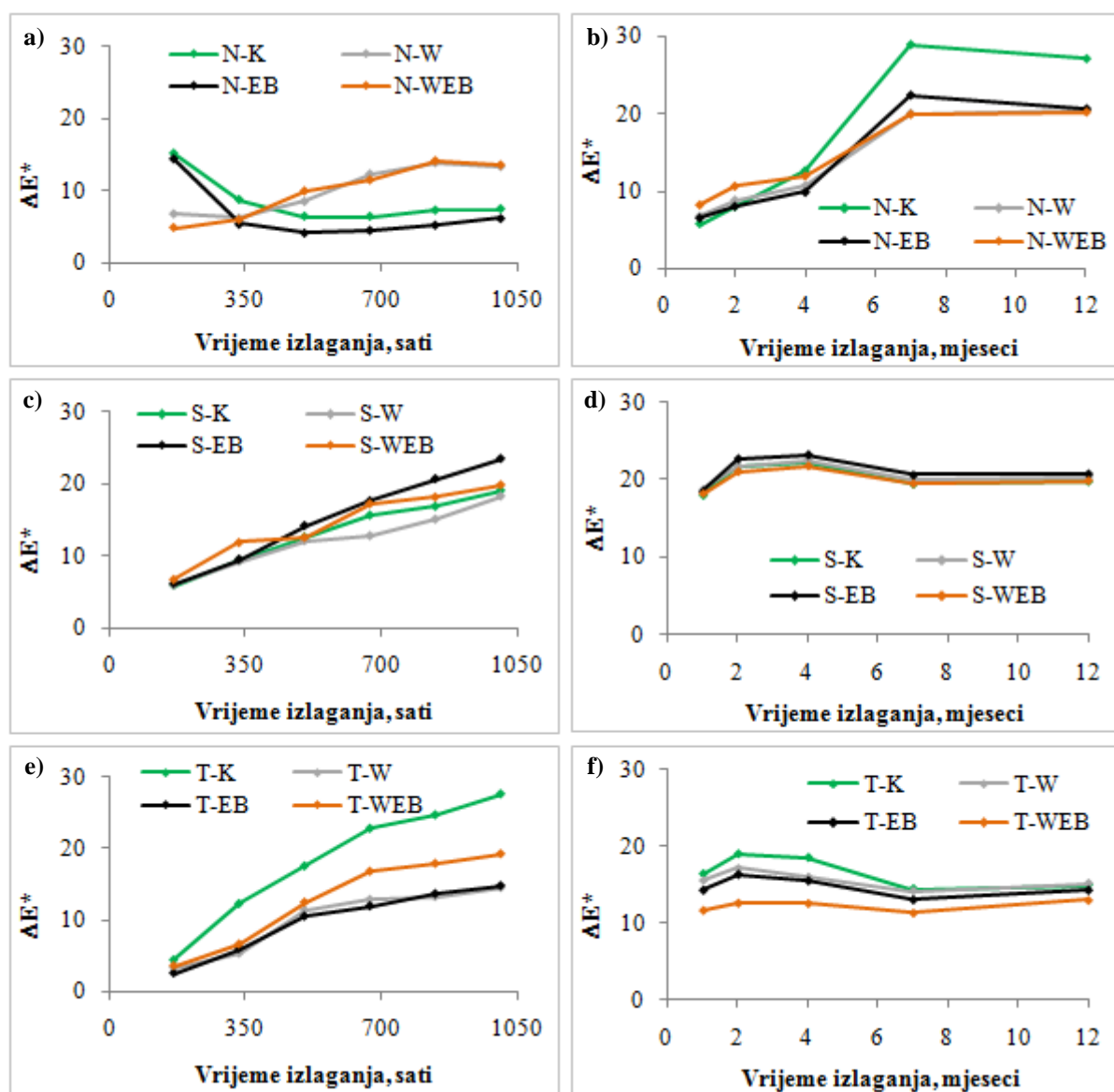
Figure 63 Colour change of coated samples and the sum of colour change of free-films of coatings and samples of wood covered with free-films during accelerated exposure

5.4.6.7. Promjena boje ekstrahiranih uzoraka drva

Ekstraktivne tvari predstavljaju velik broj kemijskih spojeva, ali njihov udio u drvu je mali. Prema literaturi udio ekstrakta u bukovini izoliranog pomoću smjese etanol-benzena je 1,4 %, a izoliranog pomoću vruće vode 0,9 % (Fengel i Wegener, 2003). Korištene su dvije vrste otapala (voda kao polarno otapalo i smjesa etanol-benzena kao polarno-nepolarno otapalo) jer se dio ekstraktivnih tvari izolira s polarnim, a dio s nepolarnim otapalima. U prijašnjim istraživanjima Nzokou i Kamdem (2006) navode da su najvažniji ekstraktivi izolirani vodom iz crvenog hrasta (*Quercus rubra* L.), crne trešnje (*Prunus serotina* Ehrh.) i crvenog bora (*Pinus resinosa* Aiton) kondenzirani tanini i vodotopivi ugljikohidrati niske molekulske mase, a Ajoung i Breese (1998) navode da se smjesom etanol-benzena iz pai drva (*Azelia africana* Smith) izoliraju aromatski spojevi srednje polarnosti i mala količina nepolarnih alifatskih spojeva. U dosadašnjim istraživanjima na nemodificiranom drvu Maldas i Kamdem (1999), Nzokou i Kamdem (2006) i Chang i sur. (2010) navode da ekstraktivi mogu djelovati kao antioksidansi i na taj način štite drvo od promjene boje. Međutim, Diouf i sur. (2006) u svojem istraživanju nisu uspjeli utvrditi povezanost antioksidacijskih svojstava ekstraktiva i sadržaja fenola na stabilnost boje drva.

Nakon ekstrakcije nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka nije bila vidljiva promjena boje prostim okom. Promjena boje (ΔE^*) ekstrahiranih uzoraka tijekom ubrzanog i prirodnog izlaganja prikazana je na slici 64. Rezultati ubrzanog izlaganja pokazuju da nemodificirani neekstrahirani uzorci (N-K) i nemodificirani uzorci ekstrahirani u etanol-benzenu (N-EB) imaju jednak trend promjene boje uz manje vrijednosti na ekstrahiranim uzorcima (slika 64a). Nemodificirani uzorci ekstrahirani u vodi (N-W) i kombinacijom vode i etanol-benzena (N-WEB) imali su potpuno drugačiji trend promjene boje od neekstrahiranih uzoraka i uzoraka ekstrahiranih samo etanol-benzenom. To ukazuje da pojedina vrsta ekstraktiva različito utječe na promjenu boje nemodificirane bukovine ubrzano izloženih u QUV uređaju. Promjena boje nemodificiranih uzoraka tijekom prirodnog izlaganja razlikuje se od ubrzanog izlaganja. Prirodnim izlaganjem ekstrahiranih nemodificiranih uzoraka u prva četiri mjeseca izlaganja nije bilo razlike u promjeni boje u odnosu na neekstrahirane uzorke (slika 64b), a nakon četvrtog mjeseca izlaganja promjena boje ekstrahiranih uzoraka bila je manja od neekstrahiranih uzoraka i nije bilo razlike između vrste ekstrakcije. Ovi rezultati su u suprotnosti s istraživanjima koje su proveli Maldas i Kamdem (1999), Nzokou i Kamdem (2006) i Chang i sur. (2010) koji su utvrdili da ekstraktivi štite drvo od promjene boje, ali

njihova istraživanja nisu provedena na bukovini. To ukazuje da uloga ekstraktiva na promjenu boje drva ovisi o vrsti drva.



Slika 64. Promjena boje (ΔE^*) ekstrahiranih nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) tijekom ubrzanog (a, c i e) i prirodnog izlaganja (b, d i f)

Figure 64 Colour change (ΔE^*) of extracted unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) during accelerated (a, c i e) and natural (b, d i f) exposure

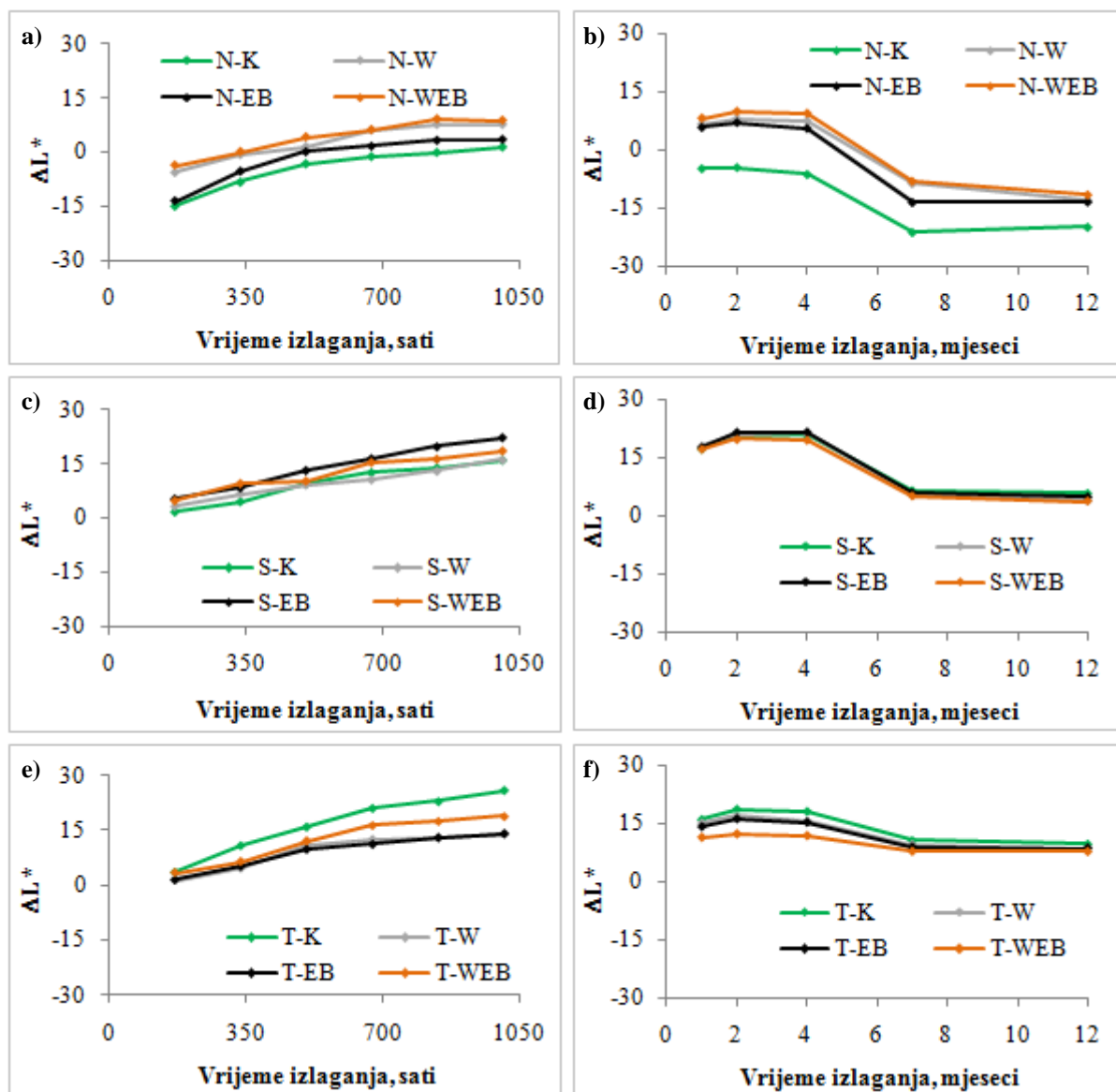
Na temelju rezultata ekstrahiranih uzoraka modificiranih na 190 °C može se zaključiti da se njihovom ekstrakcijom nije utjecalo na promjenu boje tijekom ubrzanog (slika 64c) i prirodnog izlaganja (slika 64d). Međutim, ekstrakcijom uzoraka modificiranih na 212 °C umanjila se promjena boje tijekom ubrzanog izlaganja (64e). Tako je promjena boje na kraju ubrzanog izlaganja uzoraka modificiranih na 212 °C ekstrahiranih u vodi (T-W) i etanol-

benzenu (T-EB) bila je 47 % manja od kontrolnih uzoraka, a promjena boje uzoraka modificiranih na 212 °C ekstrahiranih kombinacijom vode i etanol-benzena (W-WEB) 30 % manja od neekstrahiranih uzoraka. Usprkos smanjenju promjene boje, ona je bila i dalje izražena na ekstrahiranim uzorcima nakon ubrzanog izlaganja.

Za razliku od ubrzanog izlaganja, promjena boje ekstrahiranih toplinski modificiranih uzoraka na 212 °C tijekom prirodnog izlaganja bila je manja od neekstrahiranih uzoraka samo do polovice izlaganja (64f). Tijekom prirodnog izlaganja uzoraka modificiranih na 212 °C najmanje su promijenili boju uzorci iz kojih su izolirani ekstraktivi topivi u vodi i etanol-benzenu (T-WEB). Međutim, tijekom ubrzanog izlaganja uzorci iz kojih su izolirani ekstraktivi topivi u vodi i etanol-benzenu (T-WEB) najviše su promijenili boju u odnosu na ekstrahirane uzorake što je teško objašnjivo i potrebno je provesti dodatna istraživanja.

Od komponenti boje L^* , a^* i b^* ekstrahiranih uzoraka najviše se promijenila komponenta L^* (svjetlina), pa će u nastavku biti objašnjena njena promjena tijekom ubrzanog i prirodnog izlaganja. Ekstrahiranjem nemodificiranih uzoraka umanjilo se tamnjenje uzorka tijekom ubrzanog (slika 65a) i prirodnog izlaganja (65b). Najmanje su promijenili svjetlinu nemodificirani uzorci ekstrahirani u vodi i u kombinaciji vode i etanol-benzena. To je u skladu s istraživanjem Nzokoua i Kamdema (2006) u kojem su utvrdili da odstranjivanje vodenog ekstrakta iz drva značajno utječe na promjenu svjetline drva tijekom ubrzanog izlaganja kombinaciji UV svjetlosti i vode. Na modificiranim uzorcima na 190 °C nema razlike u promjeni svjetline neekstrahiranih i ekstrahiranih uzoraka tijekom ubrzanog (slika 65c) i prirodnog izlaganja (slika 65d) kao ni u promjeni boje (slika 64c, d). Na modificiranim uzorcima na 212 °C može se vidjeti da je trend promjene svjetline jednak trendu promjene boje, te se može vidjeti da im se ekstrakcijom smanjilo svijetljenje i to više tijekom ubrzanog izlaganja (slika 65e).

Rezultati promjene boje i svjetline ekstrahiranih uzoraka pokazuju da ekstraktivi povećavaju promjenu boje i svijetljenje toplinski modificiranog drva na 212 °C tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju i dijelom tijekom prirodnog izlaganja. Utjecaj ekstrakta na promjenu boje i svjetline toplinski modificiranog drva na 212 °C izraženije je tijekom ubrzanog izlaganja, jer je tijekom prirodnog izlaganja pojava plijesni imala veliki utjecaj na promjenu boje.



Slika 65. Promjena svjetline (ΔL^*) ekstrahiranih nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) tijekom ubrzanog (a, c i e) i prirodnog izlaganja (b, d i f)

Figure 65 Change of lightness (ΔL^*) of extracted unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) during accelerated (a, c i e) and natural (b, d i f) exposure

5.4.7. Promjena sjaja

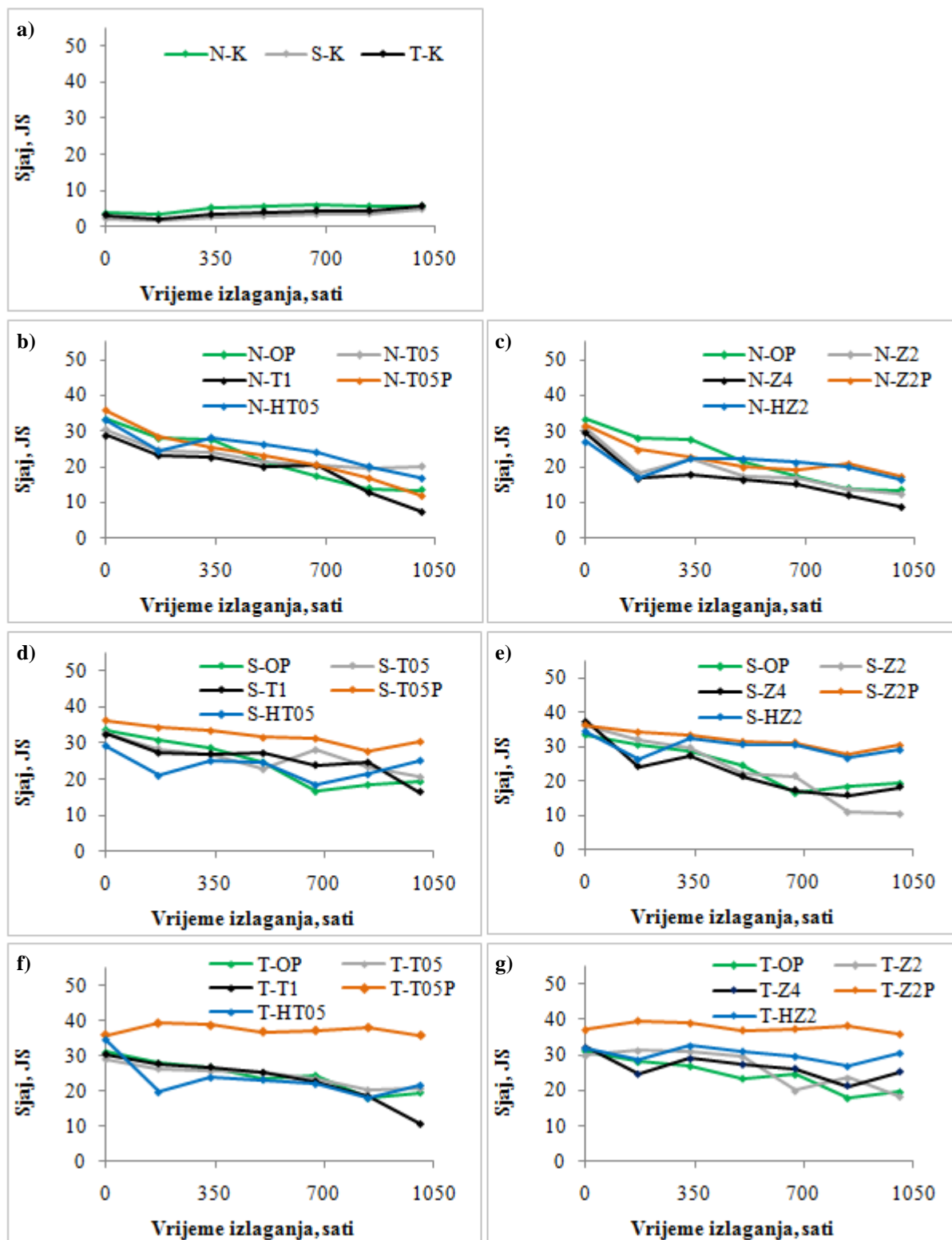
5.4.7.1. Promjena sjaja uzoraka drva

Gubitak sjaja narušava estetski izgled proizvoda i značajno ovisi o stupnju razgradnje površine. On je uz promjenu boje prvi znak propadanja površine. Na sjaj utječe vrsta drva, presjek drva, boja drva, način obrade, upotrijebljeni premaz, debljina i broj slojeva premaza, glatkoća premaza i podloge, starost drva i premaza, te mjesto uporabe (Živković, 2004).

Toplinska modifikacija uzrokovala je smanjenje sjaja bukovine, što su također utvrdili Korkut i sur. (2013) na trešnjevini (*Prunus avium* L.). Uzrok smanjenja sjaja potrebno je dodatno istražiti jer je u dosadašnjim istraživanjima potvrđeno da se toplinskom modifikacijom smanjuje hrapavost drva (Korkut i sur., 2013; Yildiz i sur., 2013) što bi za posljedicu trebalo imati povećanje sjaja. Sjaj nepremazanih nemodificiranih i modificiranih uzoraka blago se povećavao tijekom ubrzanog izlaganja (slika 66a). Ovo povećanje sjaja nije bilo očekivano jer su Yildiz i sur. (2013) utvrdili da ubrzano izlaganje u QUV uređaju uzrokuje povećanje hrapavosti nemodificirane i toplinski modificirane jasenovine (*Fraxinus excelsior* L.). Iz rezultata promjene sjaja nepremazanih uzoraka (slika 66a) može se zaključiti da toplinska modifikacija nije imala bitan utjecaj na promjenu sjaja bukovine.

Premazivanjem uzoraka nemodificirane i toplinski modificirane bukovine povećao se sjaj što je bilo i očekivano jer se time dobila glađa površina. Najveće povećanje sjaja prije izlaganja zabilježeno je premazivanjem uzoraka modificiranih na 212 °C što se može povezati s tamnom bojom tih uzoraka. Wicks i sur. (2001) utvrdili su da kod premaza jednake hrapavosti tamniji premaz ima veći sjaj od svjetlijeg.

Ubrzano izlaganje vanjskim okolišnim uvjetima na svim je premazanim uzorcima (nemodificiranim i modificiranim) uzrokovalo smanjenje sjaja. Krivulje sjaja premazanih nemodificiranih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja imaju sličan trend smanjenja sjaja bez obzira na vrstu premaza (slika 66b, c). Razlog tome je pojava pukotina na svim premazima i razgradnja površine što je značajno utjecalo na smanjenje sjaja kao što su utvrdili i Cristea i sur. (2010). Premazivanjem modificiranih uzoraka premazima koji sadrže pigmente i nanočestice smanjio se gubitak sjaja uzoraka modificiranih na 190 °C (slika 66d, e), dok na uzorcima modificiranim na 212 °C nije bilo promjene sjaja tijekom ubrzanog izlaganja (slika 66f, g). Premazi s pigmentima održali su sjaj tijekom ubrzanog izlaganja zbog manje pojave pukotina i manje promjene boje što upućuje na manju razgradnju površine.



Slika 66. Vrijednosti sjaja pod kutom od 60 ° nepremazanih i premazanih nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) tijekom ubrzanog izlaganja

Figure 66 Gloss at 60° on uncoated and coated unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) during accelerated exposure

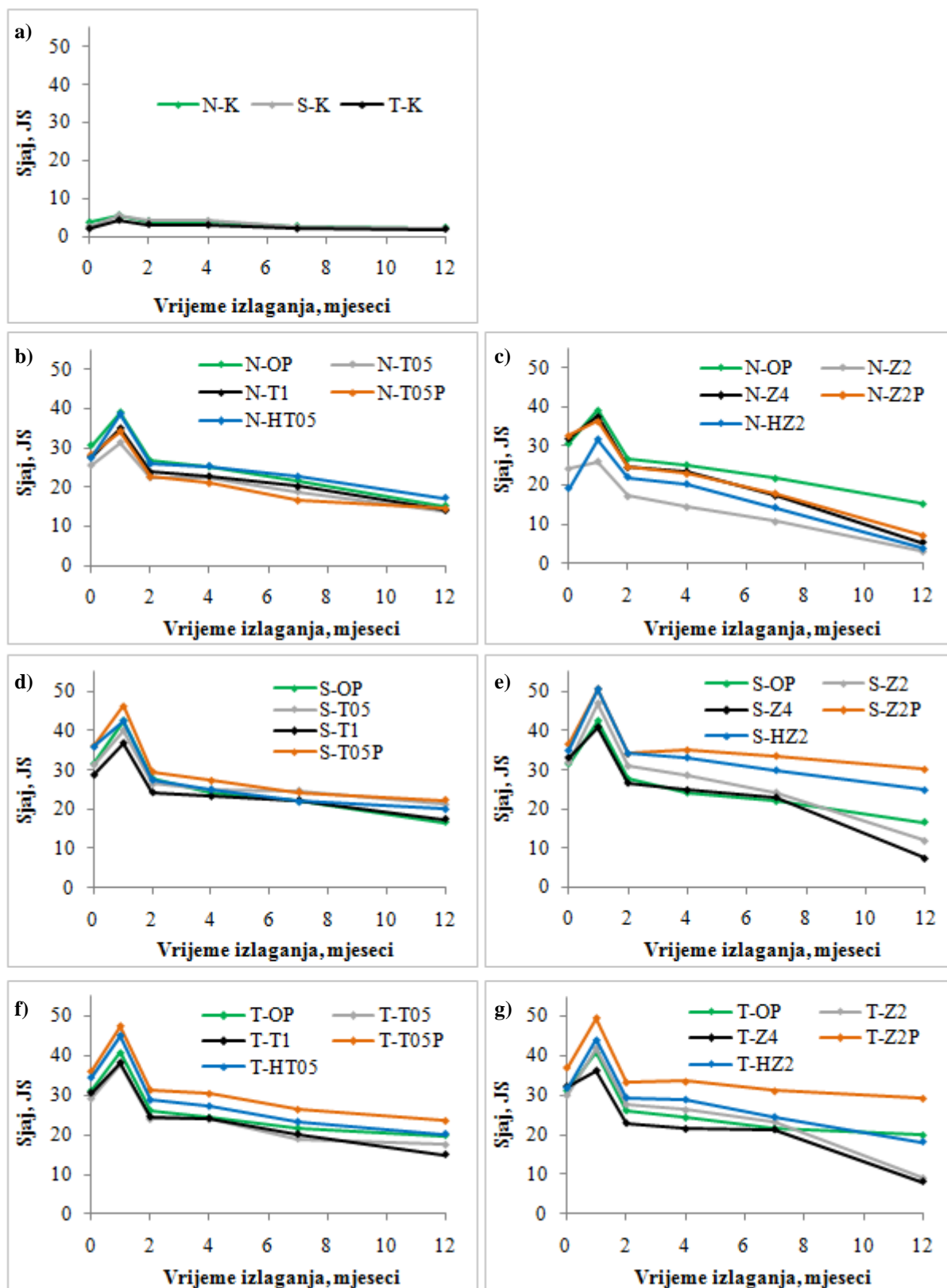
Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da TiO_2 i ZnO nanočestice dodane u poliakrilatni premaz ne utječu na stabilizaciju sjaja toplinski modificiranog drva tijekom ubrzanog izlaganja. Ovi su rezultati u skladu s istraživanjem Cristeae i sur. (2012) koji su utvrdili da TiO_2 i ZnO nanočestice nisu imale značajan utjecaj na stabilnost sjaja vodenog poliakrilatnog premaza tijekom ubrzanog izlaganja u Xenotestu. Stabilizacija sjaja toplinski modificiranog drva tijekom ubrzanog izlaganja postiže se dodatkom pigmenta u premaz koji sadrži nanočestice.

Promjena sjaja nepremazanih i premazanih uzoraka tijekom prirodnog izlaganja prikazana je na slici 67. Za razliku od ubrzanog izlaganja, tijekom prirodnog izlaganja smanjio se sjaj nepremazanih nemodificiranih i toplinski modificiranih uzorka i nije bilo razlike među njima (slika 67a). Na smanjenje sjaja nepremazanih uzoraka moglo je utjecati povećanje hrapavosti površine, pojava pukotina i plijesni te ispiranje lignina s površine uzorka. Na svim premazanim uzorcima sjaj se tijekom prvih mjesec dana izlaganja naglo povećao. Povećanje sjaja u početku izlaganja Tielemansa i sur. (2007) pripisuju relaksaciji premaza izazvanom povećanom temperaturom tijekom ubrzanog izlaganja. Nadalje, Wood (2001) navodi da početna erozija površine prozirnog poliakrilatnog premaza povećava njezinu homogenost pa u početku ubrzanog izlaganja premaz gubi masu ali ne i sjaj. Ta promjena nije bila vidljiva tijekom ubrzanog izlaganja (slika 66) jer su se do prvog mjerenja promjene u relaksaciji premaza već dogodile. Međutim, treba napomenuti da se brisanjem površine uzoraka krpom ona mogla usjajiti što također, utječe na mjerenje sjaja.

Dodatak nano TiO_2 u premaz imao je vrlo mali utjecaj na stabilizaciju sjaja nemodificiranih (slika 66b) i toplinski modificiranih uzoraka (slika 67d, f), dok dodatak nano ZnO nije imao utjecaj na stabilizaciju sjaja nemodificiranih (slika 66c) i modificiranih uzoraka (slika 67e, g) tijekom prirodnog izlaganja. Na nemodificiranim uzorcima obrađenima premazima s dodatkom nano ZnO (N-Z2 i N-Z4) vidljiv je gubitak sjaja (slika 67c) zbog pojave pucanja (tablica 23, str. 94) i ljuštenja (tablica 24, str. 97).

Predobradom uzoraka otopinom HALS spojeva i dodatkom pigmenta u premaze s TiO_2 i ZnO nanočesticama stabilizirao se sjaj toplinski modificiranih uzoraka, a stabilizacija sjaja izraženija je na premazima s nano ZnO .

Dobiveni rezultati pokazuju da se dodatkom TiO_2 i ZnO nanočestica u poliakrilatni premaz ne stabilizira sjaj toplinski modificiranog drva tijekom prirodnog izlaganja. Stabilizacija sjaja toplinski modificiranog drva postiže se primjenom premaza s pigmentima i predobradom otopinom HALS spojeva.

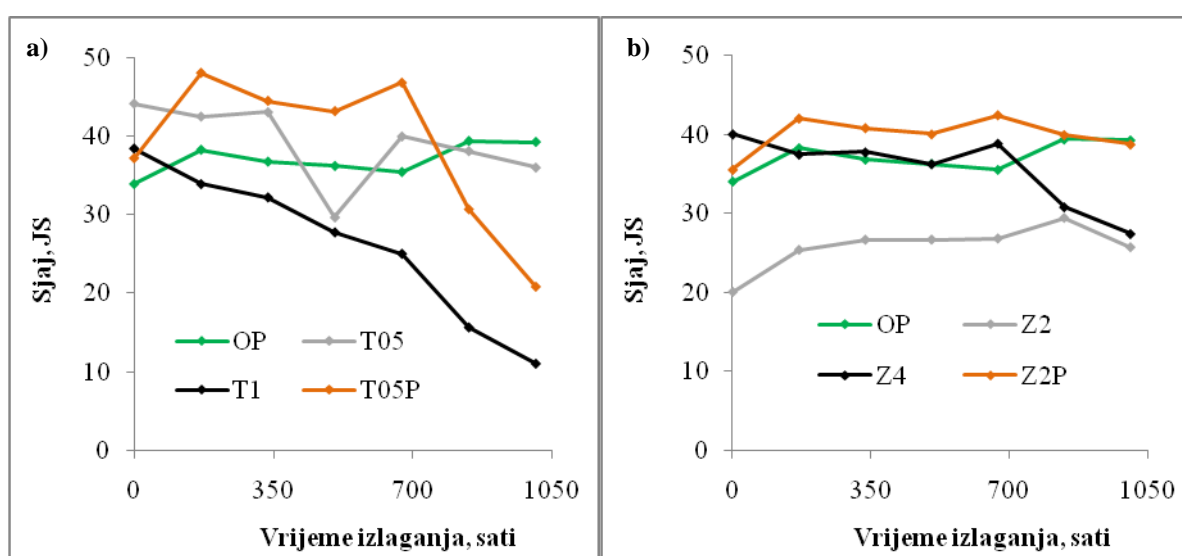


Slika 67. Vrijednosti sjaja pod kutom od 60° nepremazanih i premazanih nemodificiranih (N) i toplinski modificiranih uzoraka na 190 °C (S) i 212 °C (T) tijekom prirodnog izlaganja

Figure 67 Gloss at 60° on uncoated and coated unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) during accelerated exposure

5.4.7.2. Promjena sjaja slobodnih filmova premaza

Vrijednosti sjaja slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju prikazane su na slici 68. Tijekom ubrzanog izlaganja najmanje se mijenjao sjaj osnovnog premaza, a na ostalim premazima sjaj se smanjivao tijekom izlaganja, jedino se na premazima s nano ZnO sjaj blago povećao. Najviše se smanjio (3,5 puta) sjaj premaza s 1 % nano TiO₂ (T1). Tako veliko smanjenje sjaja moglo je biti uzrokovano fotokatalitičkim djelovanjem TiO₂ na osnovni premaz uslijed djelovanja UV svjetlosti. Također, može se vidjeti da je sjaj na premazima s nano TiO₂ više varirao tijekom izlaganja nego sjaj premaza s nano ZnO. Može se zaključiti da dodatak TiO₂ i ZnO nanočestica negativno utječe na sjaj vodenog poliakrilatnog premaza tijekom ubrzanog izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima.



Slika 68. Vrijednosti sjaja pod kutom od 60° slobodnih filmova premaza tijekom ubrzanog izlaganja

Figure 68 Gloss at 60° of free-films of coatings during accelerated exposure

5.4.8. Usporedba rezultata mjerenja boje, sjaja, adhezije, te pojave pukotina i ljuštenja nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja

Ovom usporedbom željele su se utvrditi razlike između ubrzanog i prirodnog izlaganja, te u kojoj mjeri promjena pojedinog svojstva utječe na postojanost toplinski modificiranog drva premazanog poliakrilatnim premazom.

U tablici 25 prikazana su svojstva nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka obrađenih s ispitivanim premazima nakon 1008 sati ubrzanog i 12 mjeseci prirodnog izlaganja

vanjskim okolišnim uvjetima. Prikazane su vrijednosti promjene boje i sjaja, te ocjene adhezije, pojave pukotina i ljuštenja (1 – najbolja ocjena, 5 – najlošija ocjena).

Rezultati u tablici 25 pokazuju da su najveće razlike između ubrzanog izlaganja u QUV uređaju i prirodnog izlaganja vanjskim okolišnim dobivene prilikom mjerenja promjene boje te pojave pukotina i ljuštenja. Promjena boje i ljuštenje premaza bilo je veće nakon prirodnog izlaganja, a pojava pukotina bila je veća nakon ubrzanog izlaganja. Najmanje razlike između nemodificiranih i modificiranih uzoraka, te između ubrzanog i prirodnog izlaganja pokazuje adhezija.

Na nepremazanim nemodificiranim uzorcima prirodno izlaganje uzrokovalo je veću promjenu boje nego na modificiranim uzorcima. Sivljenje površine zbog ispiranja razgrađenih spojeva i pojava plijesni nakon prirodnog izlaganja više je utjecalo na promjenu boje svjetlije nemodificirane bukovine, pa je zbog toga promjena boje nakon 12 mjeseci prirodnog izlaganja bila 3,6 puta veća nego nakon 1008 sati (6 tjedana) ubrzanog izlaganja. Na nepremazanim modificiranim uzorcima na 190 °C nema velike razlike između ubrzanog i prirodnog izlaganja, dok je na nepremazanim modificiranim uzorcima na 212 °C promjena boje nakon ubrzanog izlaganja, zbog jačeg svijetljenja, bila 1,86 puta veća nego nakon prirodnog izlaganja.

Rezultati primjene premaza s nano TiO₂ na nemodificiranim uzorcima pokazuju da su razlike između ubrzanog i prirodnog izlaganja bile manje nego kod primjene premaza s nano ZnO, na kojima je vidljiva veća promjena boje, sjaja, adhezije i ljuštenja nakon prirodnog izlaganja. U odnosu na nemodificirane uzorke, na modificiranim uzorcima manje su razlike u promjeni boje između ubrzanog i prirodnog izlaganja, te između TiO₂ i ZnO nanočestica. Međutim, premazi s nano ZnO i na modificiranim uzorcima imali su izraženo ljuštenje nakon prirodnog izlaganja i pucanje nakon ubrzanog izlaganja. Manje promjene boje tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju pokazuju da nanočestice imaju ulogu u zaštiti premaza i površine drva od štetnog UV zračenja. Izraženiji učinak u zaštiti premaza i površine drva od štetnog UV zračenja većih valnih duljina ima dodatak crvenog i žutog pigmenta.

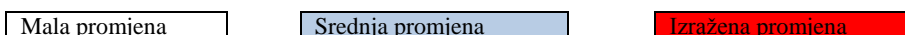
Veće promjene boje premazanih modificiranih uzoraka (190 i 212 °C) nakon prirodnog izlaganja nego nakon ubrzanog izlaganja upućuju na veliki utjecaj vidljive svjetlosti na promjenu boje toplinski modificiranog drva obrađenog transparentnim i polutransparentnim premazom. Značajan doprinos vidljive svjetlosti valnih duljina iznad 510 nm propadanju površine drva jelovine (*Abies alba* Mill.) utvrdio je Živković (2011). Nanočestice, te žuti i crveni pigmenti imali su manji utjecaj na stabilizaciju boje tijekom prirodnog nego tijekom ubrzanog izlaganja.

Tablica 25. Promjena boje, promjena sjaja, ocjene adhezije, pucanja i ljuštenja nakon ubrzanog (U) i prirodnog izlaganja (P)

Table 25 Colour change, gloss change, grade of adhesion, cracking and flacking after accelerated (U) and naturale exposure (P)

Vrsta uzorka	Promjena boje		Promjena sjaja (JS)		Adhezija mrežica		Pukotine		Ljuštenje	
	U*	P*	U	P	U	P	U	P	U	P
N-K	7,5	27,2	2,0	-1,3	-	-	4	3	-	-
N-OP	6,9	14,8	-19,9	-15,5	3	3	3	1	1	4
N-T05	11,0	13,2	-10,2	-11,7	2	3	2	1	1	4
N-T1	9,1	8,5	-21,6	-13,4	2	3	2	1	1	3
N-T05P	9,4	6,6	-24,0	-13,8	2	2	1	1	1	1
N-HT05	7,5	9,6	-16,2	-10,2	2	2	1	1	1	2
N-Z2	4,7	25,2	-18,2	-21,2	3	2	3	1	1	5
N-Z4	4,3	22,3	-20,7	-26,6	2	4	1	1	1	5
N-Z2P	10,2	33,7	-14,2	-25,6	2	4	1	1	1	5
N-HZ2	7,0	23,9	-10,6	-15,3	2	4	2	1	1	5
S-K	19,1	19,7	2,7	-0,6	-	-	4	3	-	-
S-OP	21,3	23,7	-14,2	-14,9	3	2	3	1	1	4
S-T05	12,6	20,9	-12,1	-10,0	2	2	3	1	1	3
S-T1	10,9	16,2	-16,0	-11,3	2	2	2	1	-	3
S-T05P	4,0	18,7	-5,8	-13,8	2	2	1	1	-	1
S-HT05	16,0	25,2	-4,0	-15,9	2	2	1	1	-	3
S-Z2	22,0	21,3	-25,9	-20,0	3	3	3	1	1	5
S-Z4	11,5	18,3	-19,1	-25,7	2	4	4	1	1	5
S-Z2P	5,1	15,4	-5,8	-6,4	2	2	3	2	-	2
S-HZ2	20,3	27,3	-5,4	-10,1	2	2	3	1	1	3
T-K	27,6	14,9	2,4	-0,1	-	-	5	3	-	-
T-OP	21,1	26,3	-11,5	-11,4	2	2	2	1	1	3
T-T05	12,6	22,4	-8,3	-11,6	2	2	2	1	1	3
T-T1	7,8	20,4	-19,8	-15,6	2	2	3	1	-	3
T-T05P	3,8	19,3	-0,1	-12,5	2	2	1	1	-	2
T-HT05	15,3	25,7	-12,8	-14,3	2	2	2	1	-	2
T-Z2	20,6	25,0	-11,6	-20,8	2	3	3	1	1	5
T-Z4	16,8	23,5	-6,9	-24,1	2	3	3	1	1	5
T-Z2P	6,2	19,8	-1,2	-7,8	2	2	2	2	-	1
T-HZ2	19,8	27,6	-1,3	-13,7	2	3	3	2	1	4

U -ubrzanano izlaganje, P - prirodno izlaganje



Predobradom uzoraka otopinom HALS spojeva nije se postigla stabilizacija boje, nego je tijekom prirodnog izlaganja promjena boje na modificiranim uzorcima bila veća ili jednaka promjeni boje uzoraka premazanih osnovnim premazom. Međutim, postigla se stabilizacija sjaja posebno nakon ubrzanog izlaganja.

Od svih prikazanih svojstava promjena boje je najizraženija, što ukazuje da promjena boje ima najveći utjecaj na opći dojam izlaganih uzoraka. Od svih ispitivanih premaza najbolji rezultati na toplinski modificiranim uzorcima postignuti su s premazima u koje su dodane TiO₂ i ZnO nanočestice u kombinaciji s pigmentima, a najlošiji s premazima koji su dodane ZnO nanočestice.

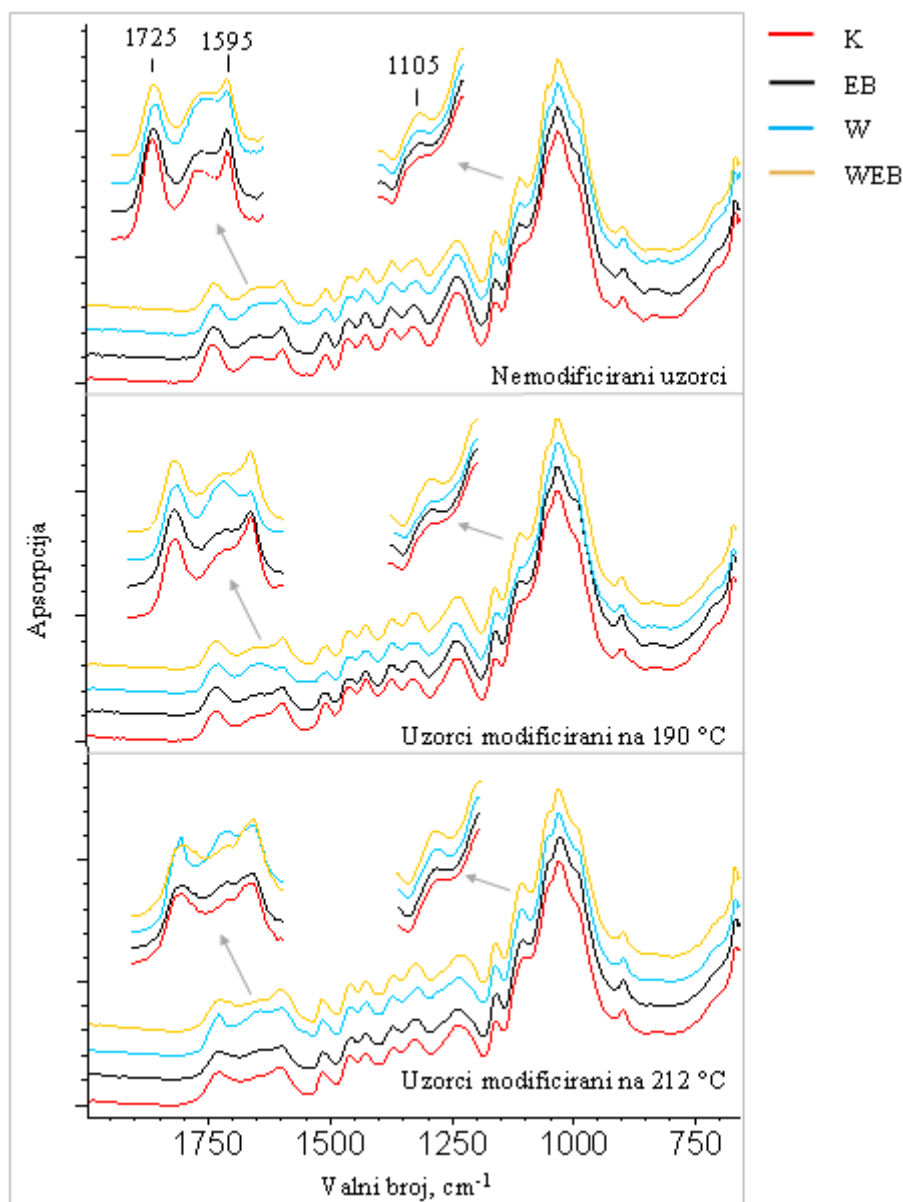
Dobiveni rezultati analize promjene boje i sjaja, adhezije, pojave pukotina i ljuštenja pokazuju da se ne može jednoznačno utvrditi odnos između ubrzanog izlaganja u QUV uređaju i prirodnog izlaganja, jer to ovisi o vrsti drva i vrsti premaza. Nedostaci izlaganja u QUV uređaju su izlaganje uzoraka samo UV svjetlosti bez vidljive svjetlosti, relativno visoka temperatura tijekom izlaganja i male razlike u temperaturi tijekom izlaganja, zbog čega su premazi izloženi manjim naprezanjima i nema utjecaja plijesni na promjenu boje. Boja je svojstvo koje se najviše promijenilo nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja, a tijekom prirodnog još se ističe ljuštenje premaza.

5.4.9. Kemijske promjene

5.4.9.1. Promjene nakon ekstrakcije uzoraka drva

Nakon ekstrakcije uzoraka drva primjećuju se promjene na tri vrpce: 1725, 1595 i 1105 cm^{-1} (slika 69). Ekstrakcijom nemodificiranih uzoraka vodom (W) i kombinacijom vode i etanol-benzena (WEB) dolazi do blagog smanjenja vrpce na 1725 cm^{-1} koje se pripisuje karbonilnim skupinama (Hon i Feist, 1986) lignina i ekstraktivnih tvari, te do smanjenja vrpce na 1595 cm^{-1} koja se pripisuje ligninu (Košíkova i Tolvaj, 1998). U sva tri postupka ekstrakcije (EB, W i WEB) povećala se vrpca na 1105 cm^{-1} koja se pripisuje glukoznom prstenu hemiceluloze (Faix i Böchter, 1992). Na modificiranim uzorcima ekstrakcijom se smanjio intenzitet vrpce na 1595 cm^{-1} i to najviše ekstrakcijom etanol-benzenom (EB), a ekstrakcijom vodom (W) i u kombinaciji vode s etanol-benzenom (WEB) povećala se vrpca na 1105 cm^{-1} . Veće promjene vidljive su na uzorcima modificiranim na 212 °C, što je povezano s najvećim postotnim udjelom izoliranog ekstrakta na tim uzorcima (slika 32, str. 62). Rezultati su u skladu s istraživanjem Nuopponena i sur. (2004) koji navode da toplinska modifikacija uzrokuje nastajanje novih karbonilnih spojeva koji se mogu ekstrahirati, a čije vrpce se nalaze u području između 1800 – 1630 cm^{-1} .

Ove promjene pokazuju da se u ekstraktu toplinski modificirane bukovine nalaze i spojevi lignina i hemiceluloze, te da postoje preklapanja u FTIR-ATR spektrima vrpci ekstraktiva bukovine s vrcama lignina i hemiceluloze.



Slika 69. FTIR-ATR spektri nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka prije ekstrakcije (K) i nakon ekstrakcije u: etanol-benzenu (EB), vodi (W) i kombinaciji vode i etanol-benzena (WEB)

Figure 69 FTIR-ATR spectra of unmodified and thermally modified samples before extraction (K) and after extraction in ethanol-benzene (EB), water (W) and in combination of water and ethanol-bentene (WEB)

5.4.9.2. Promjene na nepremazanim uzorcima

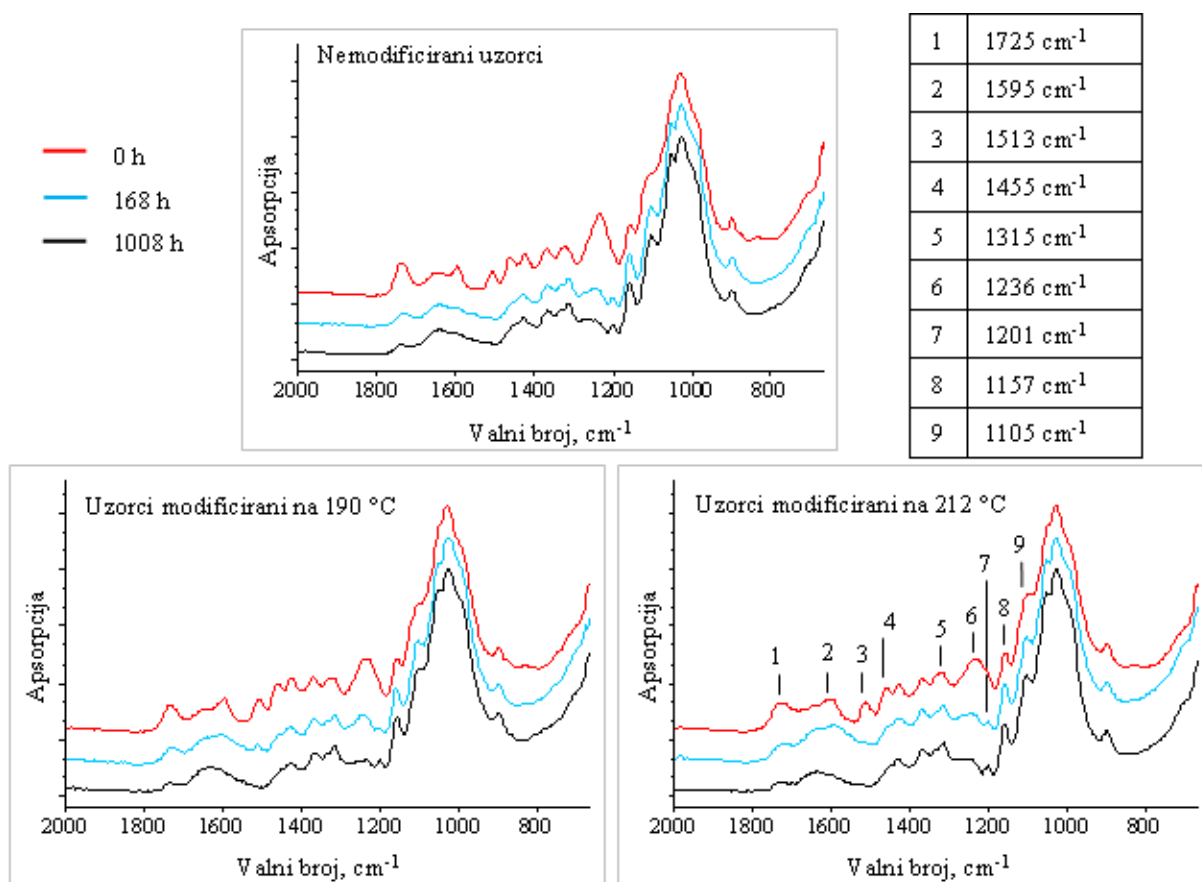
Promjene na FTIR-ATR spektrima nepremazanih nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka jasno su vidljive u području $2000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ tijekom ubrzanog (slika 70) i prirodnog izlaganja (slika 71). Nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja smanjio se intenzitet karbonilnih i ligninskih vrpci: 1725 cm^{-1} pripisuje se karbonilnim grupama (Hon i

Feist, 1986); 1595 i 1513 cm^{-1} pripisuju se vibraciji aromatskog prstena lignina (Zang i Kamdem, 2005); 1455 cm^{-1} pripisuje se C-H grupama i benzenu u ligninu, ali i karbonilnim spojevima; i 1236 cm^{-1} koja se pripisuje C-O grupama lignina (Pandey i Theagarajan, 1997).

Povećanje intenziteta vidljivo je na vrpčama koje su vezane za celulozu i hemicelulozu: vrpca 1157 cm^{-1} pripisuje se C-O-C vibraciji u celulozi i hemicelulozi (Pandey i Theagarajan, 1997), a vrpca 1105 cm^{-1} pripisuje se glukoznom prstenu hemiceluloze (Faix i Böchter, 1992). Osim toga, primjećuje se pojava vrpce na 1201 cm^{-1} koja se pripisuje O-H skupinama celuloze i suženje područja oko vrpce na 1315 cm^{-1} koji se pripisuje C-H skupinama celuloze (Schwanninger i sur., 2004). Tijekom prirodnog izlaganja još se uočava povećanje područja oko 1640 cm^{-1} koje se pripisuje H-O-H vibraciji apsorbirane vode i C=O istezanju (Pandey i Theagarajan, 1997).

Na slici 70 i 71 uočavaju se velike promjene već nakon 168 sati ubrzanog izlaganja i jedan mjesec prirodnog izlaganja, a do kraja izlaganja promjene su se još povećale. Velike promjene u početku ubrzanog i prirodnog izlaganja također su zabilježene prilikom mjerenja promjene boje (slika 50, str. 106 i slika 54, str. 114). Smanjenje karbonilnih grupa na 1710 – 1745 cm^{-1} također su utvrdili u svojem istraživanju Yildiz i sur. (2011), Nuopponen i sur. (2004), te Temiz i sur. (2007) koji to smanjenje objašnjavaju ispiranjem vodom karbonilnih spojeva nastalih kao posljedica razgradnje UV zračenjem. Povećanje vrpce na 1157 cm^{-1} i pojava vrpce na 1201 cm^{-1} nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja ukazuje na povećanje udjela celuloze na površini uzoraka tijekom izlaganja zbog ispiranja karbonilnih spojeva i spojeva nastalih razgradnjom lignina vodom. Ovaj zaključak potvrdili su rezultati kemijskih promjena na uzorcima drva iza slobodnih filmova na kojima nije bilo promjena na vrpčama 1157 i 1201 cm^{-1} jer se isključio utjecaj vode (slika 79, str. 158).

Smanjenje ligninskih vrpce tijekom ubrzanog izlaganja (slika 70) ukazuje na modifikaciju i razgradnju lignina. Nuopponen i sur. (2004) navode da intenzivno smanjenje vrpce na 1236 cm^{-1} koje je vidljivo na slici 69 također ukazuje na razgradnju lignina. Uz to, vidljivo je manje smanjenje vrpce na 1595 cm^{-1} nakon 168 sati izlaganja na modificiranim nego na nemodificiranim uzorcima. To se potvrđuje stavljanjem visine vrpce na 1595 cm^{-1} u omjer s visinom vrpce na 1370 cm^{-1} koja se najmanje mijenjala tijekom izlaganja. Vrpca na 1370 cm^{-1} također je u svojem istraživanju koristio Živković (2012) kao referentnu vrpca budući da se nije mijenjala tijekom izlaganja i opisao je postupak mjerenja visine vrpce.



Slika 70. FTIR-ATR spektri nepremazanih nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka prije i nakon 168 i 1008 sati ubrzanog izlaganja

Figure 70 FTIR-ATR spectra of uncoated unmodified and thermally modified samples before and after 168 and 1008 hours of accelerated exposure

Usporedimo li omjer I_{1595}/I_{1370} s promjenom boje nakon 168 sati i 1008 sati ubrzanog izlaganja možemo vidjeti da smanjenje tog omjera prati povećanje promjene boje (tablica 26). Ovaj rezultat pokazuje da su spojevi drva kojima se može pripisati vrpca 1595 cm^{-1} (lignin i ekstraktivi) odgovorni za promjenu boje toplinski modificiranog drva tijekom ubrzanog izlaganja u QUV uređaju. Nuopponen i sur. (2004) navode da je razlog manje promjene vrpce na 1595 cm^{-1} toplinski modificiranog drva promijenjena struktura lignina koja je tijekom toplinske modifikacije mogla djelomično usporiti njegovu reakciju sa slobodnim radikalima nastalim tijekom UV zračenja, te tako usporiti nastajanje spojeva male molekulske mase. Kao drugi razlog navode da je manja higroskopnost toplinski modificiranog drva smanjila utjecaj sadržaja vode tijekom izlaganja.

Tablica 26. Usporedba promjene boje (ΔE^*) i omjera I_{1595}/I_{1370} nakon 168 i 1008 sati ubrzanog izlaganja

Table 26 Comparison of colour change (ΔE^*) and ration I_{1595}/I_{1370} after 168 and 1008 hours of accelerated exposure

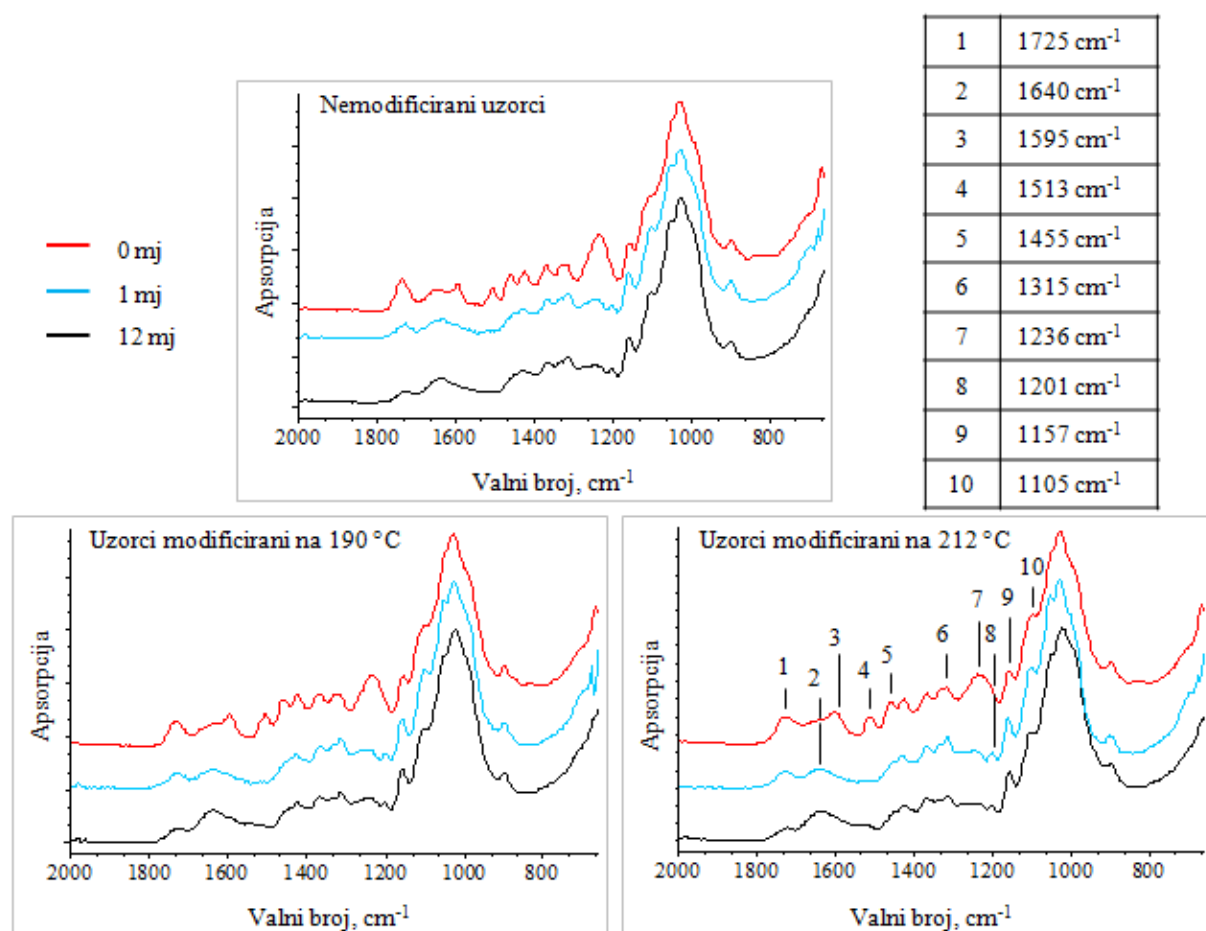
Vrsta uzorka	0 h	168h		1008h	
	I_{1595}/I_{1370}	I_{1595}/I_{1370}	ΔE^*	I_{1595}/I_{1370}	ΔE^*
N	2,00	0,75	15,1	1,14	7,5
S	2,00	1,43	5,9	1,14	19,1
T	1,71	1,71	4,6	0,86	27,6

Na rezultate prirodnog izlaganja ne može se primijeniti omjer I_{1595}/I_{1370} jer je već nakon prvog mjeseca izlaganja nestala vrpca na 1595 cm^{-1} na nemodificiranim i toplinski modificiranim uzorcima (slika 71). Na nepremazanim uzorcima tijekom prirodnog izlaganja ističe se povećanje područja oko 1640 cm^{-1} koje je vrlo izraženo nakon 12 mjeseci izlaganja. Pandey i Theagarajan (1997) navode da povećanje vrpce na 1650 cm^{-1} upućuje na stvaranje kinoidnih spojeva. Stavi li se u omjer apsorpciju veze na 1640 cm^{-1} s apsorpcijom na 1370 cm^{-1} , te usporedi s promjenom boje nakon 1 i 12 mjeseci prirodnog izlaganja možemo primijetiti da povećanje omjera I_{1640}/I_{1370} prati povećanje promjene boje nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka na $190\text{ }^\circ\text{C}$, ali na toplinski modificiranim uzorcima na $212\text{ }^\circ\text{C}$ to vrijedi samo nakon prvog mjeseca izlaganja (tablica 27). Međutim, odnos omjera I_{1640}/I_{1370} i promjene boje nije proporcijalan s produljenjem izlaganja.

Tablica 27. Usporedba promjene boje (ΔE^*) i omjera I_{1640}/I_{1370} nakon 1 i 12 mjeseci prirodnog izlaganja

Table 27 Comparison of colour change (ΔE^*) and ration I_{1640}/I_{1370} after 1 and 12 months of natural exposure

Vrsta uzorka	0 mj	1 mj		12 mj	
	I_{1640}/I_{1370}	I_{1640}/I_{1370}	ΔE^*	I_{1640}/I_{1370}	ΔE^*
N	0,4	1,67	5,8	2	27,2
S	0,2	1,5	17,9	2,25	19,7
T	0,2	1,25	16,3	2	14,9



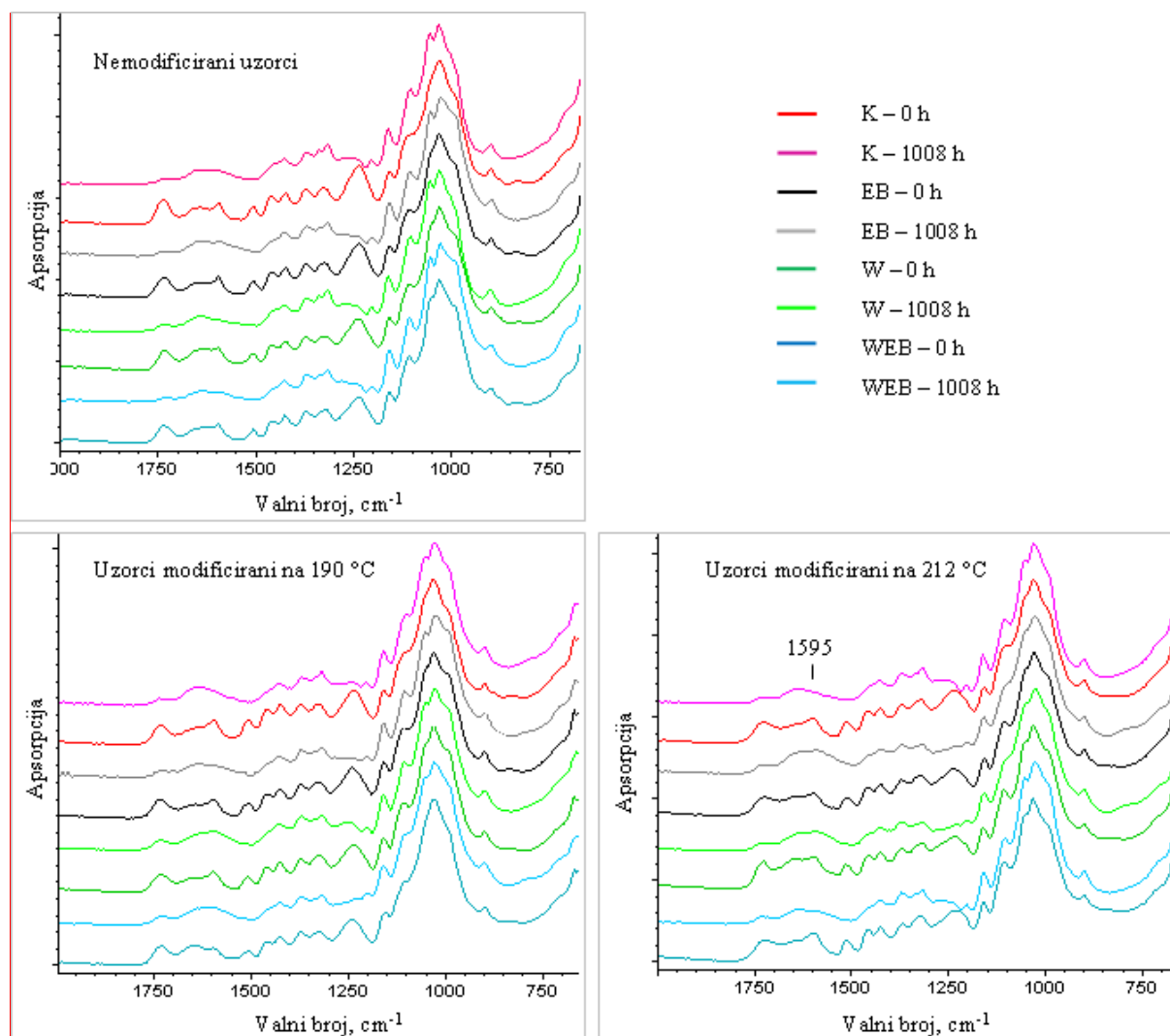
Slika 71. FTIR-ATR spektri nepremazanih nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka prije i nakon 1 i 12 mjeseci prirodnog izlaganja

Figure 71 FTIR-ATR spectra of uncoated unmodified and thermally modified samples before and after 1 and 12 months of natural exposure

Na slikama 72 i 73 prikazane su promjene na FTIR-ATR spektrima neekstrahiranih i ekstrahiranih uzoraka nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja na kojima se može vidjeti da su se promjene na ekstrahiranim uzorcima dogodile na istim vrpčama kao i na neekstrahiranim uzorcima. To znači da na kemijske promjene drva izloženog vanjskim uvjetima puno veći utjecaj imaju promjene na ligninu i hemicelulozi nego promjene na ekstraktivima.

Na modificiranim uzorcima na 212 °C nakon ubrzanog izlaganja vidljiva je manja promjena vrpce na 1595 cm^{-1} (pripisuje se ligninu i ekstraktivima) na uzorcima ekstrahiranim etanol-benzenom (EB) i vodom (W) nego na neekstrahiranim uzorcima i uzorcima ekstrahiranim vodom i etanol-benzenom (WEB) (slika 72). Ovo se može povezati s manjom promjenom boje toplinski modificiranih uzoraka na 212 °C ekstrahiranih etanol-benzenom

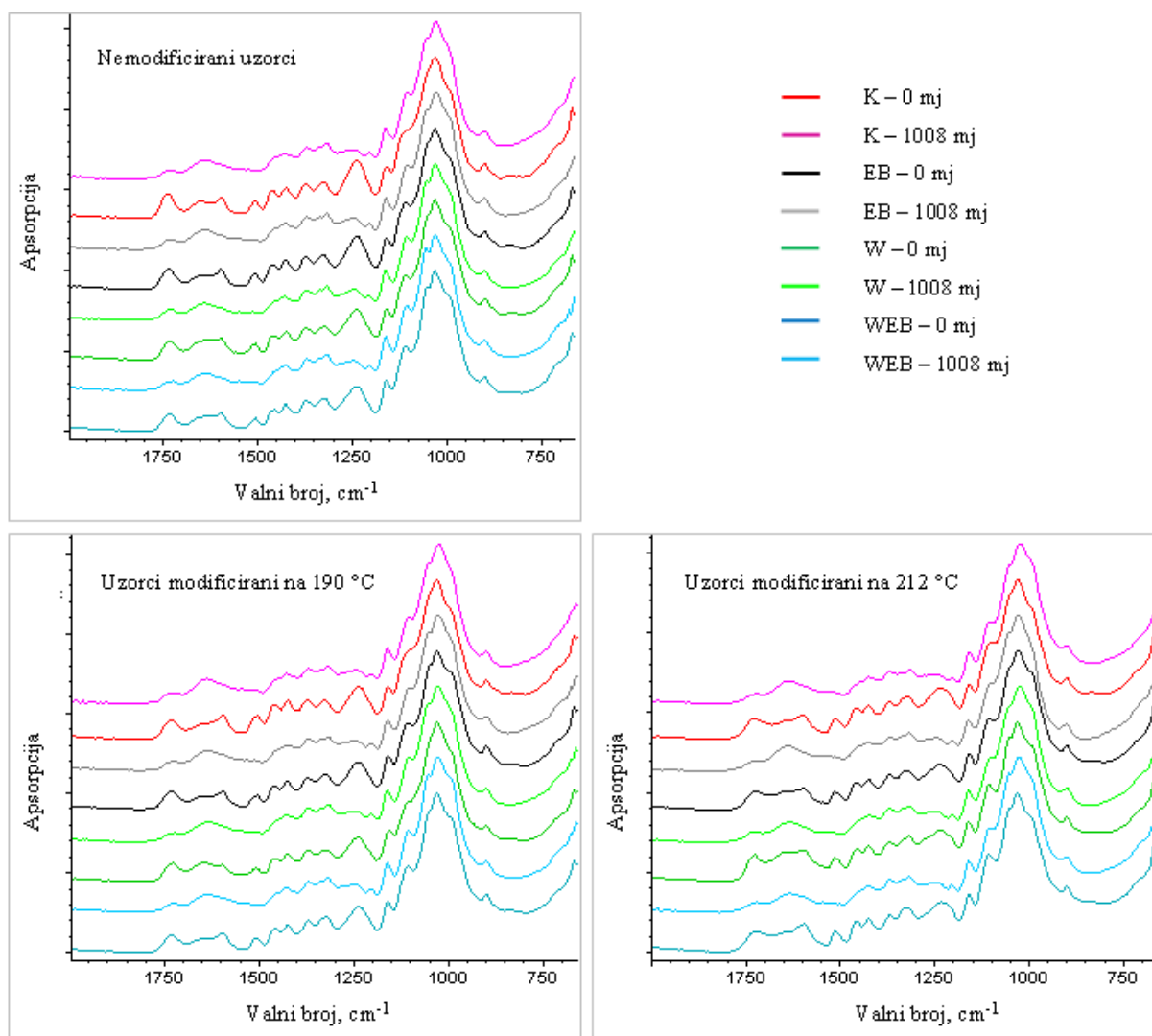
(EB) i vodom (W) u odnosu na neekstrahirane uzorke i uzorke ekstrahirane vodom i etanol-benzenom (WEB) (slika 64e, str. 133).



Slika 72. Usporedba FTIR-ATR spektara neekstrahiranih i ekstrahiranih uzoraka nakon ubrzanog izlaganja

Figure 72 Comparison of FTIR-ATR spectra of unextracted and extracted samples after accelerated exposure

Nakon prirodnog izlaganja nisu vidljive razlike između kemijskih promjena na površini neekstrahiranih i ekstrahiranih toplinski modificiranih uzorka bez obzira na vrstu ekstrakcije (slika 73). Isto tako nije bilo razlika u promjeni boje neekstrahiranih i ekstrahiranih toplinski modificiranih uzoraka nakon prirodnog izlaganja (slika 64d,f, str. 133).

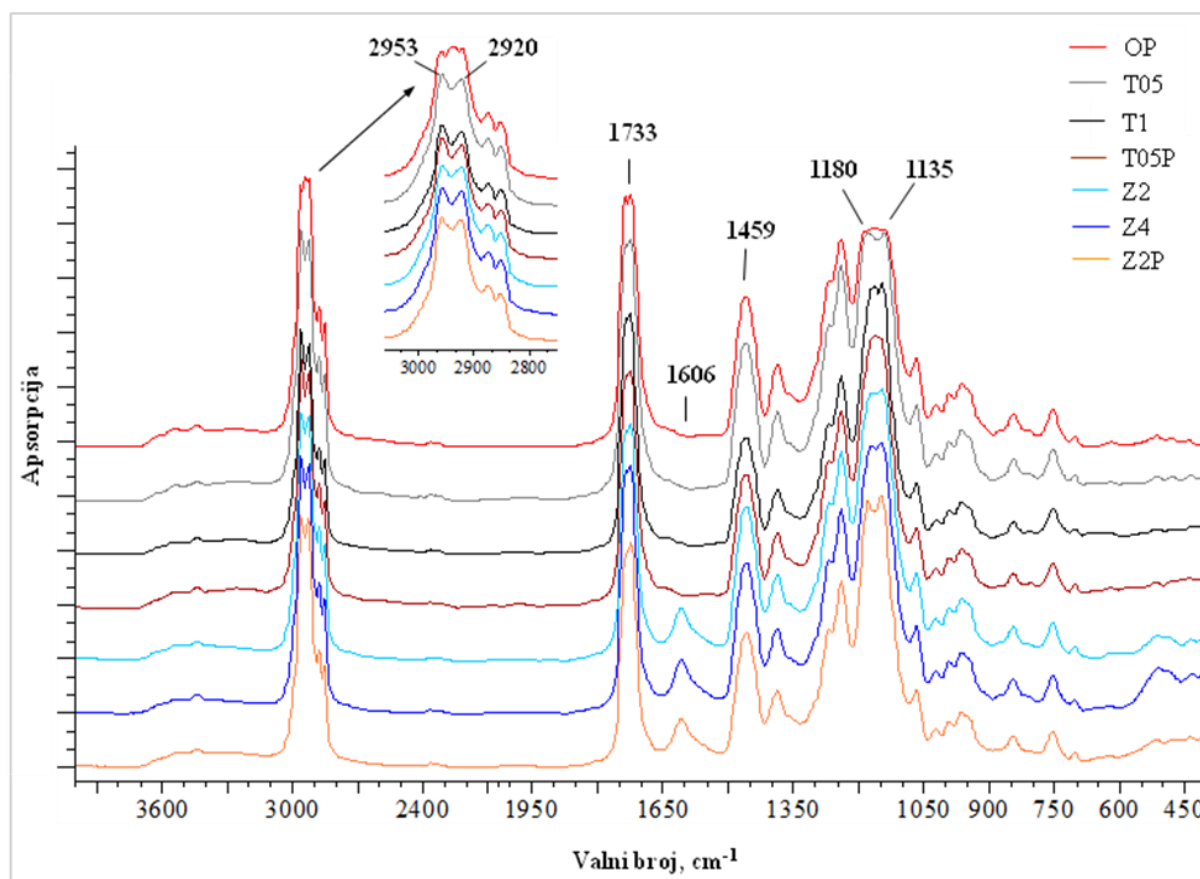


Slika 73. Usporedba FTIR-ATR spektara neekstrahiranih i ekstrahiranih uzoraka nakon prirodnog izlaganja
Figure 73 Comparison of FTIR-ATR spectra of unextracted and extracted samples after natural exposure

5.4.9.3. Promjene na poliakrilatnim premazima

Slika 74 prikazuje FTIR spektre slobodnih filmova osnovnog premaza i premaza s nanočesticama i pigmentima. Na FTIR spektru osnovnog premaza mogu se vidjeti vrpce koje se pripisuju poliakrilatima i slažu se s podacima iz literature (Liufu i sur., 2005). Područje na spektru osnovnog premaza između $2953 - 2876 \text{ cm}^{-1}$ odgovara C-H istezanju metilnih i metilenskih grupa. Posebno izražena vrpca na 1733 cm^{-1} pripisuje se karbonilnim grupama poliakrilatnog premaza. Vrpca na 1459 cm^{-1} upućuje na COO^- istezanje, a područje između $1180 - 1135 \text{ cm}^{-1}$ pripisuje se C-O istezanju. Dodatkom nanočestica u osnovni premaz dolazi do povećanja apsorpcije dvije vrpce na 2953 i 2920 cm^{-1} što može ukazivati na

međudjelovanje nanočestica s C-H grupama poliakrilatnog premaza. Također, dolazi do blagog povećanja područja između 1190 – 1140 cm^{-1} . Osobina premaza s nano ZnO (Z2, Z4 i Z2P) pojava je vrpce na 1606 cm^{-1} .

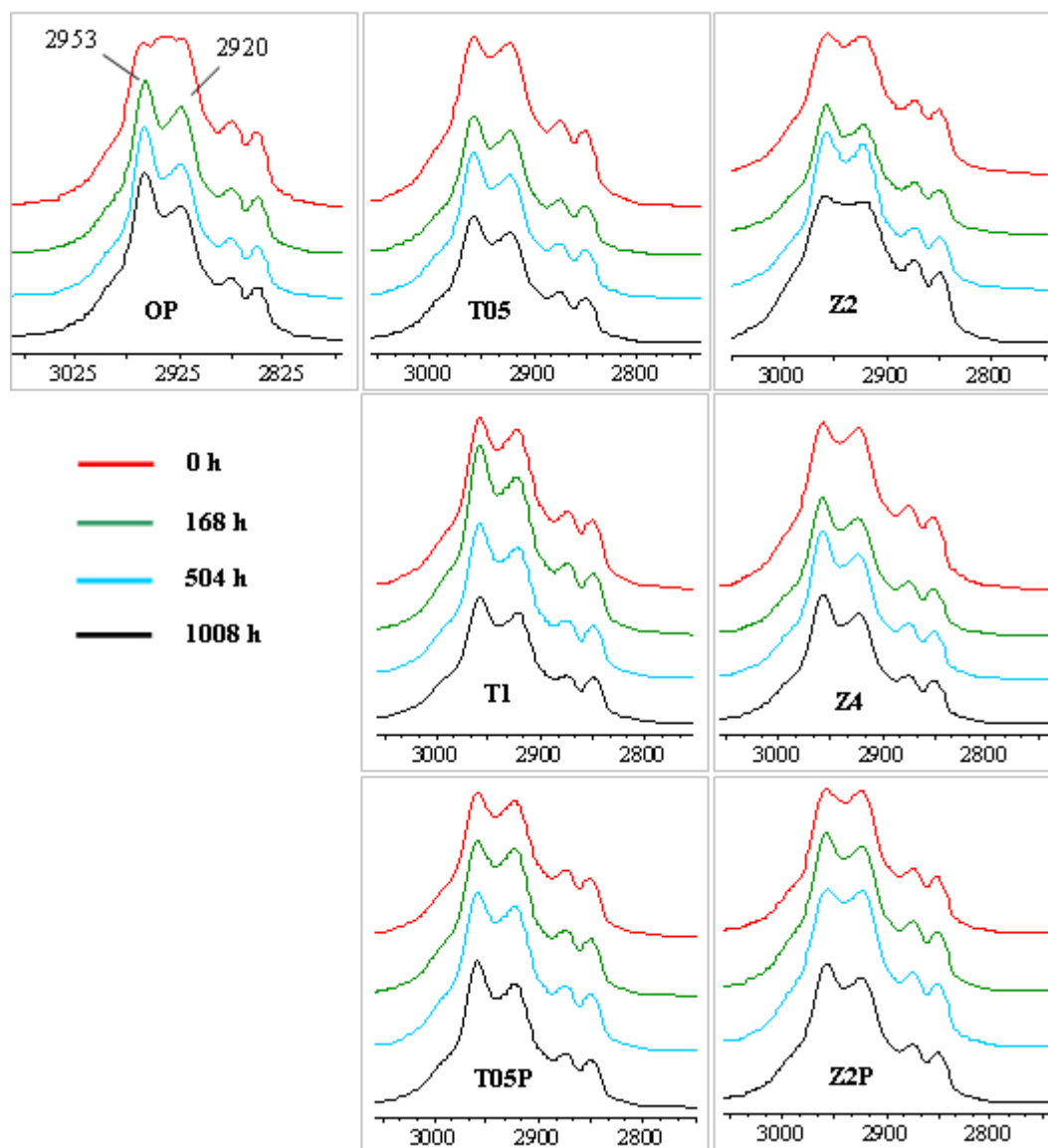


Slika 74. FTIR spektri slobodnih filmova osnovnog premaza i premaza s dodatkom nanočestica prije izlaganja
Figure 74 FTIR spectra of free-films of base coat and coatings with nanoparticles before exposure

Promjene u FTIR spektru premaza tijekom ubrzanog izlaganja u području oko 3000 cm^{-1} prikazane su na slici 75. Promjene na osnovnom premazu tijekom ubrzanog izlaganja pokazuju pojavu vrpce na 2953 i 2920 cm^{-1} . Na ostalim premazima smanjio se intenzitet vrpce na 2920 cm^{-1} što je bilo vidljivo već nakon prvih 168 sati ubrzanog izlaganja, osim na premazima s 1 % nano TiO_2 (T1) i 2 % nano ZnO (Z2) na kojima je došlo do povećanja vrpce na 2953 cm^{-1} . Ove promjene na vrpcama 2953 i 2920 cm^{-1} , kako navode Chiantore i sur. (2000), mogu upućivati na stvaranje monomera zbog cijepanja lanaca makromolekula.

Najmanje promjene u području 2953 – 2920 cm^{-1} tijekom ubrzanog izlaganja vide se na premazima s kombinacijom nanočestica i pigmenata, posebno u kombinaciji s nano ZnO česticama (Z2P). Na premazima s nano TiO_2 (T05 i T1) nakon 168 i 504 sati ubrzanog

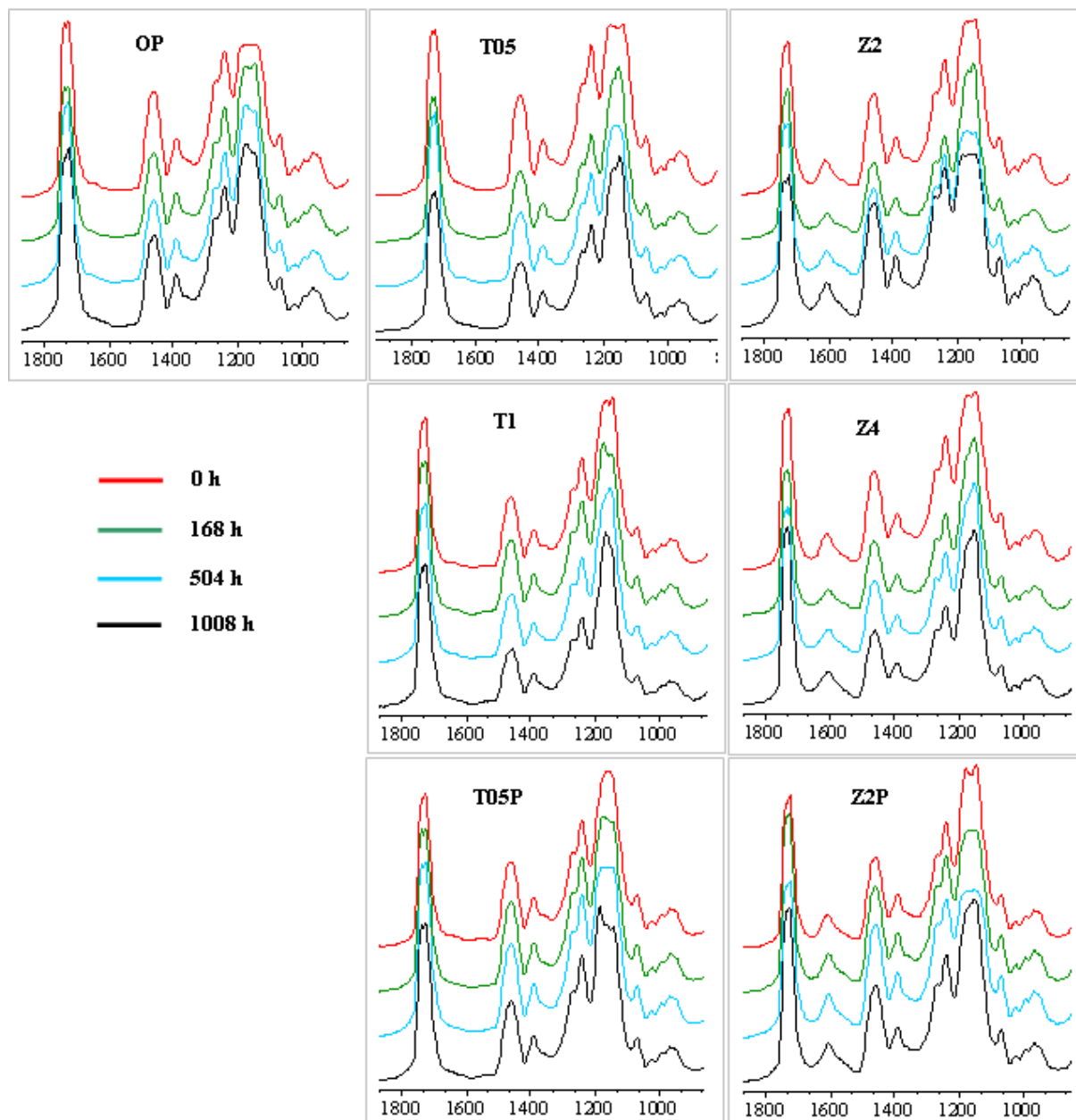
izlaganja povećao se intenzitet vrpce na 2953 cm^{-1} zbog povećanja udjela metilenskih grupa nastalih razgradnjom premaza. Na kraju izlaganja smanjila se apsorpcija u području $2953 - 2920\text{ cm}^{-1}$ svih premaza zbog ispiranja razgrađenih spojeva premaza.



Slika 75. Promjene na FTIR spektrima u području oko 3000 cm^{-1} slobodnim filmovima premaza tijekom ubrzanog izlaganja

Figure 75 Changes in FTIR spectra around 3000 cm^{-1} of free-films of coatings during accelerated exposure

Na slici 76 prikazani su FTIR spektri premaza između $1800 - 900 \text{ cm}^{-1}$ tijekom ubrzanog izlaganja. Najveće promjene vidljive su u području $1180 - 1135 \text{ cm}^{-1}$, što ukazuje na promjene C-O veza poliakrilatnog premaza.



Slika 76. Promjene na FTIR spektrima u području između $1800 - 900 \text{ cm}^{-1}$ na slobodnim filmovima premaza tijekom ubrzanog izlaganja

Figure 76 Changes in FTIR spectra in the range of $1800 - 900 \text{ cm}^{-1}$ of free-films of coatings during accelerated exposure

Na osnovnom premazu (OP) i premazima s nano TiO₂ (T05 i T1), te premazu s 4 % nano ZnO (Z4) primjećuje se povećanje i suženje područja 1180 – 1135 cm⁻¹ koje je izraženije nakon duljeg vremena ubrzanog izlaganja. Na osnovnom premazu (OP) i premazu s 1 % nano TiO₂ (T1) nakon 1008 sati izlaganja vidljiva je nova vrpca na 1170 cm⁻¹, a na premazima s 0,5 % nano TiO₂ (T05) i 4 % nano ZnO (Z4) nova vrpca na 1150 cm⁻¹. Na premazu s 2 % nano ZnO (Z2) uočava se intenzivno povećanje apsorpcije područja 1180 – 1135 cm⁻¹ nakon 168 sati izlaganja. Na premazu s 0,5 % nano TiO₂ u kombinaciji s pigmentima (T05P) na kraju izlaganja dolazi do pojave vrpce na 1184 cm⁻¹. Premaz s 2 % nano ZnO u kombinaciji s pigmentima (Z2P) u početku izlaganja pokazivao je smanjenje apsorpcije područja 1180 – 1135 cm⁻¹, a na kraju izlaganja primjećuje se intenzivno povećanje.

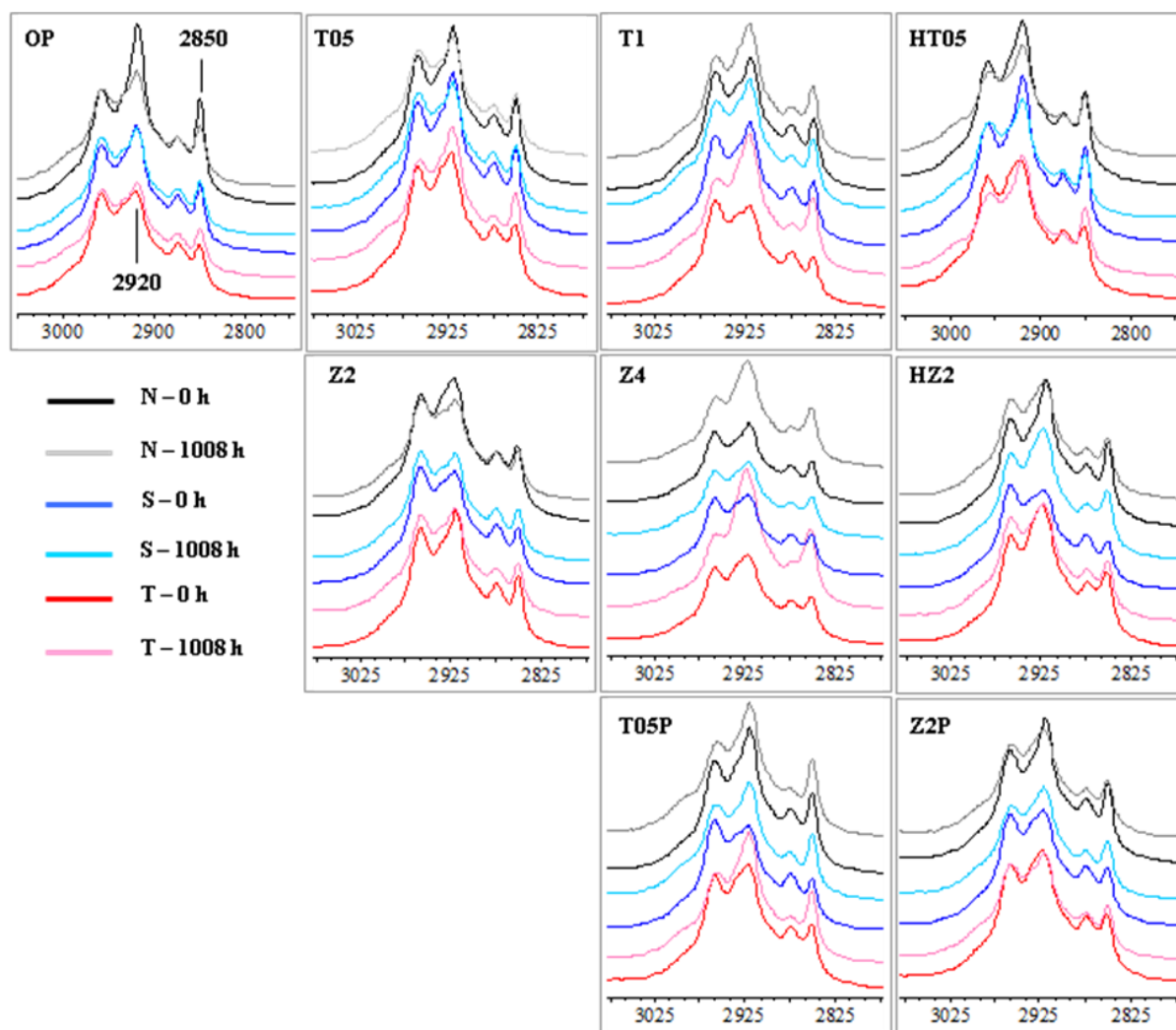
Smanjenje karbonilne vrpce na 1730 cm⁻¹ nakon 1008 sati izlaganja na premazima s nano TiO₂ (T05 i T1) može se pripisati razgradnji premaza. Na premazima s 2 % nano ZnO dolazi do povećanja vrpce na 1458 cm⁻¹ što upućuje na međudjelovanje COO⁻ s nano ZnO kao što navode Liufu i sur. (2005) prema Santhiya i sur. (1999). Nakon 1008 sati izlaganja na premazu s 4 % ZnO (Z4) povećala se karbonilna vrpca na 1730 cm⁻¹ što uz smanjenje C-H veza na 2920 cm⁻¹ može ukazivati na fotokatalitički učinak ZnO nanočestica kao što navode Liufu i sur. (2005). Bulian i sur. (2005) navode da su promjene u kemijskoj strukturi polimera tijekom izlaganja posljedica različitih mehanizama razgradnje potaknutih UV zračenjem i kisikom koji uključuju kidanje kemijskih veza i stvaranje slobodnih radikala, reakcije slobodnih radikala s drugim vezama u vezivu, reakcije slobodnih radikala s kisikom i stvaranje novih spojeva.

Dobiveni rezultati pokazuju da TiO₂ i ZnO nanočestice nisu umanjile promjenu u poliakrilatnom premazu tijekom ubrzanog izlaganja, nego su uzrokovale i dodatne promjene u premazu.

5.4.9.4. Promjene na premazanim uzorcima

Promjene FTIR-ATR spektra na premazanim uzorcima na kraju ubrzanog i prirodnog izlaganja vidljive su u području između 3000 – 2800 cm⁻¹, stoga je zbog preglednosti na slikama 77 i 78 prikazano samo to područje. Najveće promjene nakon ubrzanog izlaganja zabilježene su na vrpcama 2920 cm⁻¹ i 2850 cm⁻¹ na kojoj dolazi do smanjenja ili povećanja apsorpcije (slika 76). Smanjenje apsorpcije vrpce u području 3000 – 2800 cm⁻¹ u svojem

istraživanju Fufa i sur. (2012) pripisuju gubitku premaza s površine zbog UV zračenja i prskanja vodom tijekom ubrzanog izlaganja. Povećanje apsorpcije vrpce u području 3000 – 2800 cm^{-1} Chiantore i sur. (2000) pripisuju stvaranju monomera kao rezultat cijepanja lanaca poliakrilata.

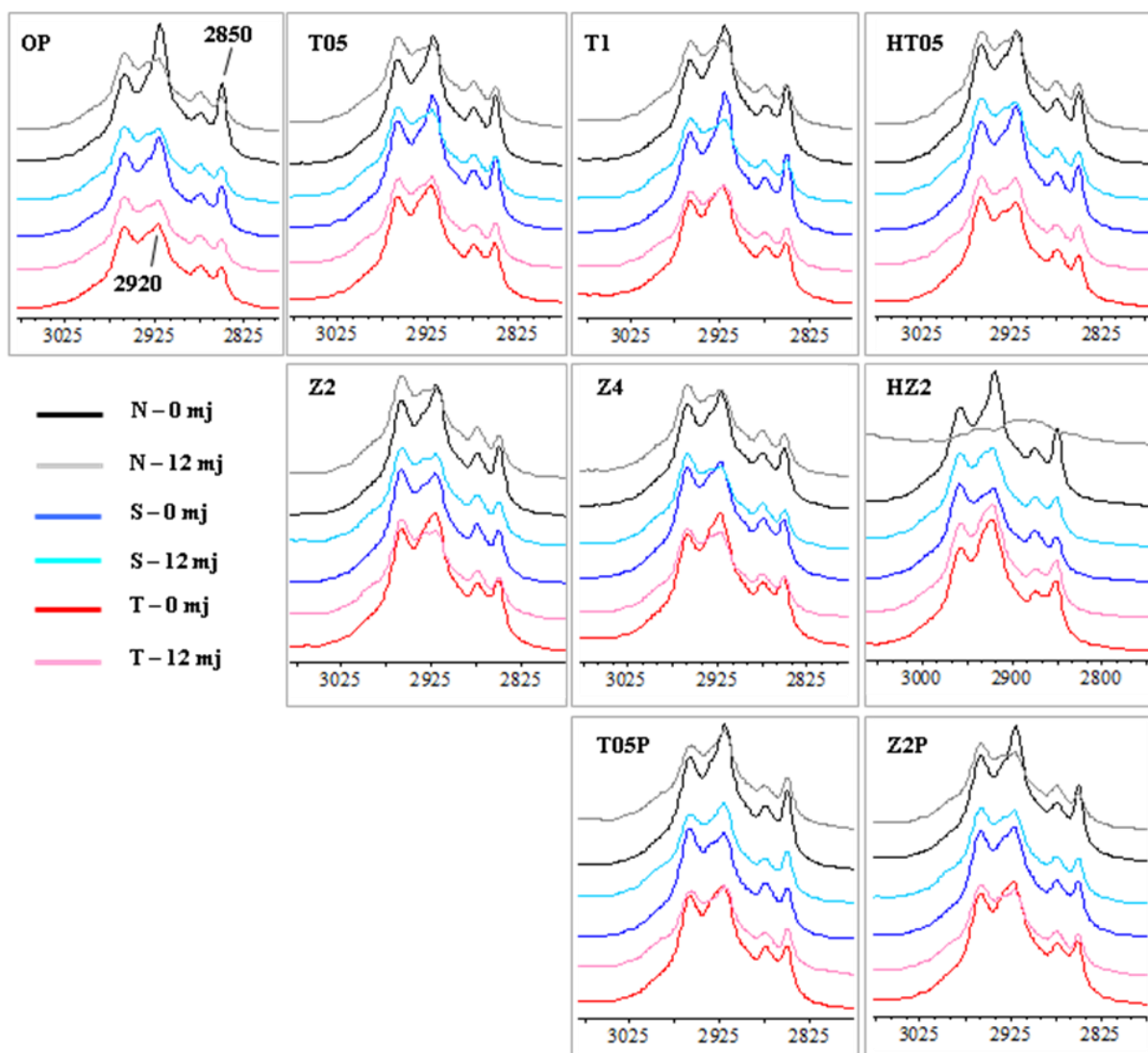


Slika 77. FTIR-ATR spektri u području između 3000 – 2800 cm^{-1} premazanih nemodificiranih uzoraka (N) i uzoraka toplinski modificiranih na 190 °C (S) i 212 °C (T) prije izlaganja (0 h) i na kraju ubrzanog izlaganja (1008 h)

Figure 77 FTIR-ATR spectra in the range of 3000 – 2800 cm^{-1} on unmodified (N) and thermally modified samples at 190 °C (S) and 212 °C (T) before (0h) and after (1008h) accelerated exposure

Promjene vidljive na premazanim uzorcima nakon prirodnog izlaganja očituju se kao smanjenje intenziteta vrpce na 2920 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} (slika 78). Nakon prirodnog izlaganja na uzorcima premazanim osnovnim premazom (OP) i premazima s nano TiO_2 (T05 i T1)

promjene vrpci na 2920 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} bile su najmanje na uzorcima modificiranim na $212\text{ }^{\circ}\text{C}$, a najveće na nemodificiranim uzorcima. Uzorci premazani premazima s nano ZnO pokazuju najveću promjenu vrpci na 2920 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} na nemodificiranim uzorcima, dok je ona manja na modificiranim uzorcima. Premazi s nanočesticama u kombinaciji s pigmentima (T05P i Z2P) umanjili su promjene na modificiranim uzorcima i to više s TiO_2 u odnosu na premaze s nano ZnO.



Slika 78. FTIR-ATR spektri u području između $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ premazanih nemodificiranih uzoraka (N) i uzoraka toplinski modificiranih na $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (S) i $212\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T) prije izlaganja (1 mj) i na kraju prirodnog izlaganja (12 mj)

Figure 78 FTIR-ATR spectra in the range of $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ on unmodified (N) and thermally modified samples at $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (S) and $212\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T) before (0mj) and after (12mj) natural exposure

Zbog ljuštenja premaza s površine drva na nemodificiranim uzorcima obrađenima predobradom HALS spojevima i premazima s 2 % nano ZnO nakon prirodnog izlaganja nestale su vrpce u području $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$.

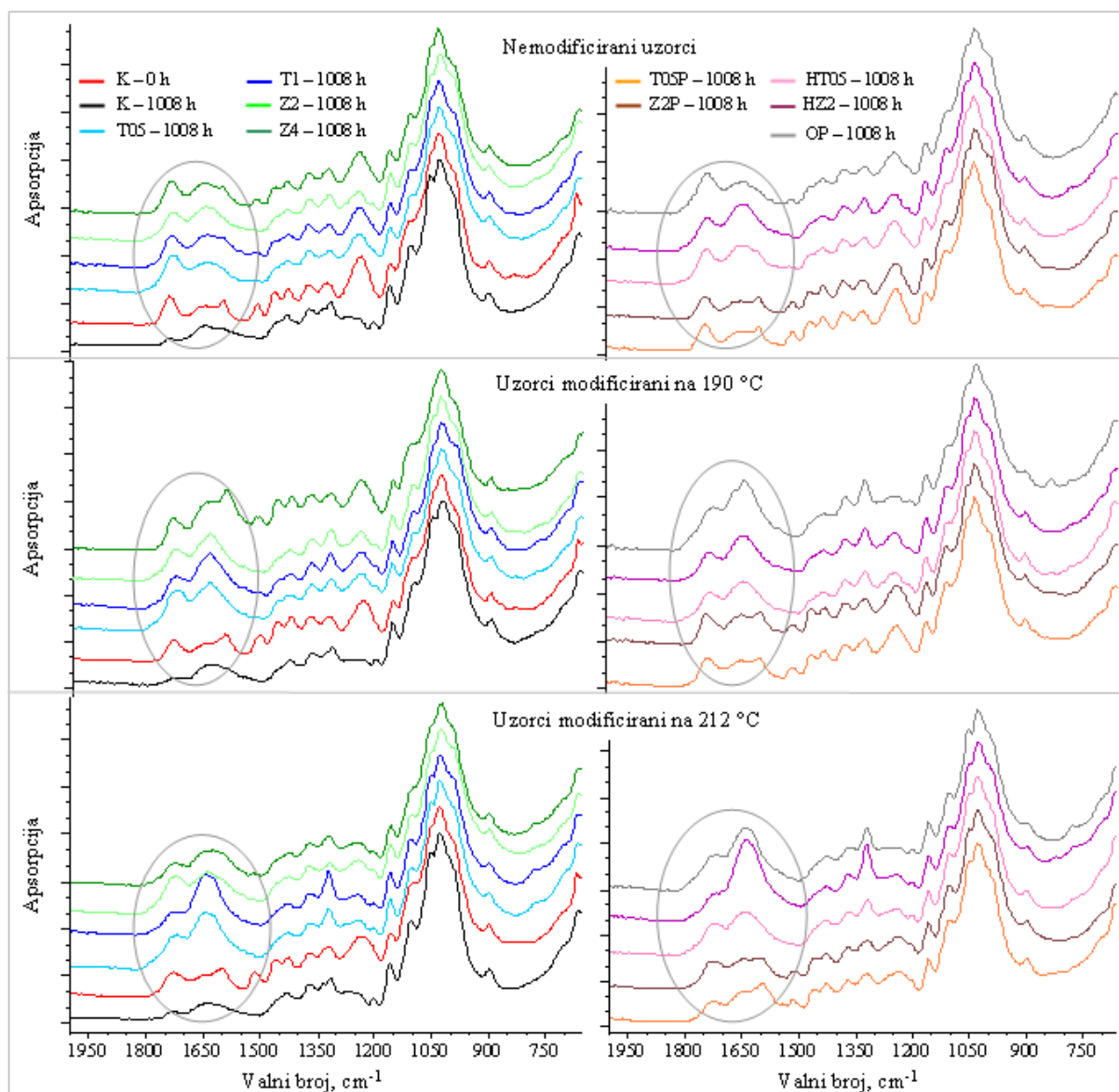
Navedene promjene ukazuju da je vrsta podloge imala utjecaj na kemijske promjene sustava drvo – premaz nakon prirodnog izlaganja, odnosno da se toplinskom modifikacijom bukovine povećala stabilnost sustava drvo – premaz.

5.4.9.5. Promjene na uzorcima drva iza slobodnih filmova premaza

Analizom promjena na FTIR-ATR spektrima uzoraka nemodificiranog i toplinski modificiranog drva izloženog iza slobodnih filmova premaza utvrđeno je povećanje područja apsorpcije oko 1640 cm^{-1} i smanjenje ligninskih vrpce na 1515 cm^{-1} i 1236 cm^{-1} (slika 79). Povećanje apsorpcije oko 1640 cm^{-1} Pandey i Theagarajan (1997) pripisuju stvaranju kinoidnih spojeva. Zatim, uočava se da su promjene na nemodificiranim i toplinski modificiranim uzorcima drva iza premaza koji sadrže nanočestice i pigmente na kraju ubrzanog izlaganja bile manje (slika 79) u odnosu na nepremazane uzorke (slika 70, str. 146). Nemodificirani i toplinski modificirani uzorci drva iza slobodnih filmova premaza koji sadrže nanočestice i pigmente imali su i najmanju promjenu boje (ΔE^*) na kraju ubrzanog izlaganja (slika 50, str. 106), pa se to može povezati sa smanjenim kemijskim promjenama na drvu ispod premaza.

Na slici 79 može se vidjeti da se dodatkom nanočestica u osnovni premaz najviše utjecalo na stabilizaciju područja $1740 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Pandey i Theagarajan (1997) navode da se povećanje kinoidnih spojeva, očituje kao povećanje vrpce na 1650 cm^{-1} . Zbog toga se može zaključiti da se smanjenjem pojave kinoidnih spojeva smanjila promjena boje uzoraka iza premaza s nanočesticama. Za razliku od izlaganih nepremazanih uzoraka, na uzorcima iza slobodnih filmova ne primjećuje se smanjenje intenziteta karbonilne vrpce na 1725 cm^{-1} što potvrđuje ispiranje karbonilnih spojeva s vodom s nepremazanih uzoraka tijekom ubrzanog izlaganja. Slobodni filmovi premaza s nano ZnO pokazali su se učinkovitiji u stabilizaciji karbonilne vrpce na 1725 cm^{-1} . Na uzorcima iza slobodnih filmova premaza s 4 % nano ZnO (Z4) primjećuje se stabilizacija ligninskih vrpce na 1595 i 1515 cm^{-1} . S povećanjem koncentracije nanočestica stabilizirala se promjena vrpce na 1515 cm^{-1} . Nadalje, premazivanjem modificiranih uzoraka na $190 \text{ }^\circ\text{C}$ vodenom otopinom HALS spojeva i

izlaganjem iza slobodnih filmova premaza s nano TiO₂ (S-HT05) postigli su se bolji rezultati stabilizacije karbonilne vrpce na 1725 cm⁻¹ i područja oko 1640 cm⁻¹.



Slika 79. Usporedba FTIR spektara nemodificiranih i toplinski modificiranih uzoraka iza slobodnih filmova premaza nakon ubrzanog izlaganja

Figure 79 Comparison of FTIR spectra of unmodified and thermally modified samples covered with free-films of coatings after accelerated exposure

Slobodni filmovi premaza s nano ZnO u većoj su mjeri stabilizirali područje oko 1640 cm⁻¹ i vrpce na 1320 cm⁻¹ uzoraka modificiranih na 212 °C, a s većom koncentracijom nanočestica povećala se stabilnost promjene karbonilne vrpce na 1725 cm⁻¹. Premazivanjem modificiranih uzoraka na 212 °C vodenom otopinom HALS spojeva izloženih iza slobodnih

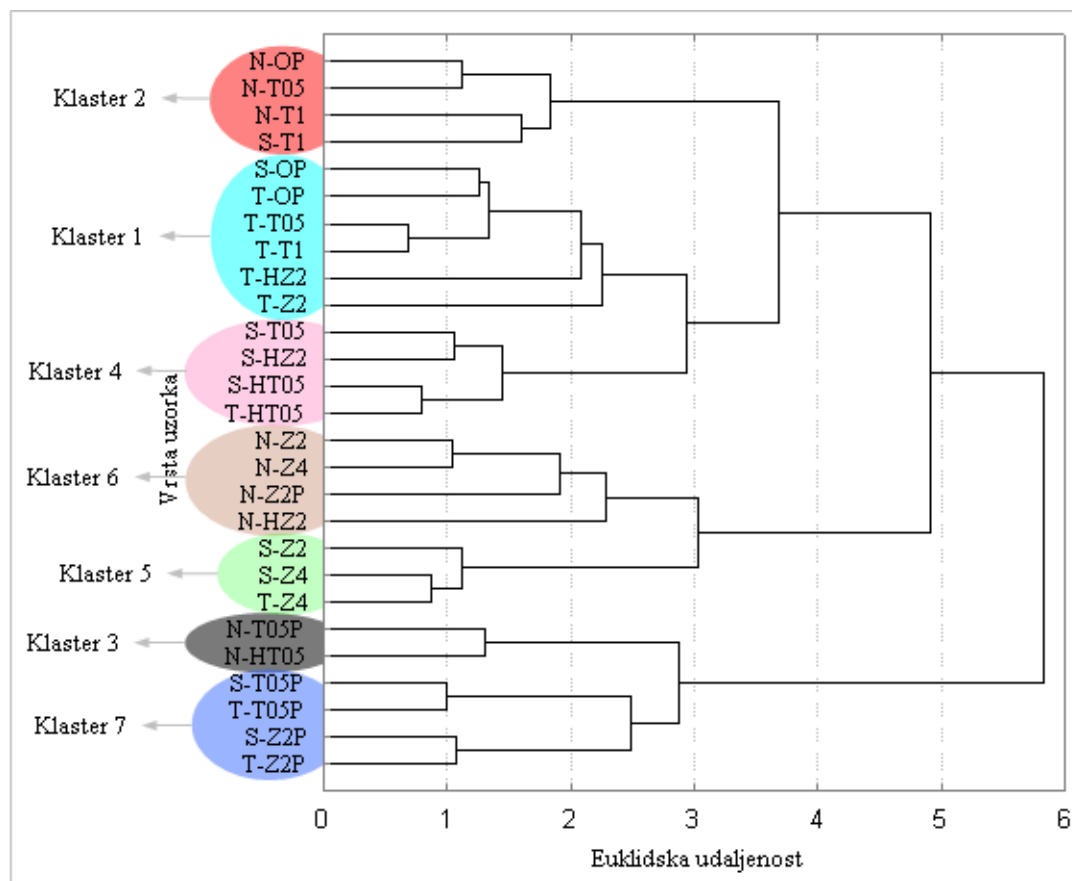
filмова s nano TiO_2 (HT05) umanjilo se povećanje područja oko 1640 cm^{-1} , dok se izlaganjem iza slobodnih filmova premaza s 2 % nano ZnO (Z2) povećao intenzitet područja oko 1640 cm^{-1} i vrpce na 1320 cm^{-1} . Premazi s nano ZnO u većoj su mjeri smanjili kemijske promjene na drvu od premaza s nano TiO_2 , a razlog može biti veća koncentracija nanočestica ZnO . Na modificiranim uzorcima obrađenima vodenom otopinom HALS spojeva ubrzano izlaganje u QUV uređaju iza slobodnih filmova premaza s nano TiO_2 i ZnO uzrokovalo je promjene ligninskih vrpce i povećanje apsorpcije područja oko 1640 cm^{-1} . Ove promjene na modificiranim uzorcima obrađenima vodenom otopinom HALS spojeva mogu upućivati na smanjenu zaštitnu ulogu HALS spojeva zbog promijenjene strukture lignina nakon toplinske modifikacije. Ovi rezultati kemijskih promjena potvrđuju rezultate smanjenja promjene boje toplinski modificiranog drva iza filmova premaza s dodatkom TiO_2 i ZnO nanočestica i povećanje promjene boje toplinski modificiranog drva s predobradom otopinom HALS spojeva.

5.5. Klaster analiza rezultata ubrzanog i prirodnog izlaganja uzoraka

Klaster analiza odnosi se na statističku tehniku za utvrđivanje relativno homogenih grupa objekata. Koristi se u različitim granama znanosti za kategorizaciju, odnosno klasifikaciju pojedinih objekata, obzirom na njihovu sličnost odnosno različitost prema mjerenim svojstvima. Klaster analizom željelo se utvrditi koji su uzorci međusobno najbliži obzirom na promijenjena svojstva tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima i koje ispitivano svojstvo (promjena boje, gubitak sjaja, gubitak adhezije, te pojava pukotina i plijesni) odstupa u odnosu na prosjek u pozitivnom ili negativnom smislu.

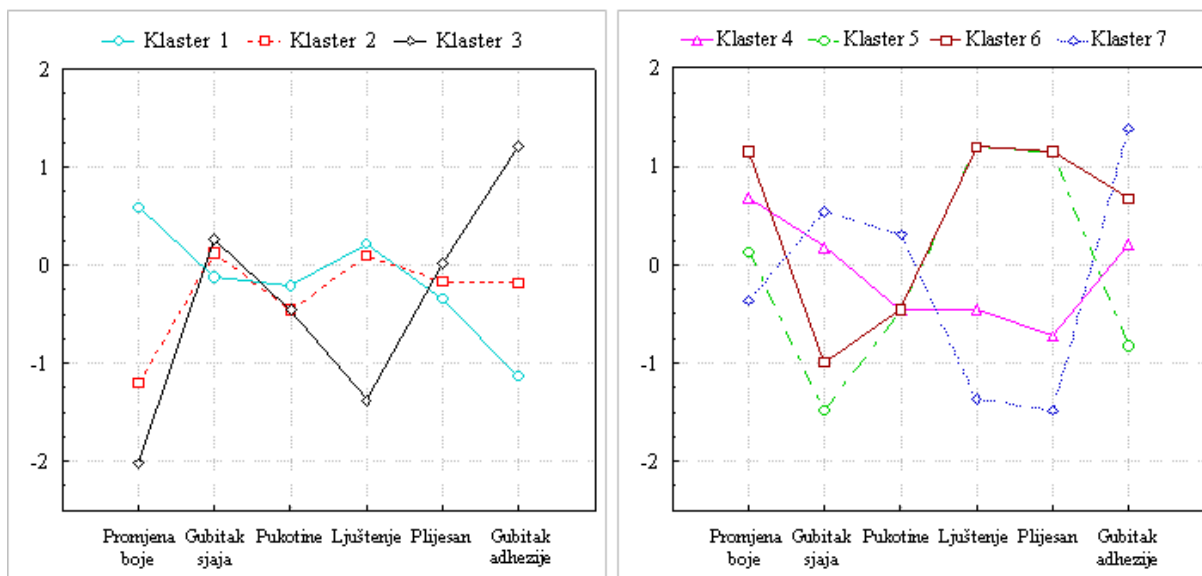
Klaster analizom analizirali su se premazani nemodificirani i toplinski modificirani uzorci prirodno i ubrzano izlagani u QUV uređaju. Prirodno izloženi uzorci grupirali su se prema promjeni boje, gubitku sjaja, pukotinama, ljuštenju, pojavi plijesni i gubitku adhezije, a ubrzano izloženi uzorci prema promjeni boje, gubitku sjaja, pukotinama, ljuštenju i gubitku adhezije. Dobivene vrijednosti za navedena svojstva standardizirale su se prije analize koristeći programski paket Statistika 8. Standardizacija se izvršila kako bi se rezultati mogli međusobno uspoređivati, jer su jedni rezultati imali brojčanu vrijednost s jedinicom, a drugi bez jedinice, te zbog velikih razlika u rasponu vrijednosti između ispitivanih svojstava. Napravljena je hijerarhijska i nehijerarhijska klaster analiza. Hijerarhijskom analizom uzorci su grupirani u klastere po promjenama ispitivanih svojstava. Oni uzorci između kojih je najmanja udaljenost su najbliži promijenili ispitivana svojstva nakon izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima. Nehijerarhijskom analizom utvrdilo se koliko rezultati ispitivanih svojstava odstupaju u odnosu na prosjek za pojedinu grupu (klaster) uzoraka. Hijerarhijska i nehijerarhijska klaster analiza napravljena je pomoću programskog paketa Statistika 8.

Rezultati hijerarhijske klaster analize uzoraka nakon prirodnog izlaganja prikazani su na slici 80. Prema načinu grupiranja uzoraka s obzirom na vrstu drva može se zaključiti da je toplinska modifikacija drva imala utjecaj na rezultate prirodnog izlaganja sustava drvo – premaz, a najmanji utjecaj imala je na premaze koji sadrže pigmente i nano TiO₂. Dodatkom nano TiO₂ u osnovni premaz dobiveni su slični rezultati kao i na osnovnom premazu, dok su dodatkom nano ZnO dobiveni različiti rezultati u odnosu na osnovni premaz, što se poklapa s dobivenim rezultatima u ovom istraživanju. Povećanje koncentracije nano TiO₂ nije imalo utjecaja na rezultate uzoraka modificiranih na 212 °C.



Slika 80. Hijerarhijska klaster analiza uzoraka nakon prirodnog izlaganja određena metodom potpunog povezivanja

Figure 80 Hierarchical cluster analysis of naturally exposed samples calculated with euclidean distance



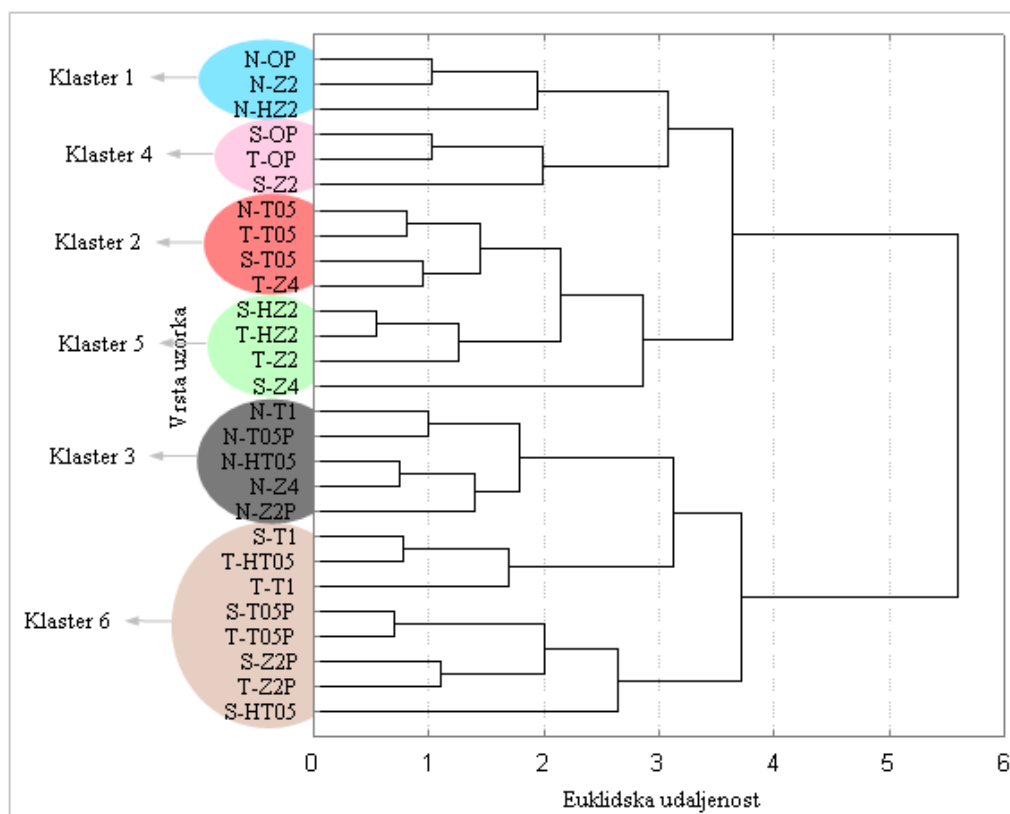
Slika 81. Nehijerarhijska k-Means klaster analiza uzoraka nakon prirodnog izlaganja

Figure 81 Non-hierarchical k-Means cluster analysis of naturally exposed samples

Na slici 81 prikazana je nehijerarhijska klaster analiza uzoraka nakon prirodnog izlaganja. Radi lakšeg praćenja na slici 81 bojama su označeni uzorci koji su dio pojedinog klastera prikazanog na slici 80. Rezultati nehijerarhijske klaster analize pokazuju da uzorci u klasteru 1 (S-OP, T-OP, T-T05, T-T1, T-HZ2 i T-Z2) imaju veću promjenu boje od prosjeka i manji gubitak adhezije od prosjeka, dok su gubitak sjaja, pucanje i ljuštenje unutar prosjeka. Uzorci u klasteru 2 (N-OP, N-T05, N-T1 i S-T1) imaju manju promjenu boje od prosjeka, ali su promjene ostalih svojstava unutar prosjeka. Nemodificirani uzorci s nano TiO₂ premazima u kombinaciji s pigmentima i predobradom HALS spojevima (N-T05P i N-HT05) koji pripadaju klasteru 3 imaju najmanju promjenu boje u odnosu na prosjek i imaju manje ljuštenje, ali vrlo veliki gubitak adhezije u odnosu na prosjek. Za klaster 4 (S-T05, S-HZ2, S-HT05 i T-HT05) vidljiva je veća promjena boje u odnosu na prosjek, te manje pukotine, ljuštenje i pojava plijesni u odnosu na prosjek. Uzorci u klasteru 5 (S-Z2, S-Z4 i T-Z4) najmanje su promijenili sjaj, ali je izraženo ljuštenje i pojava plijesni. Nemodificirani uzorci s nano ZnO premazima (N-Z2 i N-Z4) i u kombinaciji s pigmentima i predobradom otopinom HLAS spojeva (N-Z2P i N-HZ2) koji pripadaju klasteru 6 najviše su promijenili boju u odnosu na prosjek i imaju veće ljuštenje, plijesan i gubitak adhezije u odnosu na prosjek, dok imaju manji gubitak sjaja u odnosu na prosjek. Na modificiranim uzorcima s premazima koji sadrže pigmente i nanočestice (S-T05P, T-T05P, S-Z2P i T-Z2P) koji su dio klastera 7, ističe se veliki gubitak adhezije u odnosu na prosjek, ali su pritom ljuštenje i pojava plijesni manji od prosjeka. Dobiveni rezultati pokazuju da su premazi s nano ZnO nakon prirodnog izlaganja više skloni pucanju i pojavi plijesni i jače su mijenjali boju, ali su najmanje gubili sjaj.

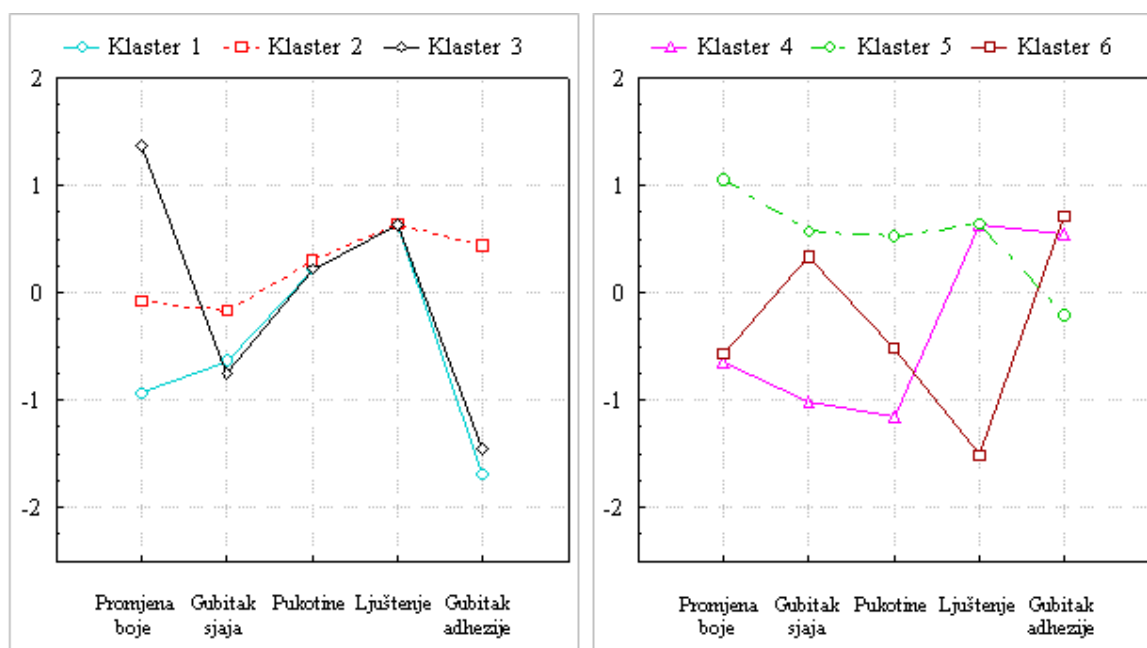
Rezultati hijerarhijske klaster analize uzoraka nakon ubrzanog izlaganja prikazani su na slici 82. Može se vidjeti da je toplinska modifikacija i temperatura modifikacije utjecala na rezultate ubrzanog izlaganja sustava drvo – premaz. Temperatura modifikacije najmanje je utjecala na rezultate premaza s pigmentima, ali premazi s pigmentima se razlikuju s obzirom na vrstu nanočestica. Također, uočavaju se veće razlike na uzorcima s nano ZnO premazima.

Na slici 83 prikazana je nehijerarhijska klaster analiza uzoraka nakon ubrzanog izlaganja. Radi lakšeg praćenja na slici 83 bojama su označeni uzorci koji su dio pojedinog klastera prikazanog na slici 82. Rezultati nehijerarhijske klaster analize pokazuju da su uzorci u klasteru 1 (N-OP, N-Z2 i N-HZ2) manje gubili sjaj i mijenjali boju u odnosu na prosjek i ističe se vrlo mali gubitak adhezije, dok su pukotine i ljuštenje nešto lošiji u odnosu na prosjek. Uzorci u klasteru 2 (N-T05, T-T05, S-T05, i T-Z4) imaju promjenu boje i gubitak sjaja unutar prosjeka, a pukotine, ljuštenje i gubitak adhezije veći su u odnosu na prosjek.



Slika 82. Hijerarhijska klaster analiza uzoraka nakon ubrzanog izlaganja određena metodom potpunog povezivanja

Figure 82 Hierarchical cluster analysis of samples after accelerated exposure calculated with euclidean distance



Slika 83. Nehijerarhijska k-Means klaster analiza uzoraka nakon ubrzanog izlaganja u QUV uređaju

Figure 83 Non-hierarchical k-Means cluster analysis of samples after accelerated exposure

Na uzorcima u klasteru 3 (N-T1, N-T05P, N-HT05, N-Z4 i N-Z2P) primjećuju se jako velika odstupanja u odnosu na prosjek promjene boje i gubitka adhezije, odnosno izrazito povećanje promjene boje i vrlo mali gubitak adhezije. Modificirani uzorci s osnovnim premazom (S-OP i T-OP) i uzorci modificirani na 190 °C s premazom s 2 % nano ZnO (S-Z2) koji se nalaze u klasteru 4 pokazuju manju promjenu boje, gubitak sjaja i pukotine u odnosu na prosjek, dok je ljuštenje veće u odnosu na prosjek. Uzorcima u klasteru 5 (S-HZ2, T-HZ2, T-Z2 i S-Z4) sve su promjene veće u odnosu na prosjek, samo je gubitak adhezije prosječan. Modificirani uzorci s premazima koji sadrže pigmente i nanočestice (S-T05P, T-T05P, S-Z2P i T-Z2P) i uzorci modificirani na 190 °C s predobradom otopinom HALS spojeva i nano TiO₂ premazom (S-HT05) imaju promjenu boje, pojavu pukotina i pogotovo ljuštenje manje u odnosu na prosjek, ali gubitak sjaja i adhezije veći je u odnosu na prosjek.

Dobiveni rezultati pokazuju da su premazi s nano ZnO nakon ubrzanog izlaganja više pucali, te da su ostali premazi bili skloniji pucanju na nemodificiranim uzorcima. Premazi koji sadrže pigmente i nanočestice najmanje su skloni ljuštenju na modificiranim uzorcima nakon ubrzanog izlaganja. Dodatak nanočestica TiO₂ nije povećao stabilizaciju boje toplinski modificiranih uzoraka, dok je predobrada otopinom HALS spojeva u kombinaciji s nano ZnO premazom povećala promjenu boje toplinski modificiranih uzoraka.

Rezultati klaster analize promjene boje, gubitaka sjaja, gubitaka adhezije, te pojave pukotina i plijesni na nemodificiranim i toplinski modificiranim uzorcima nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja potvrđuju zaključke dobivene analizom rezultata za pojedino svojstvo.

6. ZAKLJUČCI

U okviru ovog rada provedena su istraživanja utjecaja TiO_2 i ZnO nanočestica na postojanost toplinski modificirane bukovine obrađene vodenim poliakrilatnim premazom. U skladu s ciljevima kako je navedeno u Obrazloženju teme doneseni su sljedeći zaključci.

- 1. Ispitivanje utjecaja toplinske modifikacije na svojstva bukovine** pokazalo je da je toplinska modifikacija na 190 i 212 °C smanjila gustoću i povećala kiselost bukovine. Rezultati slobodne površinske energije pokazali su da se toplinskom modifikacijom izrazito smanjila polarna komponente što je utjecalo na povećanje kuta kvašenja vodenog poliakrilatnog premaza na toplinski modificiranom drvu. Rezultati ekstrakcije pokazali su povećanje udjela vodenog i otapalnog ekstrakta, te lignina nakon toplinske modifikacije. Navedene promjene bukovine nakon toplinske modifikacije povećale su se s povećanjem temperature modifikacije.
- 2. Rezultati utjecaja TiO_2 i ZnO nanočestica na svojstva poliakrilatnog vodenog premaza** pokazali su da je dodatak ZnO nanočestica povećao viskoznost premaza uz povećanje pH vrijednosti.

Ispitivanjem **mehaničkih svojstava** pokazalo se da je dodatak TiO_2 i ZnO nanočestica povećao čvrstoću i modul elastičnosti, a smanjio istezanje poliakrilatnog vodenog premaza. Veće promjene mehaničkih svojstava (posebice smanjenje istezanja) uzrokovale su ZnO nanočestice.

Analizom **staklišta** utvrđeno je da su TiO_2 i ZnO nanočestice povećale staklište poliakrilatnog vodenog premaza.

Istraživanje **transmitancije** pokazalo je da je dodatak ZnO nanočestica umanjio transmitanciju poliakrilatnog vodenog premaza u UV području ispod 370 nm, a dodatak TiO_2 nanočestica umanjio je transmitanciju u UV i vidljivom području, zbog čega se zamutio premaz.

3. **Istraživanje utjecaja TiO₂ i ZnO nanočestica, pigmentata i toplinske modifikacije na sustav drvo – premaz prije izlaganja** pokazalo je da je toplinska modifikacija drva imala veliki utjecaj na adhezivnu čvrstoću, upojnost tekuće vode i vodene pare, a dodatak ZnO nanočestica na smanjenje debljine suhog filma.

Analizom **početne suhe adhezivne čvrstoće** određene metodom otkidanja valjčića utvrđeno je da je adhezivna čvrstoća između poliakrilatnog vodenog premaza i toplinski modificirane bukovine bila veća od kohezivne čvrstoće toplinski modificirane bukovine. Međutim, ovom metodom nije se mogao utvrditi utjecaj TiO₂ i ZnO nanočestica na početnu suhu adhezivnu čvrstoću poliakrilatnog vodenog premaza na toplinski modificiranoj bukovini zbog velikog udjela kohezijskog loma po drvu. Metodom zarezivanja mrežice utvrđeno je da je toplinska modifikacija bukovine uzrokovala smanjenje početne suhe adhezivne čvrstoće poliakrilatnog vodenog premaza.

Istraživanje **početne mokre adhezivne čvrstoće** pokazalo je da su poliakrilatni vodeni premazi bili osjetljivi na povišenu vlagu u drvu ispod premaza. Toplinskom modifikacijom i povećanjem temperature modifikacije povećala se mokra adhezivna čvrstoća premaza.

Upojnost tekuće vode i vodene pare sustava drvo – premaz smanjila se toplinskom modifikacijom bukovine i povećanjem temperature modifikacije. Dodatkom ZnO nanočestica u poliakrilatni vodeni premaz povećala se upojnost tekuće vode i vodene pare, dok dodatak TiO₂ nije značajno promijenio ovu karakteristiku.

Mjerenjem **boje** sustava drvo – premaz nakon nanošenja premaza ustanovljeno je da je dodatak TiO₂ i ZnO nanočestica u poliakrilatni vodeni premaz promijenio boju toplinski modificiranog drva i da je promjena bila značajnija prilikom primjene TiO₂ nanočestica gdje je jasno došao do izražaja „mliječni efekt“ premaza. Promjena boje sustava drvo – premaz povećala se s povećanjem koncentracije TiO₂ i ZnO nanočesticama i povećanjem temperature modifikacije drva, a smanjila dodatkom žutog i crvenog pigmenta u premaz.

- 4. Rezultati utjecaja TiO₂ i ZnO nanočestica, pigmentata i predobrade HALS spojevima na postojanost poliakrilatnog vodenog premaza i toplinski modificirane bukovine** tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja u QUV uređaju razlikovali su se s obzirom na vrstu dodatka u premaz i temperaturu modifikacije.

Istraživanje **promjene boje** pokazalo je da se dodatkom TiO₂ i ZnO nanočestica u poliakrilatni vodeni premaz smanjila promjena boje sustava toplinski modificirano drvo – premaz tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja, ali je i dalje bila vrlo izražena i jasno vidljiva ljudskom oku. Bolji učinak stabilizacije promjene boje postignut je s TiO₂ nanočesticama i povećanjem koncentracije nanočestica.

Predobrada toplinski modificiranog drva otopinom HALS spojeva nije bila učinkovita u zaštiti od promjene boje tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja.

Dodatak pigmentata u premaze s TiO₂ i ZnO nanočesticama najviše je stabilizirao promjenu boje toplinski modificirane bukovine tijekom ubrzanog izlaganja, a tijekom prirodnog izlaganja pigmenti su povećali stabilnost boje premaza s ZnO nanočesticama.

Na promjenu boje tijekom ubrzanog izlaganja najveći utjecaj imala je promjena svjetline (ΔL^*), a tijekom prirodnog izlaganja promjena svjetline i promjena u udjelu žutog i plavog tona (ΔL^* i Δb^*).

Ispitivanjem promjene boje drva iza slobodnih filmova premaza ustanovljeno je da promjeni boje sustava drvo – premaz najviše pridonosi promjena boje samoga drva.

Vizualnim pregledom površine uzoraka utvrđeno je da se dodatkom ZnO nanočestica povećalo pucanje i ljuštenje poliakrilatnog vodenog premaza zbog povećane krtosti, a dodatkom nanočestica TiO₂ smanjilo se ljuštenje poliakrilatnog vodenog premaza na toplinski modificiranom drvu tijekom ubrzanog i prirodnog izlaganja.

Analiza **suhe adhezivne čvrstoće** pokazala je da je prirodno i ubrzano izlaganje vanjskim okolišnim uvjetima uzrokovalo smanjenje suhe adhezivne čvrstoće na toplinski modificiranom drvu bez obzira na vrstu premaza. Dodatak nanočestica TiO₂ u poliakrilatni vodeni premaz umanjio je promjene suhe adhezivne čvrstoće nakon ubrzanog i prirodnog izlaganja, dok je dodatak nanočestica ZnO umanjio promjene suhe adhezivne čvrstoće samo nakon ubrzanog izlaganja.

Analizom **sjaja** utvrđeno je da dodatak TiO_2 i ZnO nanočestica u poliakrilatni vodeni premaz nije smanjio promjenu sjaja sustava toplinski modificirano drvo – premaz tijekom ubrzanog i prirodnog izlaganja.

Rezultati **toplinske analize** pokazali su da se pri ubrzanom i prirodnom izlaganju svih ispitivanih premaza povećalo staklište, koje je bilo izraženije tijekom ubrzanog izlaganja. Dodatkom pigmenta (crveni i žuti) u premaze s TiO_2 i ZnO nanočesticama umanjila se promjena staklišta tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima. Dodatak ZnO nanočestica manje je promijenio staklište poliakrilatnog vodenog premaza nego TiO_2 nanočestice. Međutim, dodatak ZnO nanočestica povećao je krtost premaza. To ukazuje da mjerenje samog staklišta ne može biti indikator mjere postojanosti premaza bez mjerenja njegovih mehaničkih svojstava.

Analizom **kemijskih promjena** pokazalo se da je povećanje promjene boje toplinski modificirane bukovine tijekom ubrzanog izlaganja povezano sa smanjenjem ligninske vrpce na 1595 cm^{-1} , a tijekom prirodnog izlaganja s povećanjem vrpce na 1640 cm^{-1} koja se pripisuje kinoidnim spojevima.

Dodatak TiO_2 i ZnO nanočestica u poliakrilatni vodeni premaz nije smanjio kemijske promjene sustava toplinski modificirano drvo – premaz tijekom prirodnog i ubrzanog izlaganja, dok su se kemijske promjene smanjile kombinacijom pigmenta i nanočestica TiO_2 i ZnO .

Analizom kemijskih promjena na toplinski modificiranoj bukovini iza slobodnih filmova premaza utvrđena je manja promjena na uzorcima iza premaza s TiO_2 i ZnO nanočesticama, a veća na uzorcima s predobradom otopinom HALS spojeva, što se poklapa s intenzitetom promjene boje toplinski modificirane bukovine iza slobodnih filmova premaza.

- 5. Istraživanje utjecaja ekstraktivnih tvari na promjenu boje i kemijske promjene toplinski modificirane bukovine** pokazalo je da su ekstraktivne tvari pridonijele većoj promjeni boje toplinski modificiranog drva na višoj temperaturi ($212\text{ }^\circ\text{C}$) tijekom ubrzanog izlaganja, što je vidljivo i na promjeni vrpce na 1595 cm^{-1} .

6. Na temelju svih provedenih istraživanja mogu se izvesti sljedeće spoznaje:

Postojanost toplinski modificirane bukovine prema uvjetima razgradnje povećava se dodatkom TiO_2 i ZnO nanočestica u kombinaciji s pigmentima u poliakrilatni vodeni premaz.

Boja je svojstvo koje se najviše mijenja i zbog toga ima najveći utjecaj na opći dojam toplinski modificirane bukovine obrađene poliakrilatnim vodenim premazom.

Toplinska modifikacija uzrokuje povećanje kuta kvašenja vodenih premaza zbog smanjenja polarne komponente slobodne površinske energije što ima za posljedicu smanjenje adhezivne čvrstoće poliakrilatnog vodenog premaza na toplinski modificiranoj bukovini.

Daljnja istraživanja

Ubrzano izlaganje u QUV uređaju pokazalo je nedostatke zbog nemogućnosti simuliranja niskih temperatura i utjecaja vidljivog dijela sunčevog svjetla. Stoga bi u daljnja istraživanja trajnosti premaza na toplinski modificiranom drvu trebalo uvesti izlaganje u Xenotestu, ali uz dodavanje ciklusa hlađenja uzoraka na temperaturu oko 0°C .

U daljnjim istraživanjima trebalo bi modificirati način dodavanja nanočestica u premaze s ciljem povećanja prozirnosti premaza i smanjenja utjecaja na svojstva samog premaza.

Za izlaganje slobodnih filmova premaza u prirodnim (realnim) uvjetima potrebno je umanjiti utjecaj padalina (kiše i snijega) na njihovo pucanje.

LITERATURA

1. Abdelwahed, W.; Degobert, G.; Stainmesse, S.; Fessi, H. 2006: Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58 (15):1688-1713.
2. Ajour, E-M. A.; Breese, M. C. 1998: Fourier transform infrared characterization of *Pai wood (Afzelia africana Smith)* extractives. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 56(2):139-142.
3. Allen, N. S.; Edge, M.; Sandoval, G.; Ortega, A.; Liauw, C. M.; Stratton, J.; McIntyre, R. B. 2002: Interrelationship of spectroscopic properties with the thermal and photochemical behaviour of titanium dioxide pigments in metallocene polyethylene and alkyd based paint films: micron versus nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability*, 76 (2):305-319.
4. Allen, N. S.; Edge, M.; Ortega, A.; Sandoval, G.; Liauw, C. M.; Verran, J.; Stratton, J.; McIntyre, R. B. 2004: Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. *Polymer Degradation and Stability*, 85 (3):927-946.
5. Aloui, F.; Ahajji, A.; Irmouli, Y.; George, B.; Charrier, B.; Merlin, A. 2006: Photostabilisation of the „wood-clearcoatings“ systems with UV absorbers: correlation with their effect on the glass transition temperature. *Journal of Physics: Conference Series*, 40:118-123.
6. Aloui, F.; Ahajji, A.; Irmouli, Y.; George, B.; Charrier, B.; Merlin, A. 2007: Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Applied Surface Science*, 253(8):3737-3745.
7. Anderson, E.L.; Pawlak, Z.; Owen, N.L.; Feist, W.C. 1991: Infrared studies of wood weathering. Part I: Softwoods. *Applied Spectroscopy*, 45(4):641-647.
8. Arnold, M.; Svane, P.; Podgorski, L.; Grüll, G.; Dearling, T. B. 2006: Repeatability and reproducibility of the EN 927-3 natural weathering test. In: *Proceedings of the 5th International woodcoatings conference „Enhancing Service Life“, 17-18 October, Prague, Czech Republic.*
9. ASTM G154 (1998): Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials.
10. ASTM D1110 (2007): Standard Test Methods for Water Solubility of Wood
11. ASTM D1107 (2007): Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood

12. ASTM D4541 (1995): Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers
13. Ayadi, N.; Lejeune, F.; Charrier, B.; Merlin, A. 2003: Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 61:221-226.
14. Aydemir, D.; Gunduz, G.; Altuntas, E.; Ertas, M.; Sahin, T.; Alma, M. H. 2011: Investigating changes in the chemical constituents and dimensional stability of heat-treated hornbeam and uludag fir wood. *BioResources*, 6(2):1308-1321.
15. Ayrimis, N.; Dunder, T.; Candan, Z.; Akbulut, T. 2009: Wettability of fire retardant treated laminated veneer lumber (LVL) manufactured from veneers dried at different temperatures. *BioResources*, 4: 1536-1544.
16. Bauer, D. R.; Mielewski, D. F.; Gerlock, J. L. 1992: Photooxidation kinetics in crosslinked polymer coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 38(1):57-67.
17. Batdorf, V. H.; Anderson, R. 2002: US Patent No: 6342556B1.
18. Bekhta, P.; Niemz, P. 2003: Effect of high temperature on the change in colour, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforschung*, 57(5):539-546.
19. Blanchard, V.; Blanchet, P. 2011: Color stability for wood products during use: effects of inorganic nanoparticles. *BioResources*, 6(2):1219-1229.
20. Boonstra, M. J.; Tjeerdsma, B. 2006: Chemical analysis of heat treated softwoods. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 64(3):204-211.
21. Boonstra, M. J.; van Acker, J.; Kegel, E.; Stevens, M. 2007: Optimisation of a two-stage heat treatment process: durability aspects. *Wood Science and Technology*, 41(1):31-57.
22. Bulian, F.; Magagnoli, C.; Tirelli, P. 2005: The effects of ageing on mechanical and spectroscopic properties of free films of exterior wood varnishes. *Pittura e Vernici*, 5:7-16.
23. Bulian, F.; Graystone, J. A. 2009: *Wood coatings - theory and practice*. Elsevier, Amsterdam.
24. Burniston, N.; Bygott, C.; Stratton, J. 2004: Nano technology meets titanium dioxide. *Surface Coating International Part. A*, 87(4):179-184.
25. Cayton, r. H.; Murray, P. G.; Nelson, D.; Ostrowski, R. 2010: Improved weatherability of outdoor wood stains using nanotechnology. *American Coatings Conference*, 14-16 April, Charlotte, SAD.
26. Chang, T-C; Chang, H-T; Wu, C-L; Chang, S-T, 2010: Influences of extractives on the photodegradation of wood. *Polymer Degradation and Stability*, 95(4):516-521.

27. Chen, H.; Ferrari, C.; Angiuli, M.; Yao, J.; Raspi, C.; Bramanti, E. 2010: Qualitative and quantitative analysis of wood samples by fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Carbohydrate Polymers*, 82(3):772-778.
28. Chiantore, O.; Trossarelli, L.; Lazzari, M. 2000: Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers. *Polymer*, 41(5):1657-1668.
29. Colom, X.; Carrilo, F.; Nogués, F.; Garriga, P. 2003: Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 80(3):543-549.
30. Cristea, M.V.; Riedl, B.; Blanchet, P. 2010: Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers. *Progress in Organic Coatings*, 69(4):432-441.
31. de Meijer, M.; Militz, H. 1998: Wet adhesion measurements of wood coatings. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56(5):306.
32. de Meijer, M.; Haemers, S.; Cobben, W.; Militz, H. 2000: Surface energy determinations of wood: Comparison of methods and wood species. *Langmuir*, 16(24):9352-9359.
33. de Meijer, M.; Militz, H. 2000: Wet adhesion of low-VOC coatings on wood - A quantitative analysis. *Progress in Organic Coatings*, 38(3): 223-240.
34. de Meijer, M. 2004: A review of interfacial aspects in wood coatings: wetting, surface energy, substrate penetration and adhesion. COST E18 Final Seminar, 26-27 April, Paris, France.
35. Deka, M.; Petrič, M. 2008: Photo-degradation of water borne acrylic coated modified and non-modified wood during artificial light exposure. *BioResources*, 3(2):346-362.
36. Deka, M.; Humar, M.; Rep, G.; Kričej, B.; Šentjurc, M.; Petrič, M. 2008: Effects of UV light irradiation on colour stability of thermally modified, copper ethanolamine treated and non-modified wood: EPR and DRIFT spectroscopic studies. *Wood Science and Technology*, 42(1):5-20.
37. Derbyshire, H.; Miller, E. 1981: The photodegradation of wood during solar irradiation: Part I: effects on the structural integrity of thin wood strips. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 39(8):341-350.
38. Derbyshire, H.; Miller, E. R.; Turkulin, H. 1997: Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing, Part 3: The influence of temperature on photodegradation rates. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 55(5):287-291.
39. Diouf, P. N.; Merlin, A.; Perrin, D. 2006: Antioxidant properties of wood extracts and colour stability of woods. *Annals of Forest Science*, 63(5):525-534.

40. DIN 53 211 (1987): Lacke, Anstrichstoffe und ähnliche Beschichtungsstoffe – Bestimmung der Ausfzeit mit dem DIN-Becher.
41. DIN EN 927-4 (2001): Lacke und Anstrichstoffe - Beschichtungsstoffe und Beschichtungssysteme für Holz im Außenbereich - Teil 4: Beurteilung der Wasserdampfdurchlässigkeit (Deutsche Fassung EN 927-4:2000).
42. Ding, T.; Gu, L.; Liu, X. 2011: Influence of steam pressure on chemical changes of heat-treated mongolian pine wood. *BioResources*, 6(2):1880-1889.
43. Du, J. 2008: The use of dispersed nanosized functional materials in coating applications. International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry. (<http://www.tappi.org/content/events/08nano/papers/08nan17.pdf>, 22.5.2012).
44. Ekstedt, J. 2002: Studies on the barrier properties of exterior wood coatings. Doctoral Thesis, KTH-Royal Institute of Technology, Department of Civil and Architectural Engineering, Stockholm.
45. Esteves, B.; Marques, A. V.; Domingos, I.; Pereira, H. 2008: Heat induced colour changes of pine (*Pinus Pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globules*) wood. *Wood Science and Technology*, 42(5):369-384.
46. Estevez, B. M.; Pereira, H. M. 2009: Wood modification by heat treatment: a review. *BioResources*, 4(1):370-404.
47. Evans, P. D.; Michell, A. J.; Schmalzl, K. J. 1992: Studies of the degradation and protection of wood surfaces. *Wood Science and Technology*, 26(2):151-163.
48. Evans, P. D.; Urban, K.; Chowdhury, M. J. A. 2008: Surface checking of wood is increased by photodegradation caused by ultraviolet and visible light. *Wood Science and Technology*, 42 (3):251-265.
49. Faix, O.; Böttcher, J. H. 1992: The influence of particle size and concentration in transmission and diffuse reflectance spectroscopy of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 55(6):221-226.
50. Feist, W. C.; Hon, D. N. S. 1984: Chemistry of weathering and protection. In: *The chemistry of solid wood*. R.M. Rowell, ed. Advances in chemistry series 2007. Washington D.C.: American Chemical Society.
51. Feist, W. C. 2005: Exterior wood Finishes. In: *Coatings technology handbook*, third edition. A. A. Tracton, ed. CRC Press, Boca Ration.
52. Fengel, D.; Wegener, G. 2003: *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*. Kessel Verlag, Remagen.

53. Fernando, R., 2004: Nanomaterial technology applications in coatings. *JCT CoatingsTech*, 1(5):32-38.
54. Forsthuber, B.; Gröll, G. 2010: The effects of HALS in the prevention of photo-degradation of acrylic clear topcoats and wooden surfaces. *Polymer Degradation and Stability*, 95(5):746-755.
55. Forsthuber, B.; Müller, U.; Teischinger, A.; Gröll, G. 2013: Chemical and mechanical changes during photooxidation of an acrylic clear wood coat and its prevention using UV absorber and micronized TiO₂. *Polymer Degradation and Stability*, 98(7):1329-1338.
56. Fufa, S. M.; Jelle, B. P.; Hovde, P. J.; Rorvik, P. M. 2012: Coated wooden claddings and the influence of nanoparticles on the weathering performance. *Progress in Organic Coatings*, 75(1-2):72-78.
57. George, B.; Suttie, E.; Merlin, A.; Deglise, X. 2005: Photodegradation and photostabilisation of wood-the state of the art. *Polymer Degradation and Stability*, 88(2):268-274.
58. Gérardin, P.; Petrič, M.; Pétrissans, M.; Lambert, J.; Ehrhardt, J.J. 2007: Evolution of wood surface free energy after heat treatment. *Polymer Degradation and Stability*. 92:653-657.
59. Good, R. J. 1992: Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6(12):1269-1302.
60. Govorčin, S.; Sinković, T.; Trajković, J.; Despot, R. 2003: Bukovina. In: *Obična bukovina u Hrvatskoj*. S. Matić, ed. Akademija šumskih znanosti, Zagreb, Hrvatska
61. Hakkou, M.; Pétrissans, M.; El Bakali, I.; Gérardin, P.; Zoulalian, A. 2005: Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood. *Holzforschung*, 59:35-37.
62. Hare, C. H. 1992: The degradation of coatings by ultraviolet light and electromagnetic radiation. (<http://www.q-lab.com/documents/public/70ccb209-bf41-4da0-bb80-964d597fc728.pdf>, 12.2.2013.).
63. Hayoz, P.; Peter, W.; Rogez, D. 2003: A new innovative stabilization method for the protection of natural wood. *Progress in Organic Coatings*, 48(2-4):297-309.
64. Hill, C.A.S. 2006: *Wood modification*. Chichester (England): John Wiley & Sons Ltd.
65. Hill, C.A.S. 2009: The potential for the use of modified wood products in the built. In: *Proceedings of the 11th International Conference on Non-conventional Materials and Technologies (NOCMAT 2009)*, 6-9 September, Bath, UK.

66. Hofmann, A. 2003: The scientific background to tensiometric measurements. ([http://www.infoserv.de/hosting/lauda/website_fr.nsf/urlnames/fachaufsaetze_messgeraete2/\\$file/LABPLUS-06-03.pdf](http://www.infoserv.de/hosting/lauda/website_fr.nsf/urlnames/fachaufsaetze_messgeraete2/$file/LABPLUS-06-03.pdf), 18.10.2012.).
67. Hon, D. N. S.; Feist, W. C. 1986: Weathering characteristics of hardwood surfaces. *Wood Science and Technology*, 20(2):169-183.
68. Hon, D. N. S.; Shiraishi, N. 2001: *Wood and cellulose chemistry*, New York: Marcel Dekker.
69. HRN EN 927-1 (2013): Boje i lakovi – Prekrivni materijali i prekrivni sustavi za drvo izloženo vanjskim utjecajima -- 1. dio: Klasifikacija i odabir (EN 927-1:2013).
70. HRN EN 927-3 (2013): Boje i lakovi – Materijali i sustavi za premazivanje za vanjsko drvo -- 3. dio: Ispitivanje prirodnim starenjem (EN 927-3:2012).
71. HRN EN 927-5 (2008): Paints and varnishes – Coating materials and coating systems for exterior wood -- Part 5: Assessment of the liquid water permeability (EN 927-5:2006).
72. HRN EN ISO 2409 (2008): Boje i lakovi – Ispitivanje zarezivanjem mrežice (ISO 2409:2007; EN ISO 2409:2007).
73. HRN EN ISO 2811-1 (2004): Boje i lakovi – Određivanje gustoće – 1. dio: Metoda s
74. piknometrom (ISO 2811-1:1997; EN ISO 2811-1:2001).
75. HRN EN ISO 3251 (2008): Boje, lakovi i plastike – Određivanje sadržaja nehlapivih tvari (ISO 3251:2008; EN ISO 3251:2008).
76. HRN ISO 3131: Drvo – Određivanje gustoće za ispitivanje fizikalnih i mehaničkih svojstava (ISO 3131:1975).
77. Huldén, M.; Hansen, C. M. 1985: Water permeation in coatings. *Progress in Organic Coatings*, 13(3-4):171-194.
78. Inari, G.N.; Petrissans, M.; Gerardin, P. 2007: Chemical reactivity of heat-treated wood. *Wood Science and Technology*, 41(2):157-168.
79. ISO 4628-2 (2003): Paints and varnishes – Evaluation of degradation of coatings -- Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance -- Part 2: Assessment of degree of blistering.
80. ISO 4628-4 (2003): Paints and varnishes – Evaluation of degradation of coatings -- Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance -- Part 4: Assessment of degree of cracking.
81. ISO 4628-5 (2003): aints and varnishes – Evaluation of degradation of coatings -- Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance -- Part 5: Assessment of degree of flaking.

82. Jämsä S.; Ahola, P.; Viitaniemi, P. 2000: Long-term natural weathering of coated ThermoWood. *Pigment and Resin Technology*, 29(2):68-74.
83. Jirouš-Rajković, V. 1990: Otpornost prevlaka na građevnoj stolariji prema vremenskim utjecajima. *Drvena industrija*, 41(1-2):9-16.
84. Jirouš-Rajković, V. 1990: Trajnost prevlaka na drvu. *Drvena industrija*, 41(5-6):93-99.
85. Jirouš-Rajković, V.; Turkulin, H. 2002: Svojstva drva i prevlake koja utječu na trajnost izloženog drva. *Drvena industrija*, 53(1):9-21.
86. Jirouš-Rajković, V.; Bogner, A.; Radovan, D. 2004: The efficiency of various treatments in protecting wood surfaces against weathering. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 87(B1):15-19).
87. Kalnis, M.A.; Steelink, C.; Tarkow, H. 1966: Light-induced free radicals in wood. *Forest Products Laboratory, U.S. Department of Agriculture Forest Service-Madison. WIS.*
88. Kamdem, D. P.; Pizzi, A.; Jermannaud, A. 2002: Durability of heat-treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 60(1):1-6.
89. Karlsson, O.; Morén, T. 2010: Colour stabilization of heat treated Norway spruce exposed to out-door conditions. In: *Proceedings of the 11th International IUFRO Wood Drying Conference*. T. Morén, L. Antti, M. Selstedt-Persson, eds. 18-22 January, Skelleftea, Sweden.
90. Karlsson, O.; Tornainen, P.; Dagbro, O.; Granlund, K.; Morén, T. 2012: Presence of water-soluble compounds in thermally modified wood: carbohydrates and furfurals. *BioResources*, 7(3):3679-3689.
91. Kataoka, Y.; Kiguchi, M. 2001: Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy. *Journal of Wood Science*, 47(4):325-327.
92. Korkut, D. S.; Hiziroglu, S.; Aytin, A. 2013: Effect of heat treatment on surface characteristics of wild cherry wood. *BioResources*, 8(2):1582-1590.
93. Košíkova, B.; Tolvaj, L. 1998: Characterization of lignin fractions isolated from photodegraded wood. *Drevarsky Vyskum*, 43(2):19-28.
94. Li, J. H.; Hong, R. Y.; Li, M. Y.; Li, H. Z.; Zheng, Y.; Ding, J. 2009: Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*, 64(4):504-509.
95. Lin, H. F.; Liao, S. C.; Hung, S. W. 2005: The ds thermal plasma systems of ZnO nanoparticles for visible light photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 174(1):82-87.

96. Liufu, S. C.; Xiao, H. N.; Li, Y. P. 2005: Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 87(1):103-110.
97. Ljuljka, B.; Sertić, V.; Grbac, I.; Jirouš-Rajković, V. 1996: Investigation into the changes of wood surface layer by measurement of pH-value. *Drvna industrija*, 47(3):101-107.
98. Lowry, M.S.; Hubble, D.R.; Wressell, A. L.; Vratsanos, M.S.; Pepe, F.R.; Hegedus, C.R. 2008: Assessment of UV-permeability in nano-ZnO filled coatings via high throughput experimentation. *Journal of Coatings Technology and Research*, 5(2):233-239.
99. Lučić Blagojević, S. 2013: osobna komunikacija
100. Ma, J. Z.; Hu, J.; Zhang, Z. J. 2007: Polyacrylate/silica nanocomposite materials prepared by sol-gel process. *European Polymer Journal*, 43(10):4169-4177.
101. Mader, A.; Shiró, A.; Brischetto, M.; Pizzo, B. 2011: Interaktions and penetration of polymers and nanolatexes into wood: An overview. *Progress in Organic Coatings*, 71(2):123-135.
102. Mahltig, B.; Arnold, M.; Löthman, P. 2010: Surface properties of sol-gel treated thermally modified wood. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 55(2):221-227.
103. Maldas, D. C.; Kamdem, D. P. 1999: Wettability of extracted southern pine. *Forest Products Journal*, 49(11-12):91-93.
104. Mihulja, G. 2008: Činitelji koji utječu na slobodnu površinsku energiju drva. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet.
105. Miklečić, J.; Jirouš-Rajković, V.; Pervan, S.; Grujić, Saša. 2010: Oils usage in finishing of thermally modified wood in outdoor applications. In: *Proceedings of the 21th International scientific conference Wood is good - Transfer of knowledge in practice as a way out of the crisis*. R. Despot, ed. 15 October, Zagreb, Croatia.
106. Miklečić, J.; Jirouš-Rajković, V.; Antonović, A.; Španić, N. 2011: Discolouration of thermally modified wood during simulated indoor sunlight exposure. *BioResources*, 6(1):434-446.
107. Militz, H. 2002a: Thermal treatment of wood: European processes and their background. International Research Group on Wood Preservation, Doc. No. IRG/WP 02-40241.
108. Militz, H. 2002b: Heat Treatment Technologies in Europe: Scientific Background and Technological State-of-Art In: *Proceedings of the Conference on "Enhancing the durability of lumber and engineered wood products"* February 11-13, 2002, Kissimmee, Orlando. Forest Products Society, Madison, US.

109. Mills, G. D. 1995: Ultraviolet/visible spectroscopy. In: Paint and coating testing manual: fourteen edition of the Gardner-Sward handbook. J. V. Koleske, ed. ASTM manual series.
110. Moezzi, A.; McDonagh, A. M.; Cortie, M. B., 2012: Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185-186:1-22.
111. Miranda, I.; Gominho, J.; Pereira, H. 2012: Incorporation of bark and tops in *Eucalyptus Globulus* wood pulping. *Bioresources*, 7(3):4350-4361.
112. Nuopponen, M.; Wikberg, H.; Vuorinen, T.; Maunu, S.L.; Jämsä, S.; Viitaniemi, P. 2004: Heat-treated softwood exposed to weathering. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4):2128-2134.
113. Nzokou, P.; Kamdem, D.P. 2006: Influence of wood extractives on the photodiscoloration of wood surfaces exposed to artificial weathering. *Color Research and Application*, 31(5):425-434.
114. Pandey, K. K.; Theagarajan, K. S. 1997: Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 55(6):383-390.
115. Pandey, K. K. 1999: A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(12):1969-1975.
116. Pandey, K. K. 2005: A note of the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood. *Polymer Degradation and Stability*, 87(2):375-379.
117. Pavlič, M. 2009: Lastnosti površinskih premazov v odvisnosti od njihovih interakciji s termično modificiranim lesom. Doktorska disertacija, Biotehniška fakulteta-Univerza v Ljubljani, Oddelek za lesarstvo.
118. Pedieu, R.; Riedl, B.; Pichette, A. 2008: Measurement of wood and bark particles acidity and their impact on the curing of urea formaldehyde resin during the hot pressing of mixed panels. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 66(2):113-117.
119. Perrin, F. X.; Merlatti, C.; Aragon, E.; Margaiilan, A. 2009: Degradation study of polymer coating: Improvement in coating weatherability testing and coating failure prediction. *Progress in Organic Coatings*, 64(4):466-473.
120. Peters, J.; Fischer, K.; Fischer, S. 2008: Characterization of emissions from thermally modified wood and their reduction by chemical treatment. *BioResources*, 3(2):491-502.
121. Petrič, M.; Kutnar, A.; Kričej, B.; Pavlič, M.; Kamke, F. A.; Šernek, M. 2009: Surface free energy of viscoelastic thermal compressed wood. In: *Contact Angl, Wettability and Adhesion*. K. L. Mittal ed. Brill Academic Pub, Leide, The Netherlands.

122. Petrič, M.; Kričej, B.; Pavlič, M.; Kutnar, A. 2012: Surface properties of wood thermally modified in vacuum at 210 °C. In: Proceedings of the 6th European Conference on Wood Modification. D. Jones, H. Militz, M. Petrič, F. Pohleven, M. Humar and M. Pavlič eds. 17-18 September, Ljubljana, Slovenia.
123. Pétrissans, M.; Gérardin, P.; El Bakali, I.; Serraj, M. 2003: Wettability of heat-treated wood. *Holzforschung*, 57:301-307.
124. Podgorski, L.; Merlin, A.; Deglise, X. 1996: Analysis of the natural and artificial weathering of a wood coating by measurement of the glass transition temperature. *Holzforschung*, 50(3):282-287.
125. Podgorski, L. 2004: Analysis of the wood coating ageing and prediction of the durability through calorimetric investigations. In: Proceedings of the Final seminar COST Action E18-High Performance Wood Coatings, 26-27 April, Paris, France.
126. Podgorski, L.; Grüll, G.; Truskaller, M.; Lanvin, J. D.; Bollmus, S. 2011: Wet and dry adhesion of coatings on modified and unmodified wood: influence of 18 months of natural weathering on the pull-off test and cross-cut test results. In: Proceedings of the 42nd Annual IRG Meeting, 8-12 May, Queenstown, New Zealand.
127. Pospíšil, J.; Nešpurek, S. 2000: Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance. *Progress in Polymer Science*, 25(9):1261-1335.
128. Reppellin, V.; Guyonnet, R. 2005: Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. *Holzforschung*, 59(1):28-34.
129. Rogez, D. 2002: Color stabilization of wood and durability improvement of wood coatings: A new UV light-protection concept for indoor and outdoor applications. (<http://www.pcimag.com/articles/color-stabilization-of-wood-and-durability-improvement-of-wood-coatings-a-new-uv-light-protection-concept-for-indoor-and-outdoor-applications>, 11.5.2012.)
130. Saha, S.; Kocaefe, D.; Boluk, Y.; Pichette, A. 2011a: Enhancing exterior durability of jack pine by photo-stabilization of acrylic polyurethane coating using bark extract. Part 1: Effect of UV on color change and ATR-FT-IR analysis. *Progress in Organic Coatings*, 70(4):376-382.
131. Saha, S.; Kocaefe, D.; Sarkar, D.K.; Boluk, Y.; Pichette, A. 2011b: Effect of TiO₂-containing nano-coatings on the color protection of heat-treated jack pine. *Journal of Coatings Technology and Research*, 8(2):183-190.

132. Schaller, C.; Rogez, D. 2007: New approaches in wood coating stabilization. *Journal of Coatings Technology and Research*, 4(4):401-409.
133. Schaller, C.; Rogez, D. 2008. New concepts for light stabilization of coloured wood. In: *Proceedings of the PRA's 6th Woodcoatings Congress: Preserve, Protect, Prolong*. 14-15 October, Amsterdam, Netherlands.
134. Schaller, C.; Rogez, D.; Braig, A. 2009: Hindered ammine light stabilizers in pigmented coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 6(1):81-88.
135. Schuler, B.; Baumstark, R.; Kirsch, S.; Pfau, A.; Sandor, M.; Zosel, A. 2000: Structure and properties of multiphase particles and their impact on the performance of architectural coatings. *Progres sin Organic Coatings*, 40(1-4):139-150.
136. Schwanninger, M.; Rodrigues, J. C.; Pereira, H.; Hinterstoisser, B. 2004: Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, 36(1):23-40.
137. Sun, Q.; You, H.; Liu, Y.; Li, J.; Lu, Y.; Hunt, J. F. 2010: Improvement of water resistance and dimensional stability of wood through titanium dioxide coating. *Holzforschung*, 64(6):757-761.
138. Sundquist, S.; Morén, T. 2002: The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 60(5):375-376.
139. Sung, L-P.; Vicini, S.; Ho, D. L.; Hedhli, L.; Olmstead, C.; Wood, K. A. 2004: Effect of microstructure of fluotinated acrylic coatings on UV degradation testing. *Polymer*, 45(19):6639-6646.
140. Straže, A.; Pervan, S.; Sedlar, T.; Gorišek, Ž. 2012: Analysis of mechanical and rheological properties of heat treated and innate beech wood by non-destructive testing. In *Proceedings of the 6th European Conference on Wood Modification (ECWM6)*. D. Jones, H. Militz, M. Petrič, F. Pohleven, M. Humar and M. Plavič, eds. 17-18 September, Ljubljana, Slovenia.
141. TAPPI T 222 om-11 (2011): Acid-insoluble lignin in wood and pulp.
142. Temiz, A.; Terziev, N.; Eikenes, M.; Hafren, J. 2007: Effect of accelerated weathering on surface chemistry of modified wood. *Applied Surface Science*, 253(12):5355-5362.
143. Tielemans, M.; Bleus, J-P.; Vasconi, M. 2007: A new UV polyurethane dispersion for outdoor applications on wood. *Readtech Report*, 35-40.
144. Tjeerdsma, B. F.; Boonstra, M.; Pizzi, A.; Tekely, P.; Militz, H. 1998: Characterisation of thermally modified wood: Molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 56(3):375-376.

145. Tjeerdsma, B. F.; Militz, H. 2005: Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 63(2):102-111.
146. Todaro, L.; Dichicco, P.; Moretti, N.; D`Auria, M. 2013: Effect of combined steam and heat treatments on extractives and lignin in sapwood and heartwood of turkey oak (*Quercus cerris* L.) wood. *BioResources*, 8(2):1718-1730.
147. Tolvaj, L. 2009: Monitoring of photodegradation for wood by infrared spectroscopy. In: *Proceeding of International Conference on Wooden Cultural Heritage, COST Action IE0601*. 7-10 October, Hamburg, Germany.
148. Turkulin, H.; Richter, K.; Sell, J. 2002: Adhesion of water-borne acrylic and hybrid paint on wood treated with primers. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 85(4):273-280.
149. Turkulin, H.; Derbyshire, H.; Miller, E.R. 2004: Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing, Part 5: The influence of moisture on photodegradation rates. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 62(4):307-312.
150. Van de Mark, M. 2003: The importance of pH in waterbornes. *Coatings R&D Notebook*. www.pcimag.com/articles/coatings-r-d-notebook-8 (6.9.2013.).
151. Walinder, M. E. P.; Johansson, I. 2001: Measurement of wood wettability by Wilhelmy method. Part 1. *Holzforschung*, 55:21-32.
152. Walinder, M. E. P.; Strom, G. 2001: Measurement of wood wettability by Wilhelmy method. Part 2. *Holzforschung*, 55:33-41.
153. Weldon, D. G. 2009: *Failure analysis of paints and coatings*. Chichester: Jon Wiley and Sons Ltd.
154. Wicks, Z. W.; Jones, F. N., Pappas, S. P. 2001: Color and appearance: III. *The Journal of Coatings Technology*, 73:83-88.
155. Wypych, G. 2008: *Handbook of material weathering (4th edition)*. Toronto (Canada): ChemTech Publishing.
156. Wu, S. 1971: Calculation of interfacial tension in polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposiy*, 34(1):19-30.
157. Wu, W.; Giese, F. R. Jr.; van Oss, C. J. 1995: Evaluation of the Lifshitz-van der Waals/Acid-Base approach to determine surface tension components. *Langmuir*, 11(1):379-382.

- 158.Xie, Y.; Krause, A.; Mai, C.; Militz, H.; Richter, K.; Urban, K.; Evans, P.D. 2005: Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea. *Polymer Degradation and Stability*, 89(2):189-199.
- 159.Xie, Y.; Krause, A.; Militz, H.; Mai, C. 2006: Coating performance of finishes on wood modified with a N-methylol compound. *Progress in Organic Coatings*, 57(4):291-300.
- 160.Xie, Y.; He, Y.; Irwin, P. L.; Jin, T.; Shi, X. 2011: Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against campylobacter jejuni. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(7):2325-2331.
- 161.Yildiz, S.; Gezer, E. D.; Yildiz, U. C. 2006: Mechanical and chemical behaviour of spruce wood modified by heat. *Bulding and Environment*, 41(12): 1762-1766.
- 162.Yildiz, S.; Yildiz, U. C.; Tomak, E. D. 2011: The effects of natural weathering on the properties of heat-treated alder wood. *BioResources*, 6(3):2504-2521.
- 163.Yildiz, S.; Tomak, E. D.; Yildiz, U.; Ustaomer, D. 2013: Effect of artificial weathering on the properties of heat treated wood. *Polymer Degradation and Stability*, 98(8):1419-1427.
- 164.Zhang, J.; Kamdem, D. P. 2005: FTIR characterization of copper ethanolamine-wood interaction for wood preservation. *Holzforschung*, 54(2):119-122.
- 165.Živković, V. 2004: Sjaj i mjerenje sjaja. *Drvena industrija*, 55(3):145-150.
- 166.Živković, V.; Prša, I.; Turkulin, H.; Sinković, T.; Jirouš-Rajković, V. 2008: Dimensional stability of heat treated wood floorings. *Drvena Industrija*, 59(2):69-73.
- 167.Živković, V. 2011: Activation spectra in photodegradation of wood. Doctoral thesis, University of Zagreb, Faculty of Forestry.
- 168.www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zn/spojevi.html (15.01.2013.)

ŽIVOTOPIS

Josip Miklečić rođen je 5. siječnja 1983. godine u Koprivnici. Osnovnu školu završio je u Sv. Petru Orehovcu, a maturirao na općoj gimnaziji u Križevcima 2001. godine i iste godine upisao Drvnotehnološki odsjek Šumarskog fakulteta u Zagrebu. Obranio je diplomski rad pod naslovom „Utjecaj izlaganja drva vremenskim uvjetima na kvašenje i adheziju“ 29. svibnja 2006. godine.

Od 1. siječnja 2008. godine radi na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu kao znanstveni novak-asistent. Sudjeluje u pripremi i izvođenju vježbi iz predmeta Površinska obrada drva, Tehnološki procesi površinske obrade drva i Površinska obrada proizvoda od drva. Uključen je u rad na domaćem znanstveno-istraživačkom projektu „Oplemenjivanje i modifikacija površine drva“. Svoj znanstveni i stručni rad predstavio je na više međunarodnih i domaćih savjetovanja. Do sada je sudjelovao i bio član u obrani 16 diplomskih radova. Na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu odslušao je i položio predmet Fizikalna kemija polimera.

U sklopu programa Erasmus boravio je na studijskom boravku na Odjelu za lesarstvo u Ljubljani (16. – 20. 01.2012.).

Član je Laboratorija za ispitivanje namještaja i dijelova za namještaj Šumarskog fakulteta u Zagrebu u kojem sudjeluje kao ispitivač, također je član COST akcije FP 1006 i tehničkog odbora TO 571 Hrvatskog zavoda za norme.

Popis objavljenih radova i radova s konferencija

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

1. Miklečić, Josip; Kaša, Andreja; Jirouš-Rajković, Vlatka.
Colour changes of modified oak wood in indoor environment. // *European Journal of Wood and Wood Products.* **70** (2012), 1/3; 385-387 (kratko priopćenje, znanstveni).
2. Miklečić, Josip; Španić, Nikola; Jirouš-Rajković, Vlatka.
Wood color changes by ammonia fumig. // *BioResources.* **7** (2012), 3; 3767-3778 (članak, znanstveni).
3. Miklečić, Josip; Jirouš-Rajković, Vlatka; Antonović, Alan; Španić, Nikola.
Discolouration of thermally modified wood during simulated indoor sunlight exposure. // *BioResources.* **6** (2011), 1; 434-446 (članak, znanstveni).

Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. Miklečić, Josip; Jirouš-Rajković, Vlatka.

Accelerated weathering of coated and uncoated beech wood modified with citric acid. // *Drvna industrija : znanstveno-stručni časopis za pitanja drvne tehnologije*. **62** (2011) , 4; 277-282 (prethodno priopćenje, znanstveni).

2. Jirouš-Rajković, Vlatka; Miklečić, Josip.

Usporivači gorenja drva. // *Drvna industrija : znanstveno-stručni časopis za pitanja drvne tehnologije*. **60** (2009) , 2; 111-121 (pregledni rad, znanstveni).

Ostali radovi u drugim časopisima

1. Miklečić, Josip.

Gassed to impress. // *FDM Asia*. **175** (2012) , 7; 34-37 (članak, stručni).

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

1. Miklečić, Josip; Jirouš-Rajković, Vlatka; Španić, Nikola.

Usage of stains with incorporated TiO₂ and ZnO nanoparticles in finishing of thermally modified wood // *Science for Sustainability* / Neményi Miklós ; Varga László ; Facskó Ferenc ; Lörincz Ildikó (ur.). Sopron: University of West Hungary, 2013. 93-98 (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

2. Španić, Nikola; Jambrečević, Vladimir; Klarić, Miljenko; Miklečić, Josip.

Possibilities of Bio Matrices Synthesis from Waste MDF Boards // *Science for Sustainability* / Neményi Miklós ; Varga László ; Facskó Ferenc ; Lörincz Ildikó (ur.). Sopron: University of West Hungary Press, 2013. 99-104 (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

3. Jirouš-Rajković, Vlatka; Miklečić, Josip.

New insights into improving the colour stability of thermally modified wood exposed to UV-light // *Wood is good - With knowledge and technology to a competitive forestry and wood technology sector* / Grbac, Ivica (ur.). Zagreb: Faculty of Forestry, University of Zagreb, 2012. 41-47 (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

4. Miklečić, Josip; Jirouš-Rajković, Vlatka; Pervan, Stjepan; Grujić, Siniša.

Oils usage in finishing of thermally modified wood in outdoor applications // *Wood is good - Transfer of knowledge in practice as a way out of the crisis* / Despot, Radovan (ur.). Zagreb: University of Zagreb, Faculty of Forestry, 2010. 89-96 (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

5. Miklečić, Josip; Jirouš-Rajković, Vlatka.

New materials in wood finishing // *Wood is good – New materials, quality and design of products* / Grbac, Ivica (ur.). Zagreb: University of Zagreb, Faculty of Forestry, 2009. 137-142 (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

6. Miklečić, Josip; Jirouš-Rajković, Vlatka; Čmarec, Siniša.

Photoresistance of heat treated wood in interior use // *Wood is good – Properties, technology, valorisation, application* / Grbac, Ivica (ur.). Zagreb: University of Zagreb, Faculty of Forestry, 2008. 137-143 (poster, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Sažeci u zbornicima skupova

1. Živković, Vjekoslav; Miklečić, Josip.

Surface properties of Croatian heat treated wood floorings // *Basics for chemistry of wood surface modification* / Wieland, Stefanie ; Schnabel, Thomas (ur.). Salzburg: Salzburg University of Applied Sciences, 2012. 25-26 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

2. Miklečić, Josip; Jirouš-Rajković, Vlatka; Kaša Andreja.

Discolouration of coated modified oak wood during simulated indoor sunlight exposure // *Innovations in wood industry and engineering design*. Sofija: Faculty of Forest Industry, 2011. 18-18 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

3. Pervan, Stjepan; Jirouš-Rajković, Vlatka; Miklečić, Josip; Prekrat, Silvana.

Use of oils in finishing of thermally modified wood for outdoor applications. // *Mechano-Chemical transformations of wood during Thermo-Hydro-Mechanical processing* / Navi, Parviz (ur.). Biel, 2011. 25-26 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).